

**PLANTEAMIENTO DE UN MODELO MATEMÁTICO PARA EL ANÁLISIS DEL
PROCESO DE PERVAPORACIÓN UTILIZADO EN LA CONCENTRACIÓN DE
ALCOHOL CARBURANTE**

MARTÍN ALONSO GÓMEZ OSORIO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2011

**PLANTEAMIENTO DE UN MODELO MATEMÁTICO PARA EL ANÁLISIS DEL
PROCESO DE PERVAPORACIÓN UTILIZADO EN LA CONCENTRACIÓN DE
ALCOHOL CARBURANTE**

MARTÍN ALONSO GÓMEZ OSORIO

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

**Director:
CARLOS JESÚS MUVDI NOVA
Ing. Químico, M.sc., Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2011

AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Industrial de Santander** por ofrecerme la oportunidad de empezar a formarme como profesional y persona.

A la **Escuela de Ingeniería Química** por todo el conocimiento transmitido por medio de cada uno de sus profesores.

Al **Dr. Carlos Jesús Muvdi Nova** por su confianza, apoyo y exigencia en la elaboración de este trabajo, además de cada una de sus enseñanzas.

A **Andrea Pallares** y **Viviana Fuciños** por toda su valiosa colaboración.

A mi **Familia** que siempre me ha apoyado en cada una de mis decisiones, y ha hecho que todo sea posible.

A mis **amigos** que compartieron cada una de mis alegrías y tristezas, logros y frustraciones en estos años.

A cada uno de **mis compañeros** por estar conmigo en estos años de pregrado, compartiendo buenos momentos, momentos difíciles y especialmente por despertar en mí deseos de hacer las cosas siempre mejor.

“Háganlo todo para la gloria de Dios” 1 Cor 10,31

Para mis Padres Martin y Luz Benia quienes siempre me han mostrado el camino

del bien y sus enseñanzas son invaluableles.

A mi abuela Edelmira y mi hermano Iván ya que sin su apoyo diario no lograría mis

metas.

A todos mis familiares y amigos que siempre me han acompañado y apoyado.

Martin Alonso Gómez Osorio

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	14
1. MARCO TEÓRICO.....	16
1.1 GENERALIDADES.....	16
1.2 BALANCE DE MASA.....	19
1.3 MODELO DE ADSORCIÓN-DILUCIÓN	19
1.3.1 Transporte de masa en la Capa Límite.....	19
1.3.2 Transporte de masa en la membrana	20
1.4 ESTRATEGIA DE CÁLCULO PROPUESTA.....	23
2. VALIDACIÓN	25
2.1 CASO DE ESTUDIO I	25
2.2 CASO DE ESTUDIO II	26
2.3 CASO DE ESTUDIO III	27
2.4 CASO DE ESTUDIO IV.....	28
3. ANÁLISIS DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN.....	29
3.1 ANÁLISIS SOBRE LA VARIABLE “FLUX TOTAL DE PERMEADO”	29
3.2 ANÁLISIS SOBRE LA VARIABLE “FRACCIÓN MÁSCICA DE ETANOL EN EL PERMEADO”	32
4. DISEÑO CONCEPTUAL DEL MÓDULO MEMBRANARIO.....	35
CONCLUSIONES.....	39
RECOMENDACIONES.....	40
BIBLIOGRAFÍA	41

LISTADO DE VARIABLES

C = Coeficiente Transferencia global (mol/s * m²)

X, Y = Fracción molar (Adimensional)

K = Coeficiente Transferencia de masa (m/s)

$D_{wc,i,j}$ = Difusividad de Wilke Chang, difusividad de i en j . (m/s)

Sh = Número adimensional de Sherwood (Adimensional)

D_h = Diámetro Hidráulico del arreglo (m)

Re = Número adimensional de Reynolds (Adimensional)

Sc = Número adimensional de Schmit (Adimensional)

N = Flux molar (mol/s * m²)

n = Número de moles (mol)

D = Difusividad de los componentes en la Membrana (m/s)

q = Carga de la membrana (mol/Kg Zeolita) P = Presión (Pa)

p = Presión Parcial (Pa)

K_a = Coeficiente de Adsorción (1/Pa)

H = Energía de activación (J)

R = Constante de los gases (J/ mol * K)

T = Temperatura de la alimentación (°C)

Q = Caudal de alimentación (Kg/h)

G_k = Parámetro presente en el método NRTL (Adimensional)

x_k = Parámetro presente en el método NRTL (Adimensional)

Subíndice

o = Condiciones de referencia

$A = \text{Adsorción}$

$D = \text{Difusividad}$

$L = \text{Capa Límite}$

$f = \text{Alimentación}$

$1 = \text{Interfase Líquido – Membrana}$

$w = \text{Agua}$

$E = \text{Etanol}$

$M = \text{Membrana}$

$i, j = \text{Cualquiera de los componentes de la mezcla (agua o etanol)}$

$s = \text{condición de saturación}$

$p = \text{Permeado}$

$sat = \text{Máxima carga de la membrana.}$

Letras Griegas

$\mu = \text{Viscosidad (centipoise)}$

$\rho = \text{Densidad molar (mol/m}^3\text{)}$

$\gamma = \text{coeficiente de actividad de una mezcla real (Adimensional)}$

$\theta = \text{Fracción de superficie ocupada (Adimensional)}$

$\tau_k = \text{Parámetro presente en el método NRTL (Adimensional)}$

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de Proceso de Pervaporación (Fuente: Autor)	16
Figura 2. Representación de algunos perfiles de variables en el proceso de separación (Fuente: Autor).	18
Figura 3. Diagrama de flujo planteado para la solución del modelo matemático propuesto en el presente estudio (Fuente: Autor).	24
Figura 4. Flux másico de agua Vs Fracción másica de agua en la alimentación, para temperaturas de 30°C, 50°C y 70°C (presión de vacío 1-3 mbar) (velocidad de alimentación 4.42 m/s) (Fuente: Autor).	26
Figura 5. Flux total vs porcentaje en peso de Etanol en la alimentación a 75°C (presión de vacío 0,133 mbar) (velocidad de alimentación 1,4 -1,7 m/s) (Fuente: Autor).	27
Figura 6. Flux total Vs porcentaje de etanol en la alimentación a 50°C (presión de vacío 1,33 mbar) (velocidad de alimentación 0,125 m/s) (Fuente: Autor).	27
Figura 7. Flux total Vs porcentaje de agua en la alimentación a 75°C (presión de vacío 1,33 mbar) (velocidad de alimentación 0,125 m/s) (Fuente: Autor).	28
Figura 8. Diagrama de Pareto para Flux total a través de la membrana para a) soluciones diluidas y b) soluciones concentradas (Fuente: Autor).	30
Figura 9. Influencia de la temperatura sobre el flux total para a) soluciones diluidas y b) soluciones concentradas (Fuente: Autor).	30
Figura 10. Influencia del espesor sobre el flux total para a) soluciones diluidas y b) soluciones concentradas (Fuente: Autor).	31
Figura 11. Influencia de la concentración de etanol en la alimentación sobre el flux total soluciones concentradas (Fuente: Autor).	32
Figura 12. Diagrama de Pareto para concentración de etanol en el permeado para a) soluciones diluida y b) soluciones concentradas (Fuente: Autor).	33
Figura 13. Influencia de la temperatura sobre la concentración de etanol para a) soluciones diluidas y b) soluciones concentrada (Fuente: Autor).	33
Figura 14. Influencia de la concentración de etanol en la alimentación sobre la concentración de etanol para a) soluciones diluidas y b) soluciones concentradas (Fuente: Autor).	34
Figura 15. a) Vista frontal de la membrana, Membralax Pall Corporation® Ref. EP1960 (Fuente: Autor). b) Modulo Membranario Ref M-19P1960 de la empresa PALL CORPORATION ® (Fuente: Página web Membralax Pall Corporation)	36
Figura 16. Arreglo en serie de los módulos membranarios (Fuente: Autor).	38

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones de experimentación utilizadas en cada una de los casos.	25
Tabla 2. Intervalos de las variables utilizadas en el diseño de experimento.	28
Tabla 3. Condiciones de operación favorables para el proceso.	36
Tabla 4. Resultados obtenidos del modelo matemático	37

RESUMEN

Título: PLANTEAMIENTO DE UN MODELO MATEMÁTICO PARA EL ANÁLISIS DEL PROCESO DE PERVAPORACIÓN UTILIZADO EN LA CONCENTRACIÓN DE ALCOHOL CARBURANTE¹.

Autor: Martín Alonso Gómez Osorio².

Palabras claves: pervaporación, validación, modelo matemático, transferencia de masa, membranas, etanol, agua, zeolita.

Descripción:

El aumento del consumo mundial de combustibles sumado a la disminución de los recursos energéticos no renovables, ha generado la necesidad de buscar fuentes alternativas de energía. Una de las soluciones planteada es la producción de etanol por vía fermentativa a partir de cultivos agrícolas como el maíz, la caña de azúcar y remolacha. Uno de los principales problemas en la producción de etanol a partir de fuentes renovables es el proceso de deshidratación. El agua y el etanol generan un punto azeotrópico alrededor de 95% p/p de etanol, generando la necesidad de aplicar métodos energéticamente costosos para poder separarlos; la tecnología membranaria se presenta como una alternativa energéticamente menos costosa, simple y de menor impacto ambiental. Este trabajo propone un modelo matemático para la transferencia de masa en el proceso membranario de "pervaporación". Para la validación del modelo propuesto se recurrió a datos suministrados por diferentes fuentes bibliográficas. La comparación con los datos experimentales dio resultados satisfactorios para el intervalo de operación entre 30-75 °C de temperatura, 0.133-2 mbar de presión de vacío, 10-35 μm de espesor y 1200-5400 en el Reynolds. Posteriormente se realizó un diseño experimental (2⁵ mas estrella) con la ayuda de la herramienta STATGRAPHICS Centurion XV.II. Con los resultados obtenidos de este diseño experimental se encontró (en el intervalo de validación del modelo) que la temperatura y el espesor de la membrana son las variables de operación que mayor influencia tienen sobre este proceso de separación. Este estudio igualmente permitió establecer las mejores condiciones de operación necesarias para el diseño preliminar de un modulo para deshidratar 5 m³ de solución concentrada de etanol-agua a 95% p/p de etanol.

¹ Tesis de grado.

² Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.
Director: Carlos Jesús Muvdi Nova.

ABSTRACT

Title: DEVELOPING OF A MATHEMATICAL MODEL FOR THE ANALYSIS OF THE PERVAPORATION USED IN THE CONCENTRATION OF ALCOHOL FUEL¹.

Author: Martín Alonso Gómez Osorio².

Keywords: pervaporation, validation, mathematical model, mass transfer, membranes, ethanol, water, zeolite.

Description:

The increase of the world consumption of fuels added to the decrease of the nonrenewable energy resources has generated a new demand of alternative energy sources. One of the solutions presented is the production of ethanol by fermentative methods from agricultural cultivations such as corn, sugar cane and beets. One of the main problems with renewable sources such as ethanol production is the process of dehydration. The water and the ethanol generate a point azeotrope around 95% w/w of ethanol, generating the need to apply costly energy methods to be able to separate them; the membrane technology is presented as an alternative which is less costly, simple and of smaller environmental impact. This work proposes a mathematical model for the transfer of mass in the process membrane of "pervaporation". For the validation of the model proposed, this study resorted to data supplied by different bibliographical sources. The comparison with the experimental data gave satisfactory results for the rank of operation among {30-75° C} of temperature, 0.133-2 mbar of Vacuum pressure, 10-35 μm in thickness and 1200-5400 in the Reynolds. Subsequently an experimental design was carried out (2^{5} but star) with the aid of the tool STATGRAPHICS Centurion XV.II. The results obtained of this experimental design were (in the rank of validation of the model) that the temperature and the thickness of the membrane are the variables of operation that have greater influence on this separation process. This study likewise permitted to establish the better conditions of necessary operation for the preliminary design of a module to dehydrate 5 m³ of solution concentrated of ethanol-water to 95% p/p of ethanol

¹ Thesis

² Chemical Engineering department
Advisor: Carlos Jesús Muvdi Nova.

INTRODUCCIÓN

El aumento del consumo mundial de combustibles alrededor del mundo sumado a la posibilidad de un agotamiento de los recursos no renovables, principal fuente energética está generando la necesidad de buscar fuentes alternativas (renovables) para la producción de estos. Entre estas alternativas se encuentra el etanol; actualmente se están implementando mezclas de gasolina y etanol para aumentar la cantidad de material oxigenante y mejorar la combustión.

En general el etanol carburante se obtiene a partir de cultivos agrícolas ricos en azúcares por vía fermentativa como lo son el maíz, la remolacha y la caña de azúcar; aunque la tendencia gira en torno a la búsqueda de otras fuentes de carbohidratos que no induzcan problemas de orden ético (utilización en otros fines de productos destinados al consumo humano) ⁽²²⁾.

Sin importar el origen de la materia prima, el etanol obtenido por vía fermentativa debe ser purificado, concentrado y deshidratado. Según la resolución N° 0447 del 2003 del MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL Y EL MINISTERIO DE MINAS Y ENERGIA, el porcentaje mínimo de alcohol presente en el etanol anhídrido debe ser de 99,5% p/p de etanol. Las mezclas de etanol-agua presentan problemas en la etapa de deshidratación por la presencia de un punto azeotrópico ⁽²⁰⁾; esto ocasiona la necesidad de aplicar métodos no convencionales de separación los cuales resultan muy costosos energéticamente; debido a esto se están buscando métodos alternativos. La tecnología con membranas se perfila como una posible solución debido a sus bajos costos de operación y consumo de energía ⁽²⁾.

Este trabajo busca modelar matemáticamente el proceso de concentración de etanol a partir de mezclas ideales de agua-etanol, por medio de un proceso de separación con membranas conocido como “pervaporación”. Para desarrollar este

modelo se utilizó el software matemático MATLAB 7.1 y se validó con datos experimentales obtenidos por diferentes autores.

El desarrollo del modelo permitió realizar el análisis de la influencia de las variables presentes en el proceso, esto con el objetivo de definir las mejores condiciones de operación de esta operación unitaria.

Finalmente se pudo realizar un diseño preliminar básico de un sistema de deshidratación de etanol para obtener alcohol (concentración de alcohol >99,5%) que pueda ser mezclado con gasolina en las proporciones indicadas por la reglamentación nacional.

Este trabajo hace parte de un proyecto de colaboración Universidad Industrial de Santander-Instituto Tecnológico de Veracruz – Instituto Tecnológico de Tepic (México); cuyo objetivo es el estudio del proceso de producción de etanol anhidro a partir de yuca amarga integrando tecnologías con membranas.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 GENERALIDADES

Las membranas actúan como barreras físicas semipermeables las cuales permiten controlar el paso de moléculas entre dos fases (Líquido-Líquido, Gas-Gas, Líquido-Gas) ⁽²⁾. La pervaporación es un proceso de separación con membranas que permite separar mezclas de líquidos con cercanos puntos de ebullición las cuales son difíciles de separar por medio de operaciones clásicas de separación, como destilación y extracción líquida ⁽²⁰⁾. En este proceso de separación uno de los componentes de la mezcla líquida se difunde a través de la membrana selectiva, se evapora a baja presión en el lado de la corriente de salida (permeado), y se elimina o recupera mediante una bomba de vacío o un condensador ⁽⁸⁾.

El término pervaporación proviene de la contracción de las palabras permeación y evaporación ⁽²⁾; permeación a través de la membrana y evaporación de la mezcla como se muestra en la Figura 1.

La fuerza impulsora del proceso de separación es el gradiente de potencial químico entre ambos lados de la membrana. Este puede instaurarse con ayuda de una bomba de vacío o con la utilización de un gas inerte (ej. aire) del lado del permeado; el objetivo es mantener la presión parcial más baja que la presión de vapor de la alimentación ⁽²²⁾. Las membranas utilizadas en este proceso pueden ser cerámicas o poliméricas.

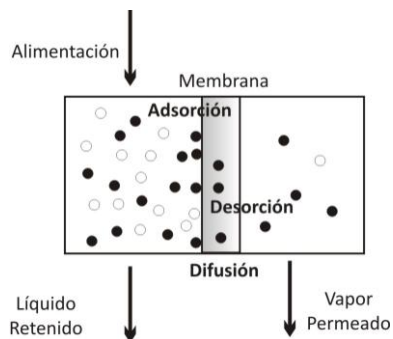


Figura 1. Diagrama de Proceso de Pervaporación (Fuente: Autor)

Las membranas utilizadas en el proceso están compuestas por dos capas, la capa selectiva que se encuentra en contacto con el líquido (es en sí la membrana de separación) y el soporte poroso (confiere resistencia mecánica a la membrana) que está en contacto con el vapor del permeado. El cambio de fase ocurre en la interfase membrana/soporte poroso, y el calor de vaporización es suministrado por el calor sensible del líquido conducido a través de la capa densa ⁽⁸⁾.

En el proceso de pervaporación (a escala laboratorio o industrial) se pueden utilizar membranas cerámicas ⁽²²⁾. Estas membranas tienen algunas ventajas respecto a las membranas poliméricas, entre estas encontramos ⁽²⁾:

- Las membranas cerámicas no presentan hinchamiento en contacto con soluciones (polares o no polares).
- Tienen una distribución más uniforme de tamaño de poro (en comparación a las poliméricas) lo que permite ser utilizadas como tamices moleculares.
- Buena resistencia térmica, física y química que las membranas de origen orgánico.

Dentro de las membranas cerámicas disponibles en el mercado encontramos las basadas en diferentes clases de zeolitas, entre las más destacadas podemos encontrar las Zeolita NaA (Smart), Silicalite y ZSM-5 (Sulzer) ⁽²⁰⁾. Las membranas de Zeolita NaA son de naturaleza hidrofílica ⁽¹⁸⁾ y permiten una buena recuperación de agua. Es importante recordar que para este trabajo el objetivo es retirar agua de la solución concentrada en etanol.

El modelo que mejor describe el proceso de separación por pervaporación es el de **Adsorción- Dilución** o **Solución- Difusión** ^(4,16). Dicho modelo plantea la presencia de 3 zonas diferentes que ofrecerán una resistencia a la transferencia de masa y energía ^(15,17). Estas 3 zonas son la capa límite, del lado de la alimentación, la membrana (capa densa selectiva) y el soporte de la membrana. Existe una cuarta zona del lado del permeado (capa límite del permeado) pero esta resistencia puede obviarse cuando se trabaja en vacío.

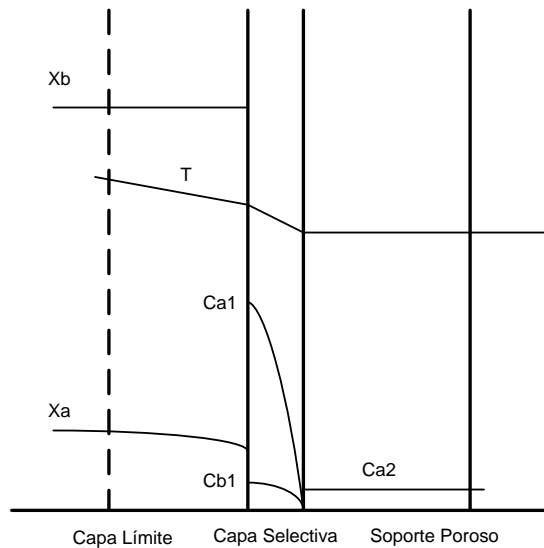


Figura 2. Representación de algunos perfiles de variables en el proceso de separación (Fuente: Autor).

Durante un proceso de pervaporación en estado estacionario se presentan una serie de gradientes de concentración, presiones parciales y temperatura entre cada una de las zonas anteriormente mencionadas (ver Figura 2).

Para el modelo matemático se tuvieron en cuenta las siguientes consideraciones.

- Transferencia de masa en estado estacionario.
- El transporte de masa a través de la membrana es del tipo difusión superficial y está regido en su mayor parte por las características de la membrana utilizada en el proceso.
- En las membranas de zeolita se presenta una adsorción molecular regida por el principio de Langmuir. Se supone una energía de activación es igual en todos los sitios activos de la zeolita, una cantidad limitada de lugares activos y la no competencia de las moléculas por los sitios activos ⁽⁸⁾.
- La resistencia del soporte poroso no es significativa para el proceso de pervaporación ^(4,16). Estudios han encontrado que la contribución a la resistencia por parte del soporte membranario no supera el 1,4 % de la resistencia total ⁽⁴⁾.

- Se trabajará con membranas hidrofílicas, favoreciendo así el flujo de agua a través de la membrana ⁽⁴⁾.

1.2 BALANCE DE MASA

En el proceso de pervaporación el balance de masa para cada uno de los componentes esta dado por, la siguiente ecuación.

$$\frac{dn_i}{dt} = N_i * A \quad [1]$$

1.3 MODELO DE ADSORCIÓN-DILUCIÓN

Este modelo plantea la existencia de 3 coeficientes de transporte diferentes que relacionan las presiones parciales de los componentes con el transporte de masa. La transferencia de masa en el soporte poroso se desprecia.

A continuación se presenta el cálculo de los coeficientes para la capa límite y la membrana.

1.3.1 Transporte de masa en la Capa Límite

El flujo molar por unidad de área es ocasionado por el gradiente de fracción molar existente entre el seno de fluido de alimentación y la superficie membranaria (ver Figura 2 pag.19) Este flux se describe por la siguiente ecuación.

$$N_i = C_{L,i} * (X_{i,f} - X_{i,1}) \quad [2]$$

El coeficiente de la capa límite para la especie i ($C_{L,i}$) está definido por la ecuación 3:

$$C_{L,i} = \rho * K_{L,i} \quad [3]$$

Para el cálculo del coeficiente de cada especie se utilizó la ecuación 4.

$$K_{L,i} = \frac{Dwc_{i,f} * Sh}{Dh} \quad [4]$$

La difusividad de la sustancia i en la sustancia j fue calculada por la ecuación de Wilke-Chang ⁽¹⁾ (esta ecuación solo puede ser utilizada para valores bajos de soluto, para efectos de cálculo se trabajó difusividad de etanol en agua hasta el 50% en etanol molar y difusividad agua en etanol de 50% a 100% etanol molar).

El número de Sherwood fue calculado por la relación semiempírica proporcionada por S. X. Liu et al. ⁽⁶⁾ donde se relacionan los números de Reynolds (Re) y Schmidt (Sc) (ecuación 5). Este número Sh permite tener en cuenta los efectos de polarización por concentración que se puede presentar en un proceso de pervaporación.

$$Sh = 0,026 * Re^{0,8} * Sc^{0,33} \quad [5]$$

El número de Reynolds y el Número de Schmidt están definidos como:

$$Re = \frac{D_h * Vel * \rho}{\mu} \quad Sc = \frac{\mu}{\rho * D_{w,c,i,f}} \quad [6]$$

1.3.2 Transporte de masa en la membrana

El transporte a través de la membrana se presenta gracias al gradiente de potencial químico ($\nabla\mu_i$) de cada uno de los componentes a cada lado de la membrana según la ecuación 7.

$$N_i = C_{M,i} * \nabla\mu_i \quad [7]$$

La ecuación 7 se puede reescribir de manera a relacionar el flux molar con el gradiente de carga q como se presenta en la ecuación 8 ^(13,18).

$$N_i = \rho_z D_i * \nabla q_i \quad [8]$$

El comportamiento adsorbente de la membrana depende de las características propias de esta y está regido por la isoterma de Langmuir por la siguiente ecuación (8).

$$\theta_i = \frac{K a_i * p_i}{1 + K a_i * p_i} \quad [9]$$

Según los principios de Langmuir la constante Ka_i presenta un comportamiento exponencial con respecto a la temperatura descrito por la siguiente ecuación.

$$Ka_i(T) = Ka_{o,i} * e^{-\frac{H_{i,A}}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o})} \quad [10]$$

Los parámetros $K_{o,i}$ y $H_{i,A}$ son la constante de adsorción a temperatura T_o y energía de activación del componente i respectivamente. Estos valores son calculados a partir de datos experimentales por medio de un método de ajuste a una temperatura de referencia T_o , estos valores fueron tomados de la Tesis doctoral de Marc Pera-Titus. ⁽¹²⁾

$$Ka_W(T) = Ka_{o,W} * e^{-\frac{H_{W,A}}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o})} \quad [11]$$

$$Ka_E(T) = Ka_{o,E} * e^{-\frac{H_{E,A}}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o})} \quad [12]$$

$$Ka_{o,W} = 0,11 \left(\frac{1}{Pa}\right), Ka_{o,E} = 1.17e - 2 \left(\frac{1}{Pa}\right), H_{W,A} = 43 J, H_{E,A} = 37 J T_o = 333,1 K.$$

Luego de calcular la fracción de espacios ocupados sobre la superficie de la membrana es necesario conocer los valores máximos de carga de la membrana (equivalente a $\theta_i = 1$). La ecuación 13 define la carga de la membrana.

$$q_i = \theta_i * q_{i,Sat} \quad [13]$$

Según lo discutido por Mallada y Menéndez, ⁽⁷⁾ la cantidad adsorbida por la membrana depende de la presión parcial de los componentes de la mezcla. De acuerdo a esto, la ecuación de transferencia de masa a través de la membrana (ecuación 8) puede ser representada de la siguiente manera ⁽¹³⁾:

$$N_i = \frac{\rho_z * D_i * q_i}{p_i} * \nabla p_i \quad [14]$$

Específicamente el parámetro D_i de la anterior ecuación presenta un comportamiento dependiente de la temperatura que puede ser descrito por la ecuación de Arrhenius ^(13,18) (ver ecuación 15)

$$D_{i(T)} = D_{o,i} * e^{-\frac{H_{i,D}}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o})} \quad [15]$$

Los parámetros de la ecuación de difusividad son calculados experimentalmente ajustando los valores al modelo matemático que se desee implementar. Para el caso del presente estudio las difusividades del etanol y del agua se representan según las ecuaciones 16 y 17 ⁽¹²⁾.

$$D_W(T) = D_{o,W} * e^{-\frac{H_{W,D}}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o})} \quad [16]$$

$$D_E(T) = D_{o,E} * e^{-\frac{H_{E,D}}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o})} \quad [17]$$

$$D_{o,W} = 2,97e-11 \left(\frac{m}{s}\right), D_{o,E} = 1.17e-12 \left(\frac{m}{s}\right), H_{W,D} = 35 J, H_{E,D} = 23 J, T_o = 333,1 K.$$

Para el cálculo de las presiones parciales para la interfase líquido- membrana se trabaja con la ley de Raoult modificada ⁽¹⁹⁾ la cual describe a la presión parcial como:

$$p_{i,1} = P_{S,i} * X_{i,1} * \gamma_i \quad [18]$$

Las presiones de saturación para el agua y el etanol se calculan por medio de la ecuación de Antoine (ecuación 19) a la temperatura de la alimentación ⁽¹⁹⁾:

$$\ln(P_{S,i}) = A_i - \frac{B_i}{T+C_i} \quad [19]$$

Para $P_{S,i}$ en KPa y T en °C $A=16.262$, $B=3799.89$, $C=226.45$ para el agua y $A=16.6758$, $B=3674.49$, $C=226.45$ respecto al etanol.

En la zona del permeado la presión parcial se calculó suponiendo un gas ideal, y teniendo en cuenta que la presión total del sistema (permeado) es la presión de vacío. Se halla la presión del componente i en el permeado así:

$$p_{i,p} = P_p * Y_i \quad [20]$$

El coeficiente de actividad (requerido en la ecuación 18), tanto para el etanol como para el agua, se cálculo utilizando el método NRTL. ⁽¹⁹⁾ (ecuación 21)

$$\ln\gamma_i = x_k^2 \left[\tau_{k,i} \left(\frac{G_{k,i}}{x_{i,1} + x_k G_{k,i}} \right)^2 + \frac{\tau_{k,i} G_{k,i}}{(x_k + x_k G_{k,i})^2} \right] \quad [21]$$

1.4 ESTRATEGIA DE CÁLCULO PROPUESTA

El modelo matemático se planteó utilizando diferencias finitas para describir el transporte de masa a lo largo de membrana. Este planteamiento consiste en dividir la membrana en un número determinado de partes iguales de forma a poder determinar el transporte a través de cada una de estas secciones de membrana. Para la solución del modelo se siguió el diagrama de flujo mostrado en la Figura 3; con MATLAB 7.1 como herramienta computacional.

El modelo propuesto en este trabajo necesita como variables de entrada la presión de vacío en el permeado (Pp), la concentración másica de etanol en la alimentación (p/p% E), la temperatura de la alimentación (T), el diámetro hidráulico (Dh) y la el caudal de alimentación (Q).

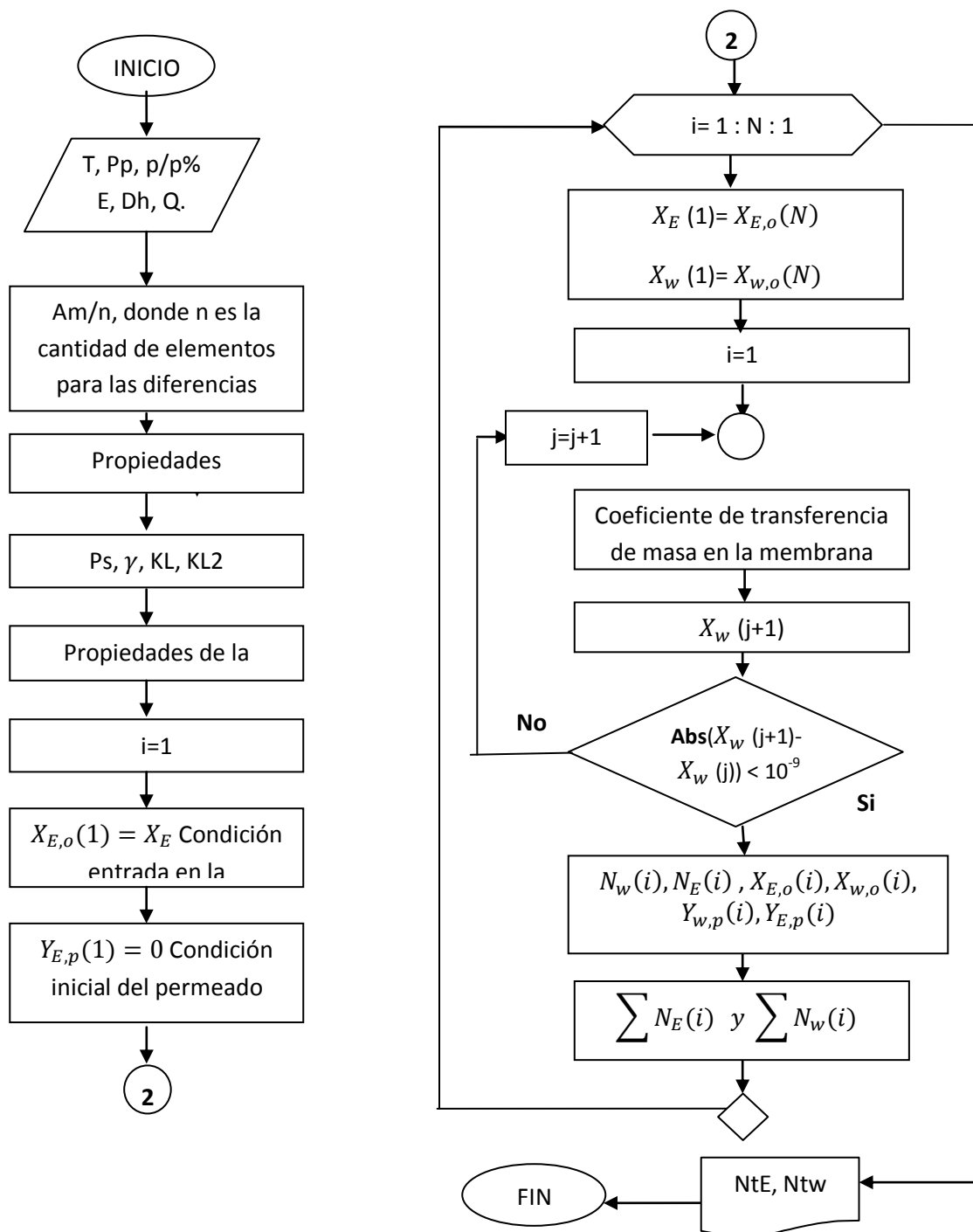


Figura 3. Diagrama de flujo planteado para la solución del modelo matemático propuesto en el presente estudio (Fuente: Autor).

A partir de estas variables el modelo puede calcular las concentraciones finales de etanol y agua en el flujo de alimentación ($X_{E,o}, X_{W,o}$) y en el permeado

($Y_{w,p}$, $Y_{E,p}$) además los flux totales a través de la membrana para cada uno de los componentes de la solución (N_w , N_E).

2. VALIDACIÓN

La validación del modelo planteado en este estudio se realizó con 4 casos diferentes de procesos de pervaporación con membranas de zeolita NaA para la separación de mezclas agua-etanol referencias en la literatura ^(13,10,5,9). La Tabla 1 resume las condiciones de operación y especificaciones propias de cada caso de estudio. Todos los trabajos utilizaron la misma membrana a diferentes concentraciones de alimentación.

Tabla 1. Condiciones de experimentación utilizadas en cada una de los casos.

Caso Estudio	Temperatura	Presión Vacío	Espesor	Diámetro	Velocidad
Caso 1	30,50,70 °C	1-3 mbar	35 µm	12,5-7,5 mm	4,42 m/s
Caso 2	75°C	0,133 mbar	20 µm	10 mm	1,4-1,7 m/s
Caso 3	50°C	1,33 mbar	10-15 µm	9-12 mm	0,125 m/s
Caso 4	75°C	1,33 mbar	20 µm	10 mm	0,125 m/s

2.1 CASO DE ESTUDIO I

La Figura 4 presenta los resultados obtenidos por el modelo matemático y los obtenidos experimentalmente por Marc Pera-Titus et al. ⁽¹³⁾ a 3 temperaturas diferentes, a distintas concentraciones en etanol.

De esta figura se observa una tendencia similar en el comportamiento del flux de agua para los distintos valores de fracción másica; siendo más adecuado a una temperatura de 70°C.

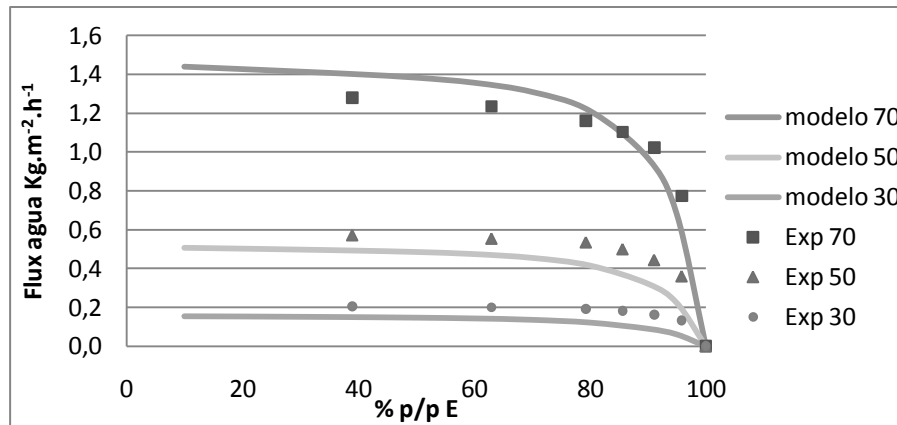


Figura 4. Flux másico de agua Vs Fracción másica de agua en la alimentación, para temperaturas de 30°C, 50°C y 70°C (presión de vacío 1-3 mbar) (velocidad de alimentación 4.42 m/s) (Fuente: Autor).

No se puede discutir por el momento la diferencia de los valores obtenidos por el modelo y los valores experimentales ya que no se cuenta con información relacionada a la desviación de los datos experimentales (no suministrada en el artículo). Es necesario mencionar que los autores reportan que el valor de la presión de vacío no se mantuvo constante en todas las pruebas sino que estuvo en un intervalo de operación lo cual pudo ocasionar igualmente desviaciones en el valor final.

2.2 CASO DE ESTUDIO II

En la Figura 5 se observa los datos experimentales presentados por Ken-ichi Okamoto et al. ⁽¹⁰⁾ y los obtenidos por el modelo matemático. En este caso de estudio el autor realizó mediciones solamente para temperatura de 75 °C y fracciones másicas mayores de 0,5 de etanol.

De la Figura 5 se observa como el modelo propuesto describe convenientemente el comportamiento presentado por las pruebas experimentales; en especial para valores de fracción másica de etanol superiores a 0,7. El artículo no presenta información sobre la desviación de los datos experimentales impidiendo realizar una discusión válida sobre el distanciamiento (hipotético) presente a fracciones másicas de etanol en la alimentación superior al 0,7.

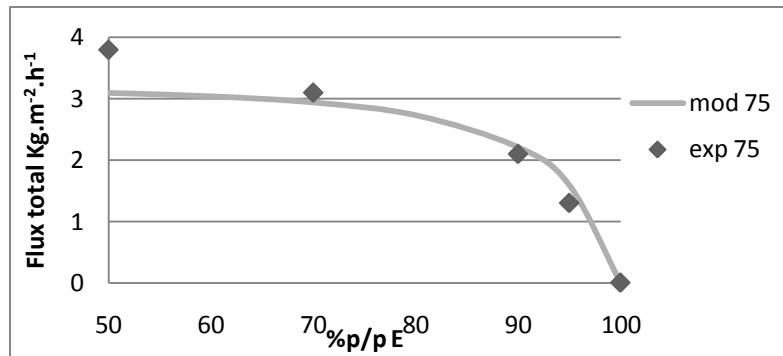


Figura 5. Flux total vs porcentaje en peso de Etanol en la alimentación a 75°C (presión de vacío 0,133 mbar) (velocidad de alimentación 1,4 -1,7 m/s) (Fuente: Autor).

2.3 CASO DE ESTUDIO III

En la Figura 6 se presentan los resultados experimentales obtenidos por Kondo et al ⁽⁵⁾ para diferentes concentraciones de etanol y a la temperatura de alimentación de 50°C.

En esta figura se puede evidenciar la capacidad del modelo propuesto a determinar valores de flux de permeado a las condiciones de operación propuestas por Kondo et al. ⁽⁵⁾. Lastimosamente no se cuenta con información relacionada a la desviación de los resultados experimentales publicados; impidiendo valorar convenientemente las desviaciones existentes entre las dos curvas.

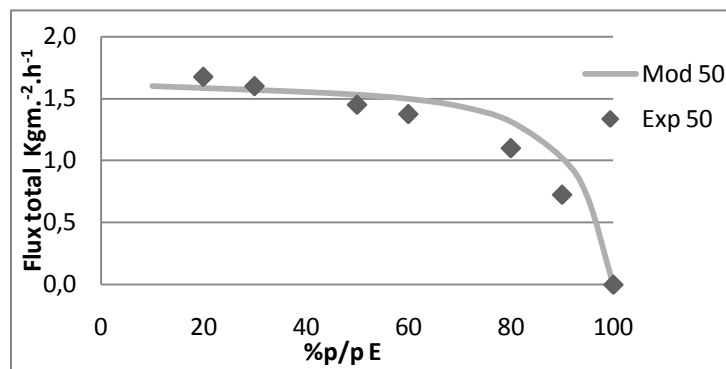


Figura 6. Flux total Vs porcentaje de etanol en la alimentación a 50°C (presión de vacío 1,33 mbar) (velocidad de alimentación 0,125 m/s) (Fuente: Autor).

2.4 CASO DE ESTUDIO IV

En la Figura 7 se presenta la comparación de los datos generados por el modelo y los experimentales encontrados por Moringami et al.⁽⁹⁾ a una temperatura de 75°C para el desarrollo de una planta piloto para la deshidratación de mezclas de etanol. El autor presenta solo dos puntos a concentraciones bajas de agua, observamos una buena concordancia de los resultados experimentales y los calculados.

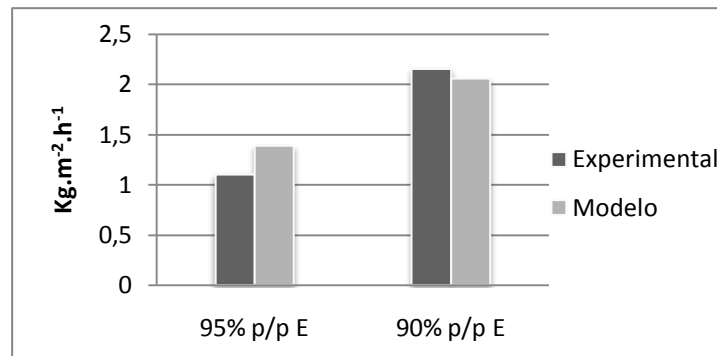


Figura 7. Flux total Vs porcentaje de agua en la alimentación a 75°C (presión de vacío 1,33 mbar) (velocidad de alimentación 0,125 m/s) (Fuente: Autor).

De la anterior figura se puede observar nuevamente la proximidad de los datos obtenidos con el modelo propuesto en el presente estudio.

De lo analizado anteriormente se puede concluir que globalmente el modelo planteado en el presente estudio permite predecir convenientemente fluxes y concentraciones a través de la membrana; siempre y cuando se encuentre dentro de los intervalos de operación resumidos en la Tabla 2.

Tabla 2. Intervalos de las variables utilizadas en el diseño de experimento.

Temperatura	Presión de Vacío	Reynolds	Espesor
30-75 °C	0,133-2 mbar	1200-54000	10- 35 μm

3. ANÁLISIS DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN

Se desea analizar la influencia que tienen las variables de operación utilizadas en el modelo matemático sobre las variables de proceso, flux total a través de la membrana y fracción másica de etanol en el permeado. Las variables de operación a analizar son la temperatura de alimentación, la presión de vacío, el espesor de la membrana y el número de Reynolds en la alimentación. Se establecieron los niveles para cada una de las variables según el intervalo de validación del modelo.

Igualmente se analizó la influencia de la concentración de etanol en la transferencia entre 5% y 99% p/p de etanol. Se decidió dividir el intervalo de estudio en dos, de 5% a 70% p/p y de 70% a 99% p/p de etanol, ya que se observa un comportamiento diferente en soluciones diluidas y concentradas. A concentraciones de etanol bajas se presentan fluxes grandes y a concentraciones altas de etanol fluxes pequeños (ver Figura 4 y 6). La concentración de 70% p/p de etanol se toma como intermedia teniendo en cuenta el análisis hecho por D. Shah et al. ⁽¹⁸⁾.

Con los límites de validación, se realizó el análisis de la influencia de las condiciones de operación planteando un diseño de experimentos por medio del programa estadístico STATGRAPHICS Centurion XV.II. El diseño de experimentos es del tipo superficie de respuesta 2^{45} + estrella. Este consiste en dos niveles de prueba con cinco variables.

3.1 ANÁLISIS SOBRE LA VARIABLE “FLUX TOTAL DE PERMEADO”

En la Figura 8 se presentan los gráficos de Pareto resultantes del diseño de experimentos para el flux total a través de la membrana realizado para soluciones de alimentación diluidas y concentradas.

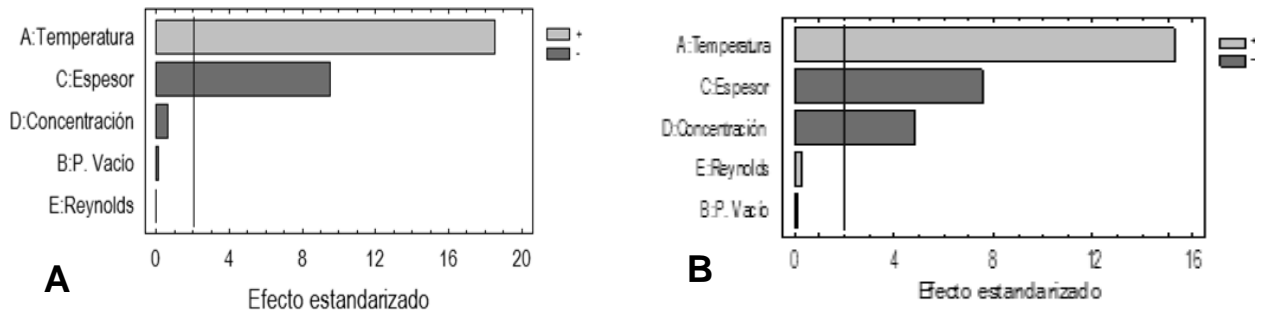


Figura 8. Diagrama de Pareto para Flux total a través de la membrana para a) soluciones diluidas y b) soluciones concentradas (Fuente: Autor).

En ellos se evidencia, que la temperatura de la alimentación y el espesor de la membrana tienen una gran influencia en el valor del flux para los dos casos y la concentración de etanol en la alimentación influye solo en el caso de soluciones concentradas. Es de notar que variables como presión de vacío y Reynolds no son significativas para este proceso de separación en los intervalos de operación estudiados.

La Figura 9 muestra la influencia de la temperatura de alimentación en el flux total para soluciones de alimentación diluidas y concentradas.

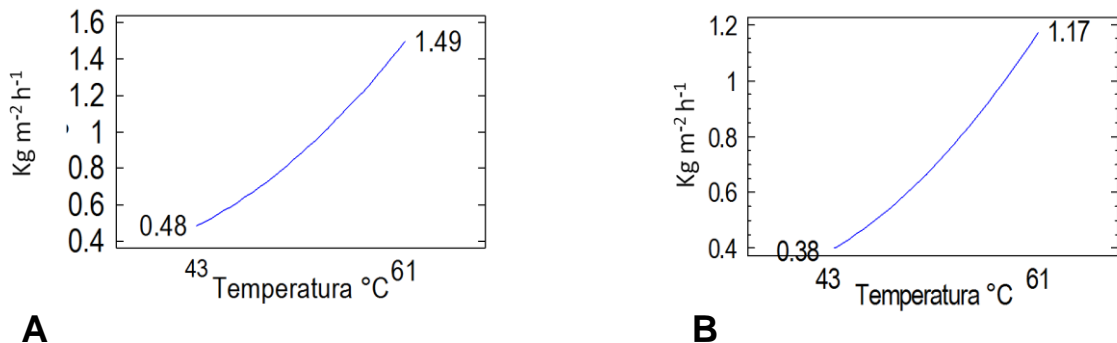


Figura 9. Influencia de la temperatura sobre el flux total para a) soluciones diluidas y b) soluciones concentradas (Fuente: Autor).

De esta figura se observa como un aumento de temperatura (de 19 °C) genera un incremento de hasta 3 veces en el flux total de permeado (en ambos casos). Este comportamiento se debe al aumento de la presión parcial al lado de la alimentación al incrementar la temperatura. Esto ocasiona un mayor gradiente

(fuerza motora) y un incremento en el flux total. Además el aumento de temperatura genera un aumento en la difusividad de los respectivos componentes como se ha demostrado en estudios anteriores ⁽¹⁸⁾ y en la constante de adsorción de la membrana posibilitando una mayor adsorción en la superficie de la membrana.

Por otro lado, en la Figura 10 se encuentra la relación entre el espesor de la membrana y el flux total para los dos casos.

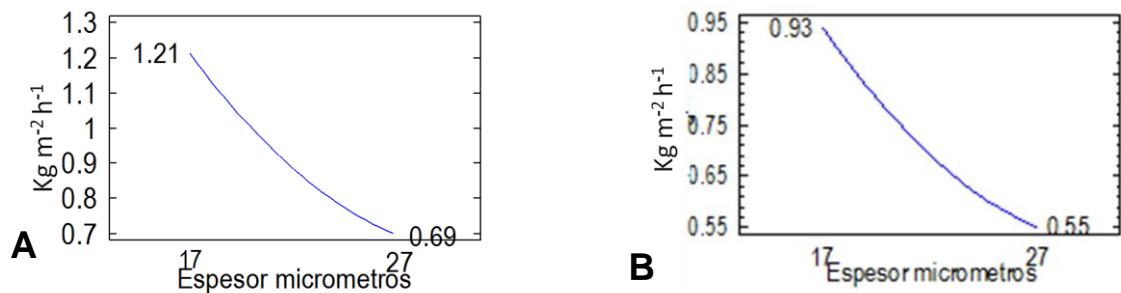


Figura 10. Influencia del espesor sobre el flux total para a) soluciones diluidas y b) soluciones concentradas (Fuente: Autor).

En esta figura se observa que el espesor tiene un efecto negativo sobre el flux total de permeado, debido a que es mayor el espacio que deben recorrer las moléculas para pasar de una región a la otra; aumentando la resistencia al flujo y disminuyendo la velocidad de transferencia de masa. Además el gradiente de las presiones parciales es inversamente proporcional al espesor de la membrana según se presenta en la ecuación de transporte, el efecto resulta ser muy significativo (disminución del flux superior al 40% para un incremento del espesor del 60%).

Adicionalmente la Figura 11 presenta la influencia de la concentración de etanol sobre el flux total en el caso de soluciones de alimentación concentradas. De esta figura se observa que la concentración de etanol en la alimentación (a diferencia de mezclas diluídas) aparece como una variable a considerar (efecto negativo) para la variable de proceso “flux total a través de la membrana”.

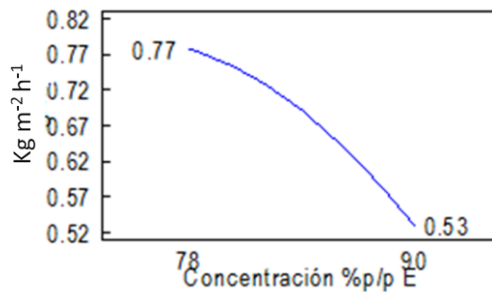


Figura 11. Influencia de la concentración de etanol en la alimentación sobre el flux total soluciones concentradas (Fuente: Autor).

El efecto negativo de esta variable sobre el flux se puede explicar por la disminución de la presión parcial de agua (componente de mayor presencia en el flux) en el lado de la alimentación ocasionando una menor fuerza motora y un menor transporte de esta. Otra de las razones es la menor cantidad de agua adsorbida por la membrana debido a la disminución de la presión parcial; adicionalmente los efectos de polarización por concentración en soluciones concentradas se ven incrementados.

3.2 ANÁLISIS SOBRE LA VARIABLE “FRACCIÓN MÁSCICA DE ETANOL EN EL PERMEADO”

La fracción másica de etanol en el permeado representa la cantidad de etanol perdida durante el proceso de separación. Es importante mencionar que los procesos membranarios no son 100% selectivos; esto se refleja en el pasaje de compuestos (en este caso etanol) que en principio no deberían pasar a través de la membrana. La Figura 12 presenta los diagramas de Pareto para la fracción másica en soluciones diluidas y concentradas. De estos se observa que solo dos variables influyen la fracción de etanol en el permeado, ellas son: la temperatura (de forma negativa) y la concentración (de forma positiva).

Para profundizar más en el análisis de los efectos de estas dos variables sobre la fracción másica de etanol en el permeado se presentan las Figuras 13 y 14.

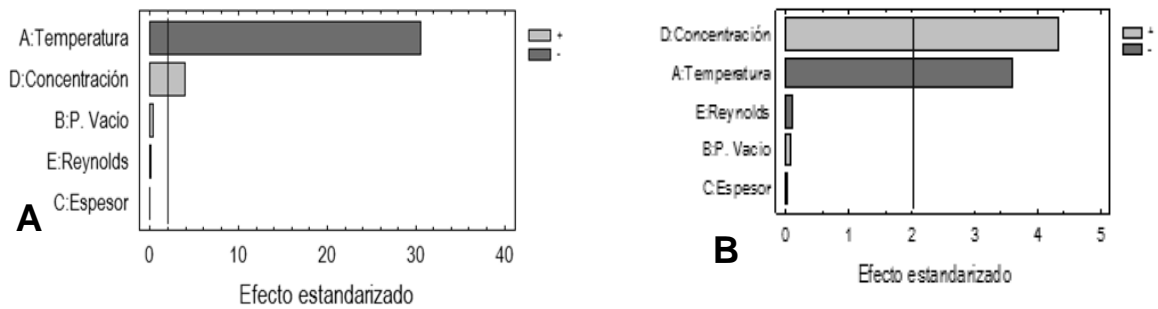


Figura 12. Diagrama de Pareto para concentración de etanol en el permeado para a) soluciones diluida y b) soluciones concentradas (Fuente: Autor).

En la Figura 13 se muestra el comportamiento de la fracción másica de etanol con respecto a la temperatura para los dos casos estudiados (soluciones diluidas y concentradas). De ella se observa que un incremento de la temperatura de alimentación desfavorece el pasaje de etanol a través de la membrana (condición deseada para nuestro proceso), permitiendo reducir las pérdidas de etanol en alrededor de un 42% para el caso de soluciones diluidas y en un 51% para el caso de soluciones concentradas. Este comportamiento es debido a que la difusividad del agua a través de la membrana aumenta en una relación de 1,52 con respecto a la de etanol cuando la temperatura aumenta 19 °C; haciendo al proceso más selectivo.

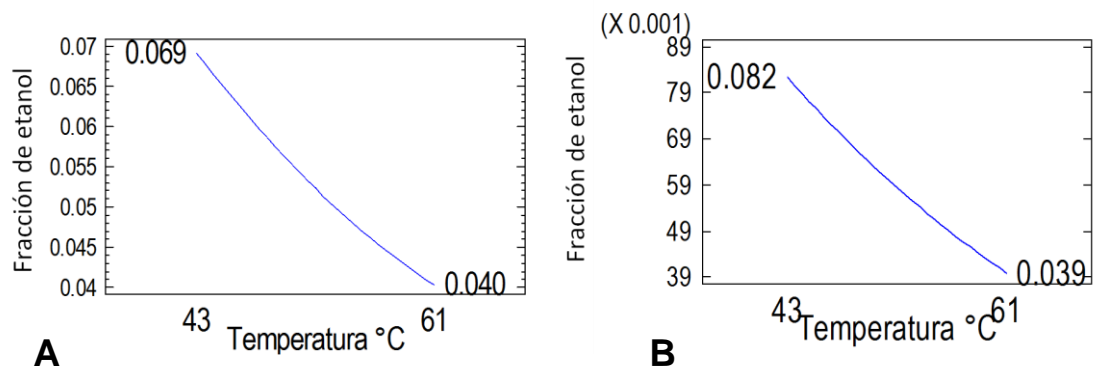


Figura 13. Influencia de la temperatura sobre la concentración de etanol para a) soluciones diluidas y b) soluciones concentrada (Fuente: Autor).

Por otra parte, la Figura 14 presenta la influencia de la concentración de etanol en la alimentación sobre la fracción másica de etanol en el permeado para los dos

casos (soluciones diluidas y concentradas). De esta figura se evidencia el efecto positivo de esta variable sobre la fracción de etanol (condición no deseada para nuestro proceso ya que se generan mayores pérdidas); principalmente para el caso de soluciones concentradas de etanol en la alimentación, en donde se evidencia un aumento de la concentración de etanol en el permeado de hasta un 90%.

La explicación de este comportamiento radica en el hecho de que más cantidad de etanol en la alimentación ocasiona un aumento de la relación de moléculas de etanol adsorbidas con respecto a las de agua en la membrana, generando un mayor transporte de etanol a través de la membrana.

La influencia de esta variable en las soluciones concentradas es de mayor importancia que para soluciones diluidas como se observa en la Figura 12, ya que al aumentar la concentración de etanol más cantidad de moléculas estarán en contacto con la membrana.

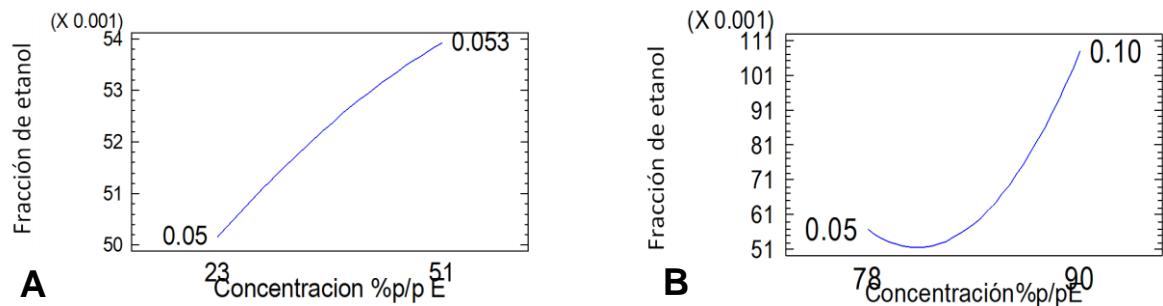


Figura 14. Influencia de la concentración de etanol en la alimentación sobre la concentración de etanol para a) soluciones diluidas y b) soluciones concentradas (Fuente: Autor).

4. DISEÑO CONCEPTUAL DEL MÓDULO MEMBRANARIO

En esta sección se plantea un diseño preliminar para la deshidratación de soluciones clarificadas de etanol provenientes de un proceso de destilación simple (mezcla a la concentración azeotrópica, 95,579 %p/p E) ⁽¹⁴⁾.

Según la ley Colombiana 693 del 2001, las gasolinas que se utilicen en el país en los centros urbanos de más de 500.000 habitantes tendrán que contener componentes oxigenados tales como alcoholes carburantes, en la cantidad y calidad que establezca el Ministerio de Minas y Energía. Según la resolución N° 0447 del 2003 del MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL Y EL MINISTERIO DE MINAS Y ENERGIA, el porcentaje mínimo de alcohol presente en el etanol anhidrido debe ser de 99,5% p/p de etanol.

Para el presente estudio se establece como concentración de alimentación el valor presentado en el azeótropo (95,579 %p/p E), y se buscará obtener una concentración superior a la mínima exigida por la ley. Para el diseño se buscará fijar condiciones de operación que aseguren fluxes totales de permeado máximos y valores de fracción de etanol mínimos. Un flux alto de permeado aumenta las velocidades de la separación y con ello disminuye el tiempo de operación. Complementariamente, bajas concentraciones de etanol en el permeado aseguran menores pérdidas de etanol; luego una mayor eficiencia del proceso.

La escogencia de las condiciones de operación está fundamentada en el análisis realizado en el numeral anterior para el caso específico de soluciones de alimentación concentradas.

De la sección anterior se evidenció que el aumento de la temperatura influencia significativamente a las variables de proceso flux de permeado (positivamente) y fracción de etanol en el permeado (positivamente también ya que lo que se busca es disminuir las pérdidas de etanol en el permeado). Esto indica que a mayor valor de temperatura más eficiente será nuestro proceso; luego se decide tomar el límite superior de validación para la temperatura (75 °C).

Con respecto al espesor de la membrana, se observó que este ofrece una influencia negativa al flux de permeado y no influencia significativamente la fracción de etanol en el permeado; entonces se decide tomar el límite inferior de validación para el espesor (10 μm). El número de Reynolds y la presión de vacío en el permeado no resultan tener un influencia significativa para ninguna de las dos variables por eso se decide trabajar con la presión de vacío más alta (2 mbar) y el Reynolds más bajo (1200). Un menor vacío permite bombas de menos poder y costo; un bajo número de Reynolds permite velocidades más pequeñas de flujo. La Tabla 3 resume las condiciones de operación para cada una de las variables a ingresar en el modelo de acuerdo a lo analizado en el párrafo anterior.

Tabla 3. Condiciones de operación favorables para el proceso.

Concentración	Temperatura	Espesor	Presión Vacío	Reynolds
95,58 %p/p E	75°C	10 μm	2 mbar	1200

Respecto a las membranas, PALL CORPORATION ofrece membranas cerámicas asimétricas multicanal con soportes de alúmina, zirconio o titanio marca Membralox® ⁽¹¹⁾. Estas membranas se encuentran disponibles en diferentes configuraciones geométricas. Para el estudio se decide utilizar el producto EP1960 por ser el de mayor diámetro de canal, permitiendo mayores flujos y menores pérdidas por fricción.

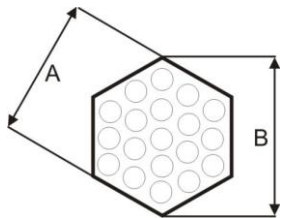


Figura 15. a) Vista frontal de la membrana, Membralax Pall Corporation® Ref. EP1960 (Fuente: Autor). b) Módulo Membranario Ref M-19P1960 de la empresa PALL CORPORATION ® (Fuente: Página web Membralax Pall Corporation)

El diámetro de los canales de la membrana es de 6 mm, posee 19 canales, la membrana tiene 1 m de largo y dimensiones A y B (ver Figura 15 a) de 38 y 43 mm respectivamente. Los módulos membranarios ofrecidos por la compañía pueden albergar 19 o 36 de estas membranas (ref. M-19P1960 y ref. M-36P1960 respectivamente). Un ejemplo de estos módulos se muestra en la Figura 15 b.

Para asegurar el Reynolds establecido en las condiciones de operación se debe trabajar con un caudal por canal de membrana 23 L/h. Es decir que por cada membrana se pueden tratar 137 L/h de solución y por cada módulo membranario (con 36 membranas, ver Figura 15 b) 4932 L/h.

Bajo estas condiciones de operación y con ayuda del modelo propuesto se estima el largo que debe tener la membrana para alcanzar la concentración deseada (>99,5% p/p etanol). Según éste son necesarios 110 m de membrana; otros resultados adicionales obtenidos de la simulación se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4. Resultados obtenidos del modelo matemático

Concentración Final de Etanol	99,5 % p/p E
Concentración de Etanol en el Permeado	16,6 % p/p E
Número de membranas	110 Membranas
Caudal tratado por Membrana	437 Litros/h

Establecer un módulo de 110 m de largo ocasiona problemas con respecto al espacio de la planta, pérdidas de presión, costos de implementación y de operación; haciendo imposible su aplicación bajo esta configuración.

Se decide plantear entonces un sistema con recirculación en discontinuo, compuesto por 5 módulos de 1 m de largo en serie (5 m), como el que se muestra en la Figura 16. Esta configuración permite disminuir las dimensiones del equipo de pervaporación (largo) a niveles razonables.

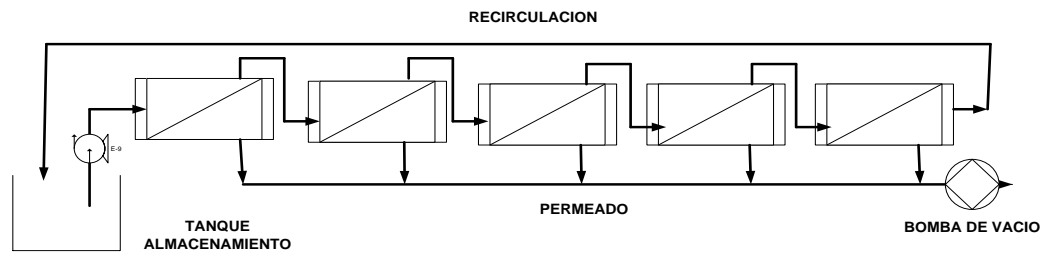


Figura 16. Arreglo en serie de los módulos membranarios (Fuente: Autor).

Por las condiciones del método de cálculo (se ingresa una concentración de alimentación que es constante) se decidió trabajar el proceso por ciclos de alimentación; cada ciclo dura el tiempo necesario para hacer pasar toda la solución a deshidratar a través del sistema. Esto permite mantener (matemáticamente) la concentración de alimentación constante durante cada ciclo.

Bajo esta configuración, deshidratar los 4932 L de solución de etanol (volumen equivalente tratado por el sistema ideal con una membrana de 110 m de largo) bajo las mismas condiciones de operación (Tabla 4) requiere un tiempo aproximado de operación de 22 h.

Es importante resaltar que a futuro se plantea trabajar con concentraciones de alimentación variables (modelo matemático en estado transitorio), de manera a obtener un diseño de módulo próximo a la realidad.

Para disminuir este tiempo, de operación se puede plantear trabajar utilizando 5 líneas de este sistema en paralelo (25 módulos membranarios en total) lo que permitiría disminuir el tiempo de tratamiento (de 5 m³ aprox. de alimentación) a 4,4 horas.

CONCLUSIONES

- El modelo matemático para la transferencia de masa en el proceso de separación de mezclas etanol- agua por medio de un proceso de separación con membranas cerámicas de Zeolita NAa, fue validado para concentraciones entre 5% p/p y 99,9 % p/p de etanol y para las condiciones de operación presentadas en la Tabla 3 (página 37).
- El modelo matemático se aproxima convenientemente al comportamiento presentado en los diferentes casos de estudio; a notar que dicha aproximación disminuye conforme se acerca a las condiciones de deshidratación total.
- El análisis de influencia de distintas variables de operación sobre el flux en el permeado permitió determinar que la temperatura y el espesor son las de mayor influencia sobre el flux. Para el caso de soluciones de etanol en la alimentación concentradas (>70% p/p de etanol) aparece adicionalmente la variable fracción de etanol en la alimentación; siendo esta la de mayor influencia de entre las tres. Igualmente se encontró que la variable “fracción másica de etanol en el permeado” se ve afectada solamente por la temperatura y la fracción de etanol en la alimentación.
- Se realizó un diseño preliminar para el modulo membranario utilizando las mejores condiciones de operación (dentro del intervalo de validación). De este ejercicio se obtuvo que para deshidratar 5 m³ (hasta una concentración de 99,5% p/p E) de solución se hace necesario de 4,4 h de operación. Esto para un prototipo que consiste de 25 módulos dispuestos en paralelo y serie.

RECOMENDACIONES

- Es necesario hacer un estudio sobre el comportamiento de las difusividades en las membranas de zeolitas en el proceso de pervaporación, esto con el fin de poder calcular por medio teóricos los valores a utilizar en el modelo.
- La isoterma de Langmuir depende de una constante de adsorción, esta cambia según el material. Por esta razón no es posible generalizar el modelo para cualquier tipo de membrana con la cual se esté realizando pervaporación. Por ello es necesario buscar un modelo que permita el cálculo de este valor y así extender el estudio a otros materiales.
- El modelo matemático se encuentra basado en el ingreso de condiciones en estado estacionario, mientras que el proceso de deshidratación planteado requiere un análisis en estado transitorio. Es necesario implementar una estrategia de cálculo que tenga en cuenta la variación principalmente de la concentración de la alimentación en el tiempo.
- Un análisis del transporte de masa a través de la dirección axial se hace necesario, para esto es posible reemplazar el método de diferencias finitas utilizado en la solución del problema, por el de elementos finitos el cual tiene en cuenta todas las coordenadas del transporte.

BIBLIOGRAFÍA

1. Bird R.B., Stewart W. E., Lightfoot E. N. "Fenómenos De Transporte: Un Estudio Sistemático De Los Fundamentos De Transporte De Materia, Energía Y Cantidad De Movimiento". 2^{da} edición. México: Reverte (1998).
2. Geankoplis C. J. "Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias". Tercera edición México: Continental S.A. (1998). p. 425-473, 833-883.
3. Higuera O., Tristancho J. y Florez L. C. "Biocombustibles y su aplicación en Colombia". Scientia et Technica No 34 (2007). p 171-175.
4. Jiratananin R., Chananchai A., Huang R.Y.M. "Pervaporation dehydration of ethanol-water mixtures with chitosan/hydroxyethylcellulose (CS/HEC) composite membranes". Journal of Membrane Science 199 (2002). p 211-222.
5. Kondo M., Komori M., Kita H., Okamoto K. "Tubular-Type pervaporation module with zeolite NaA membrane". Journal of Membrane Science 133 (1997). p 133-141.
6. Liu S.X., Vane L.M. and Peng M. "Theoretical analysis of concentration Polarization effect on WOC removal by pervaporation". Journal for Hazardous Substance Research vol. 4 (2003). p 5-21.
7. Mallada R. y Menéndez M. "Membrane Science and Technology Series, 13. Inorganic Membranes Synthesis, Characterization and Applications". Department of Chemical Engineering, University of Zaragoza. Spain (2005). p 350-400.
8. Mc Cabe W., Smith J. C., Harriott P. "Operaciones Unitarias en Ingeniería Química". Séptima Edición Mc Graw Hill (2007). p 460-470.
9. Moringami Y., Kondo M., Abe J., Kita H., Okamoto K. "The first large-scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane". Separation and Purification Technology 25 (2001). p 251-260.

10. Okamoto K., Kita H., Horii K., and Tanaka K. "Zeolite NaA Membrane: Preparation, Single-Gas Permeation, and Pervaporation and vapor Permeation of Water/organic Liquid Mixtures". *Industrial Engineering Chemical Research* 40 (2001). p 163-175.
11. Pall Corporation ® Consultadas Enero 15 del 2010. Página de la compañía. <http://www.pall.com/pdf/PIMEMBRAHCBEN.pdf>
<http://www.pall.com/pdf/PIMEMBRAEN.pdf>
12. Pera-Titus M. "Preparation, characterization and modeling of zeolite NaA membranes for the pervaporation dehydration of alcohol mixture". Tesis doctoral. Universidad de Barcelona. España (2006).
13. Pera-Titus M., Carles Fité V. S., Lorente E., Llorens J., and Cunill F. "Modeling Pervaporation of Ethanol/water Mixtures with "Real" Zeolite NaA Membranes". *Industrial Engineering Chemical Research* 47 (2008). p 3213-3224.
14. Perry R. H., Green D. W., Maloney J. O., "Perry Manual del Ingeniero Químico". 3 ed. Mexico: McGraw-HILL (1992), Sección 4.
15. Satyanarayana S.V., Sharma A., Bhattacharya P.K. "Composite membranes for hydrophobic pervaporation: study with the toluene-water system". *Chemical Engineering Journal* 102 (2004). p 171-184.
16. Schaetzel P., Vauclair C., Luo G., Nguyen Q.T. "The solution-diffusion model Order of magnitude calculation of coupling between the fluxes in pervaporation". *Journal of Membrane Science* 191 (2001). p 103-108.
17. Schaetzel P., Vauclair C., Nguyen Q.T., Bouzer R. "A simplified solution-diffusion theory in pervaporation: the total solvent volume fraction model". *Journal of Membrane Science* 244 (2004). p 117-127.
18. Shah D., Kissick K., Ghorpade A., Hannah R., Bhattacharyya D. "Pervaporation of alcohol-water and dimethylformamide- water mixtures using hydrophilic Zeolite NaA membranes: mechanisms and experimental results". *Journal of Membrane Science* 179 (2000). p 185-205.

19. Smith J. M., Van Ness H. C., Abbott M. M. "Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química" Quinta edición Mexico: McGRAW-HILL (1997). p 529-530.
20. Travis C. B., Noble R. D., Falconer J. L. "Fundamentals and applications of Pervaporation through zeolite membranes". Journal of Membrane Science 245. (2004) p 1-33.
21. Tomohiro K., Soushi I., Sonoko K., and Junji S. "Evaluation of Dehydration Performance of Zeolite NaA Membrane on Porous Alumina Tube by the Alumina X-ray Diffraction Intensity". Analytical Sciences Vol. 22 (2006). p 317-319.
22. Xianshe F., Huang R. "Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A review". Industrial Engineering Chemical Research 36 (1997). p 1048-1066.