

“Enloquece cuantas veces quieras,
pero nunca desfallezcas”

Jane Austen

Agradecimientos

Quiero dedicar este trabajo a mis padres Carlos y Liliana, con su amor e infinita fe en mí siempre me recordaron que puedo alcanzar metas impensadas. Nadie merece más que ustedes mi agradecimiento y todos mis logros. Espero que este sea un motivo más de orgullo para ustedes y una muestra de la buena educación que me inculcaron, los amo profundamente.

A mi director de tesis, el profesor Oscar Andrés Prado por su guía y sus valiosas enseñanzas que me ha brindado desde el pregrado. Gran parte de mis habilidades las exploté gracias a su confianza en mí y su constante motivación. Valoro su pasión por la docencia, su compromiso y entrega, es una persona admirable. A mi co-director Javier Fontalvo Alzate, son innumerables las cosas que aprendí de él, su amor por el conocimiento es tan grande que incluso es contagioso. También quiero agradecer a Mario Andrés Noriega por su ayuda durante todo este proceso, su disposición y experiencia fueron esenciales para la culminación de esta investigación.

Agradezco a mis mejores amigas Nata y Juli, me han acompañado desde que nos conocimos en el patio de juegos del Kinder. Han sido las mayores testigos de mi evolución y siempre me han motivado a seguir adelante. Las risas y momentos que he vivido con ellas es uno de los mayores tesoros que guardo, las adoro. A Os, un amigo invaluable y que aprecio muchísimo. Gracias por escucharme, por su carisma y su generosidad, sus consejos eran mi polo a tierra. A Carlos, por su apoyo y su maravillosa forma de ser, me recordaba constantemente que podía hacer de la vida una aventura inolvidable. Gracias por su espléndido sentido del humor, las risas incontrolables que me provocaba me permitían retomar fuerzas para continuar. Agradezco a Julio, por su excelente disposición para brindarme su conocimiento y su ayuda, no importaba en qué momento, él estaba allí para mí.

A Jhonny, un amigo que ha aguantado mis crisis y mi humor en los momentos más difíciles, siempre tiene algo bueno que decir. A Ebti, la amiga que me regaló este posgrado, una de las mejores personas que he conocido y una mujer a la que admiro enormemente. Gracias por los momentos de catarsis y su convicción de que puedo hacer lo que sea. Finalmente, agradezco a Luisito, su forma particular de ser y pensar lo hacen irremplazable en mi vida. Me he aprovechado de su cerebro privilegiado desde hace 9 años.

Resumen

Diseño y análisis de pervaporación dinámica para separación de etanol-agua

Una de las principales desventajas de la producción de bioetanol por fermentación es que el producto la inhibe. Por ello, actualmente se está desarrollando e implementando la pervaporación in situ para la eliminación del etanol durante el proceso de fermentación. Como tecnología de membranas, la pervaporación se utiliza para mejorar la producción de etanol porque no afecta a los microorganismos. La pervaporación tiene numerosas ventajas sobre los procesos convencionales; sin embargo, puede mejorarse intensificando el proceso, concretamente, mediante una intensificación dinámica que no implique grandes alteraciones en los sistemas existentes. En este trabajo se desarrolla un modelo dinámico para analizar el funcionamiento periódico de un módulo de pervaporación que utiliza una membrana de PDMS para la eliminación de etanol. Las variables estudiadas para conseguir la intensificación fueron el tiempo de uso del módulo y el tiempo de recuperación de la membrana. Se compara el flujo medio de etanol y la composición media de etanol en el permeado con una operación periódica y convencional. Como resultado, se muestran las condiciones de operación periódica para una mejor productividad y se propone una configuración del módulo de pervaporación de pervaporación para implementar una operación dinámica. Este estudio muestra cómo la forma de operar un sistema puede mejorar significativamente su productividad.

Palabras clave: Pervaporación dinámica, Operación periódica, Modelado matemático, Intensificación de procesos.

Abstract

Design and analysis of dynamic pervaporation for ethanol-water separation

A major disadvantage of bioethanol production by fermentation is that the product inhibits it. Thus, it is currently developing and implementing in situ pervaporation for the removal of ethanol during the fermentation process. As a membrane technology, pervaporation is used to improve ethanol production because it doesn't affect microorganisms. Pervaporation has numerous advantages over conventional processes; however, it can be improved by intensifying the process, specifically, by dynamic intensification that does not entail major alterations to existing systems. Herein, a dynamic model is developed to analyze the periodic operation of a pervaporation module using a PDMS membrane for ethanol removal. The variables studied to achieve the intensification were the usage time of the module and the recovery time of the membrane. The average flux of ethanol and the average composition of ethanol in the permeate with a periodic and conventional operation are compared. As a result, periodic operating conditions are shown for better productivity and a pervaporation module configuration is proposed to implement a dynamic operation. This study shows how the way a system is operated can significantly improve its productivity.

Keywords: Dynamic pervaporation, Periodic operation, Mathematical modelling, Process intensification

Contenido

Resumen	2
1 Introducción	4
1.1 Biocombustibles	6
1.1.1 Clasificación general de los biocombustibles	7
1.1.2 Bioetanol	9
1.2 Pervaporación	12
1.2.1 Definición	12
1.2.2 Deshidratación de etanol por pervaporación	13
1.2.3 Remoción de etanol por pervaporación.	14
1.3 Modelos para pervaporación	16
1.4 Intensificación de procesos	19
1.4.1 Sistemas intensificados con pervaporación	21
1.4.2 Intensificación con operación periódica	23
1.5 Hipótesis y Objetivos	25
1.5.1 Hipótesis	25
1.5.2 Objetivos	25
1.6 Contenido de la tesis	25
1.7 Contribuciones	27
Nomenclatura	28
Bibliografía	29
2 Modelo termodinámico para pervaporación	36
2.1 Introducción	36
2.2 Metodología	38
2.2.1 Datos experimentales de equilibrio etanol-agua-polímero	39
2.2.2 Modelo termodinámico para la mezcla de alimentación (NRTL)	41
2.2.3 Modelo termodinámico para el equilibrio con la membrana (Flory-Huggins)	42
2.2.4 Estimación de parámetros de interacción binaria	43
2.3 Resultados	45
2.3.1 Sintonización del modelo termodinámico para la membrana de PVA	45
2.3.2 Sintonización del modelo termodinámico para la membrana de PDMS	48
2.4 Conclusiones	51

Nomenclatura	53
Bibliografía	54
3 Desarrollo y sintonización de un modelo dinámico para pervaporación	57
3.1 Introducción	57
3.2 Metodología	60
3.2.1 Datos experimentales de remoción de etanol	60
3.2.2 Desarrollo del modelo de estático	62
3.2.3 Estimación de parámetros del modelo estacionario	65
3.2.4 Desarrollo del modelo dinámico	67
3.2.5 Estimación de parámetros del modelo transitorio	69
3.3 Resultados	71
3.3.1 Sintonización del modelo estacionario	71
3.3.2 Sintonización del modelo dinámico	72
3.4 Conclusiones	83
Anexo A	85
Nomenclatura	87
Bibliografía	89
4 Simulación y análisis de un sistema de pervaporación dinámica	92
4.1 Introducción	92
4.2 Metodología	94
4.2.1 Descripción del sistema	94
4.2.2 Estrategia de operación dinámica	95
4.2.3 Determinación de la ventana operativa	97
4.3 Resultados	98
4.3.1 Análisis de operación periódica	98
4.3.2 Productividad promedio de remoción en función de concentración y temperatura	101
4.3.3 Análisis de sensibilidad - ventana operativa	105
4.4 Conclusiones	111
Nomenclatura	113
Bibliografía	114
5 Conclusiones y Recomendaciones	116
5.1 Conclusiones	116
5.2 Recomendaciones	117

Resumen

En busca de una estrategia para la mitigación del medio ambiente, se han aumentado los esfuerzos para la producción sostenible de energía. Los biocombustibles son recursos renovables que se han establecido como una alternativa viable de los combustibles fósiles. El bioetanol es uno de los biocombustibles más empleados para reducir el consumo de gasolina y la contaminación ambiental. Sin embargo, su producción se ve limitada por la inhibición por producto que se presenta en el proceso de fermentación. Por lo tanto, mantener una baja concentración de bioetanol en el fermentador permitiría aumentar la conversión del sustrato en alcohol. Para la remoción de bioetanol del fermentador se ha estudiado la pervaporación con membranas hidrofóbicas. Con esta tecnología de membranas es posible implementar la remoción del bioetanol *in situ* del caldo de fermentación durante el proceso sin causar algún efecto nocivo a los microorganismos. La intensificación del sistema integrado fermentación - pervaporación, podría aumentar su implementación al reducirse el área de membrana y el consumo energético del proceso.

En este trabajo se desarrolló un modelo dinámico para realizar un análisis de intensificación con operación periódica de un sistema de pervaporación. Para predecir el equilibrio en la interfaz alimento-membrana se sintonizó el modelo termodinámico de Flory-Huggins. Se ajustaron dos modelos, uno para una membrana selectiva al agua (PVA) y otro para una membrana selectiva al etanol (PDMS). Se observó que el valor de los parámetros estimados depende de la función objetivo y del método de optimización empleado.

A partir de datos experimentales de la densidad de flujo (flux) a diferentes condiciones de alimentación para una membrana de PDMS, se desarrolló el modelo dinámico. Primero se realizó una estimación de parámetros con el modelo estático para simplificar la sintonización del modelo en estado transitorio. Se llevaron a cabo múltiples optimizaciones en diferentes zonas de búsqueda y se seleccionó el modelo que se ajustaba a la tendencia dinámica de la densidad de flujo.

A partir del modelo dinámico sintonizado, se analizó el efecto de la operación dinámica en el modulo de pervaporación. Para recuperar las condiciones de la membrana donde la densidad de flujo es mayor, se realizó un análisis de sensibilidad para el tiempo de uso y el tiempo de recuperación de la membrana. Para la operación periódica se determinó la densidad de flujo promedio de etanol y la composición promedio de etanol en el permeado para compa-

rarse con el proceso convencional. Como resultado se obtuvo una ventana operativa donde es posible aumentar la densidad de flujo de etanol promedio hasta un 160 % con respecto a la operación convencional.

Los resultados encontrados en este trabajo mostraron el gran potencial de la intensificación por operación periódica y un amplio rango de posibilidades para su ejecución. Este estudio, no solo analiza la pervaporación como un sistema de separación eficiente, sino que también muestra cómo la forma en la que se opera puede mejorar significativamente su productividad sin hacer cambios significativos en el diseño del proceso.

1 Introducción

Debido al crecimiento constante de la población y al aumento en la industrialización, los efectos del deterioro del medio ambiente han sido más notorios y se reconoce el cambio climático como una problemática a nivel global (Paterson, 2017). Una de las causas del cambio climático es la alta dependencia de los combustibles fósiles, en Colombia, se obtiene la energía del carbón y el petróleo principalmente y se ha estimado que para lograr los requerimientos energéticos en el año 2050 será necesario el uso de fuentes de energía renovable. (Duque Escobar, 2018). Por esta razón, varias instituciones han enfocado sus esfuerzos en la búsqueda de alternativas energéticas que permitan disminuir el uso de recursos no renovables.

Teniendo en cuenta la problemática anterior, en la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible realizada por la Asamblea General de las Naciones Unidas, 3 de los 17 objetivos propuestos están enfocados en el desarrollo de energías limpias y mitigación del cambio climático, estos son: garantizar el acceso a una energía asequible, segura, sostenible y moderna, promover la industrialización inclusiva y sostenible y fomentar la innovación y producción y consumo responsable (Naciones Unidas, 2019). Además, entre los compromisos adquiridos por Colombia en el marco de su ingreso a la OCDE, se encuentra la diversificación de la canasta energética, uno de los principales aspectos para desarrollar es la disminución de uso del diésel y la gasolina y el aumento del uso de biocombustibles (Sarmiento et al., 2015). Estas iniciativas mencionadas van alienadas con el PAED (Planes y Acuerdos Estratégicos Departamentales) para el departamento de Caldas, uno de los focos estratégicos que se plantean en CTel es el desarrollo del sector biotecnológico para disminuir el daño del medio ambiente (Tamayo Arias et al., 2016). Todo esto indica que la mitigación del cambio climático es un tema de gran importancia, particularmente la preocupación por el uso de combustibles provenientes de fuentes no renovables y el interés de generar tecnologías más eficientes.

El aumento de la demanda global en energía y la falta de disponibilidad de recursos alternativos a los combustibles fósiles, ha hecho que el consumo energético de diferentes procesos sea un factor clave al momento de implementar mejoras y disminuir los costos de operación. Reducir el consumo energético generaría un sistema que disminuye el impacto ambiental favoreciendo la viabilidad económica del proceso. Por ejemplo, dentro de las alternativas para generar procesos con menos consumo energético se tiene el uso de tecnologías que mitigan la huella de carbono y la implementación de procesos intensificados que permiten tener un mejor rendimiento (Prado-Rubio, 2015). La intensificación de procesos se define como un

desarrollo de la ingeniería química que conduce a una tecnología más pequeña, más limpia, segura y más eficiente energéticamente (Reay et al., 2013). De manera particular estas estrategias pueden aplicarse en la producción de compuestos de valor agregado como los biocombustibles, que al ser fabricados a partir de recursos renovables son una alternativa interesante a los combustibles provenientes de recursos fósiles.

Los biocombustibles presentan ventajas como la contribución a la disminución de emisión de CO_2 , reducción de la dependencia de importación de combustibles y generación de oportunidades de desarrollo a nivel rural (Sepúlveda et al., 2017). Sin embargo, la industrialización de los biocombustibles se ha visto restringida pues la separación tiene un alto consumo energético, que representa alrededor el 20 % del costo total de producción como es el caso del butanol (Xue et al., 2013).

Actualmente, uno de los biocombustibles con mayor demanda es el bioetanol, en Colombia la demanda mensual para el año 2018 fue de 40 millones de litros, pero la producción nacional fue de 24 millones de litros aproximadamente según lo reportado por la Federación Nacional de Biocombustibles (FNB, 2018). Para suplir la demanda nacional se realizan importaciones desde Estados Unidos principalmente, por lo cual es necesario hacer que el proceso de producción de bioetanol sea más competitivo al aumentar el nivel de producción y mejorar los costos de operación, especialmente en el proceso de separación, ya que para obtener bioetanol de alta pureza (99 %) en las etapas de destilación y adsorción se requiere de un gran gasto de energía (Shin et al., 2019).

Dado que el reto en la ingeniería moderna es reducir el costo de energía, aumentar la conversión y minimizar el espacio, las tecnologías que involucran membranas aparecen como una opción atractiva (López-Zamora et al., 2013). Dentro de las opciones de tecnología de membranas para biocombustibles la pervaporación es una de las áreas más activas en investigación y se ha demostrado que este proceso es un componente muy valioso para las separaciones químicas (Ahmad y Lone, 2012). La ventaja durante la pervaporación es que solo es necesario evaporar una fracción de la mezcla lo que implica que el consumo de calor latente es menor al de la destilación, lo cual es una ventaja significativa cuando se desea separar azeótropos o mezclas de componentes con puntos de ebullición cercanos (Echevarría Villa et al., 2018). Además, es un método de separación con varias aplicaciones como la deshidratación de disolventes orgánicos, la eliminación de compuestos orgánicos de corrientes acuosas diluidas y separación de mezclas orgánico-orgánico (Fu et al., 2014).

A pesar de todas las ventajas ambientales y económicas ya expuestas, las operaciones con membranas se han visto limitadas por la disminución del flujo de permeado debido a la incrustación de ciertos componentes en la membrana. Esta situación puede ser contrarrestada usando operación dinámica puede compensar el ensuciamiento e incluso generar un proceso

intensificado o con una mayor eficiencia (Díaz et al., 2017). En varios procesos con membranas se ha aplicado la operación dinámica, como es el caso de la microfiltración empleando filtros de membrana vibratorios que generan una separación mejorada de las suspensiones de ensuciamiento y unidades de ultra y microfiltración donde se produce una operación dinámica mediante la limpieza de la membrana hidráulica a través del lavado a contracorriente (Prado-Rubio et al., 2011).

Teniendo en cuenta que la producción de biocombustibles puede mejorarse a través de procesos intensificados, el uso de tecnología de membranas y la implementación de una operación dinámica, es posible analizar diferentes estrategias combinadas para mejorar los procesos de producción de los biocombustibles. Por tanto, este trabajo se enfoca en la necesidad de optimizar la separación y purificación de bioetanol mediante el análisis de operación dinámica en procesos alternativos tecnológicamente viables en cuanto al factor ambiental y económico. La operación dinámica consiste en realizar la intensificación del proceso con un cambio en la estrategia de funcionamiento y/o el control del sistema para obtener una mejora sustancial en las eficiencias del proceso (Yan et al., 2018). Específicamente, se estudiará la pervaporación como tecnología que contribuye de una forma directa a la mitigación del cambio climático tanto en su forma de operación como en su producto final y con una aplicación potencial para muchos otros procesos biotecnológicos.

Una vez conocidas y analizadas las condiciones en las que el proceso de separación de bioetanol se opere de forma dinámica, se podrá determinar si es posible mostrarse como un producto realmente competitivo con respecto a los combustibles fósiles desde varios aspectos ambientales y económicos al brindar posibles soluciones que permitan contribuir a superar los problemas en el procesamiento actual del bioetanol. Para esta investigación se propone una aproximación basada en modelos con el fin de diseñar y evaluar la operabilidad del proceso de pervaporación en estado dinámico. Como resultado del análisis de operabilidad, es posible determinar condiciones para las cuales el proceso es más eficiente y con menor consumo energético. Un análisis basado en modelos presenta grandes ventajas debido a que permite enfocar los esfuerzos experimentales en las condiciones más favorables de las operaciones y determinar de qué forma la operación dinámica puede generar mejoras en la separación y purificación de biocombustibles como el bioetanol. Esto permitiría mostrar la producción de bioetanol como una alternativa viable y muy interesante para la diversificación de la canasta energética.

1.1. Biocombustibles

El crecimiento industrial a nivel mundial, el aumento en la demanda del consumo energético y el uso desmedido de recursos fósiles han generado un daño considerable del medio ambiente (Beltrán Gómez et al., 2016). Para el 2020, la Agencia Nacional de Hidrocarburos (ANH)

reportó que Colombia cuenta con reservas de 2041 Mbl de petróleo y 3163 Gpc de gas y con una producción anual de 323 Mbl de petróleo y de 391 Gpc de gas (ANH, 2020). De acuerdo a esto, la ANH estima que la duración de estas reservas es de 6.3 años para el petróleo y 8.1 años para el gas (ANH, 2020). Al tener una cantidad limitada de estos recursos se encuentra en riesgo la oferta energética y se genera la necesidad de establecer alternativas a los combustibles de origen no renovable (Sarmiento et al., 2015). Por lo tanto, la búsqueda de alternativas para generar energía de forma renovable y a su vez ambientalmente viable ayudaría la mitigación de los problemas planteados anteriormente. Dentro de las fuentes alternativas de energía más interesantes por su carácter renovable están los biocombustibles. Estos pueden ser producidos a partir de residuos orgánicos, lo cual es un enfoque innovador en la solución de problemas relacionados con la gestión de desechos, la dependencia de combustibles fósiles y las emisiones de gases de efecto invernadero (Stephen y Periyasamy, 2018). Según Stafford et al. (2017), las tecnologías comercialmente disponibles más comunes para la transformación de residuos en biocombustibles son:

- Producción de bioetanol y biobutanol a partir de residuos agrícolas por hidrólisis y fermentación.
- Producción de biogas a través de digestión anaerobia.
- Producción de biodiesel mediante procesos de transesterificación de aceites.

En la Figura 1.1 se muestran los tres posibles procesos de conversión que pueden ser empleados para la transformación de residuos orgánicos a biocombustibles. La transformación bioquímica permite la generación de biogás y biohigrógeno a partir de digestión anaerobia y fermentación anaerobia, respectivamente. Dentro de los procesos fisicoquímicos, están la transesterificación para producción de biodiesel y la fermentación para producción de bioetanol. Finalmente, se muestra que la producción de carbón a partir de torrefacción de residuos lignocelulósicos y la gasificación para generar gas de síntesis hacen parte de las transformaciones termoquímicas.

1.1.1. Clasificación general de los biocombustibles

En la Tabla 1.1 se muestra una clasificación general para los biocombustibles de acuerdo a la materia prima empleada en su producción. Para los biocombustibles de primera generación, se emplean cultivos alimenticios lo que hace que se generen problemas de seguridad alimentaria y por lo tanto una limitación en el acceso a las materias primas. Por otro lado, la producción de biocombustibles de segunda generación está comercialmente establecida y se usa para generar principalmente biodiesel y bioetanol. Los combustibles de segunda generación provienen de materiales no comestibles como los desechos orgánicos, lo cual presenta



Figura 1.1: Procesos de conversión de residuos orgánicos en biocombustibles. Adaptado de Stephen y Periyasamy (2018)

una gran ventaja con respecto a los biocombustibles de primera generación ya que la disponibilidad de la materia prima es mucho mayor. Además, dentro de los biocombustibles que se pueden obtener de segunda generación se encuentran el biodiesel, bioetanol, biohidrógeno, dimetilfurano y biobutanol. Para los combustibles de tercera generación se requiere como materia prima algas y la tecnología aún está en investigación. Uno de los inconvenientes que se presenta con los biocombustibles de tercera generación, es que la materia prima es muy costosa por la tierra, agua y nutrientes que se requieren para su obtención. Teniendo en cuenta que el procesamiento de biocombustibles de primera generación está basada en cultivos que compiten con los alimentos, el interés por el bioetanol de segunda generación está aumentando, ya que para su fabricación se usa como materia prima materiales lignocelulósicos no alimenticios, como los residuos agrícolas, madera, papel y residuos sólidos municipales (Saini et al., 2015). Según Enagi et al. (2018) el 13 % de la energía primaria mundial proviene de la biomasa y se estima que para el 2050 el 30 % del suministro mundial de energía provenga de bioenergía, principalmente de biocombustibles líquidos.

Teniendo en cuenta los problemas ambientales presentados por los diferentes residuos, generar un procesamiento de estos para obtener un producto de valor agregado es una posible solución para la gestión de desechos. Sin embargo, para que esto sea viable es necesario crear procesos eficientes que hagan que los costos de producción de los biocombustibles sean competitivos con los costos de producción de los combustibles fósiles (Fernández-Linares et al.,

Tabla 1.1: Clasificación general de los biocombustibles de acuerdo a la materia prima. Modificado de Nigam y Singh (2011)

	Primera Generación	Segunda Generación	Tercera Generación
Materia Prima	Productos alimenticios de maíz, trigo, yuca y aceite vegetal fresco	Productos no comestibles / desechos orgánicos, como residuos agrícolas, forestales, sólidos municipales, industriales, etc.	Organismo autótrofo acuático (Algas).
Estado de la tecnología	Comercialmente establecidas en su mayoría	En plantas piloto o en demostración.	En investigación o en etapas de desarrollo.
Ejemplos	Biodiesel, bioetanol, biobutanol, bioéteres, biogas y gas de síntesis.	Bioetanol, biohidrógeno, dimetilfurano, biodiesel de aceites y grasas de desecho, diesel Fischer Tropsch y biobutanol.	Combustibles de algas.
Retos	Causa problemas de seguridad alimentaria y limitaciones de materias primas.	La acumulación de materias primas, los costos de producción son más altos que los de combustibles fósiles, tecnologías menos eficientes y falta de políticas.	Materia prima costosa, se requiere uso de la tierra, del agua y nutrientes.

2012).

Una de las tecnologías más destacadas para la conversión de residuos orgánicos en biocombustibles, es la fermentación de almidón o residuos a base de azúcar para producir bioetanol (Stephen y Periyasamy, 2018). Nguyen et al. (2017) referencia que la producción global de bioetanol a partir de residuos orgánicos es de aproximadamente 1391 millones de litros/año de primera y segunda generación siendo uno de los biocombustibles más empleados. Adicionalmente, se espera que el mercado mundial de bioetanol crezca a una tasa de crecimiento anual compuesta del 4.8 % de 2020 a 2027 para alcanzar los 129,36 mil millones de dólares en 2027 (GVR, 2020). Por tanto, la producción de bioetanol es un mercado que se encuentra en constante crecimiento lo que indica que su aplicación es cada vez mayor y la necesidad de optimizar su procesamiento también lo es.

1.1.2. Bioetanol

El bioetanol ha sido ampliamente reconocido como un combustible de transporte con atributos económicos, estratégicos y especialmente ambientales, debido a que contribuye a la mitigación de los gases de efecto invernadero (Saini et al., 2015). En la Tabla 1.2 se evi-

dencian algunas de las características más importantes del bioetanol. Aunque las ventajas mostradas para el bioetanol son importantes, el alto consumo energético al momento de su procesamiento en la etapa de recuperación y separación ha sido un inconveniente, por ejemplo, para destilación extractiva el consumo de energía es de 1249 KJ/Kg de etanol producido (Uyazán et al., 2002). Además, en algunos casos, la etapa de separación representa el 62 % del costo total anual (Li y Bai, 2012). Debido a esto, las investigaciones se han centrado en volver más eficiente su producción especialmente intensificando la etapa de separación.

Tabla 1.2: Principales características del bioetanol de segunda generación

Materias primas	Poder calorífico	Índice	Ventajas	Desventajas
Desechos lignocelulósicos, papel de desecho, cáscara de plátano, restos de maíz, bagazo de caña de azúcar, cáscara de arroz y paja de trigo (Hafid et al., 2017).	Inferior: 21.3MJ/l Superior: 23.6MJ/l (Stephen y Periyasamy, 2018).	Cetano: 0-54 (Stephen y Periyasamy, 2018). Octano: 99.5-108.6 (Stephen y Periyasamy, 2018).	Reduce las emisiones de CO_2 en comparación con los combustibles fósiles, puede producirse a partir de múltiples materias primas, es un compuesto menos volátil con un alto octanaje y puede mezclarse con gasolina (Stafford et al., 2017).	Alta energía de procesamiento y requiere una mayor modificación del motor para ser utilizado como combustible puro (Stephen y Periyasamy, 2018).

La producción de bioetanol de segunda generación a partir de biomasa lignocelulósica está incrementando debido a que estos materiales se encuentran en abundancia y alta disponibilidad (Guerrero et al., 2018). Según UNCTAD (2016), en el año 2015 la producción de bioetanol de segunda generación se implementó comercialmente y en ese mismo año la producción global incremento en un 4 %, incluso cuando los precios del petróleo fueron históricamente bajos al final del año (REN21, 2016). Hajjari et al. (2017) reportan las empresas que fabrican bioetanol a partir de residuos orgánicos. La multinacional española Abengoa es una de las que más capacidad instalada tiene con 95 millones de litros/año para una de sus plantas ubicadas en Estados Unidos y 19 millones de litros/año para su sede en España. En cuanto al consumo de bioetanol, según la Federación Nacional de Biocombustibles, en Colombia para diciembre del año 2019 se reportó una demanda de aproximadamente 46 millones de litros y para el mismo mes del año 2020 fue de 72 millones de litros, es decir, el consumo aumentó en un 56 % (FNB, 2018).

En la Figura 1.2 se resume la información presentada en Aguilera et al. (2017). Allí se muestra la producción de bioetanol a partir de biomasa lignocelulósica que se da en cinco etapas principales: a) manejo de la biomasa, b) pretratamiento de la materia prima, c) hidrólisis de la celulosa y hemicelulosa, d) fermentación y e) separación - deshidratación del bioetanol. La recuperación y concentración es clave en la viabilidad económica debido al bajo contenido de bioetanol en el caldo de fermentación (5 a 10 % en peso) que requiere una gran cantidad

de energía para separar el bioetanol por destilación (Guerrero et al., 2018). Dentro de los procesos convencionales para la deshidratación de etanol se encuentran la destilación azeotrópica con ciclohexano, la destilación extractiva con etilenglicol y la adsorción con tamices moleculares (Uyazán et al., 2002). Una de las alternativas con menos consumo energético para la deshidratación de bioetanol es la pervaporación, esta emplea tecnología de membranas para obtener bioetanol a un alto nivel de pureza. La separación por pervaporación se basa en la diferencia del tamaño molecular de los componentes de la mezcla y no en la diferencia de volatilidades como la destilación lo que permite que pueda ser utilizada como un sustituto económico de separaciones azeotrópicas (Jyoti et al., 2015). Además, presenta beneficios adicionales al no usar un tercer componente (como en destilación extractiva) y tener un bajo consumo energético debido a la integración energética que puede implementarse en los sistemas de pervaporación (Crespo y Brazinha, 2015).

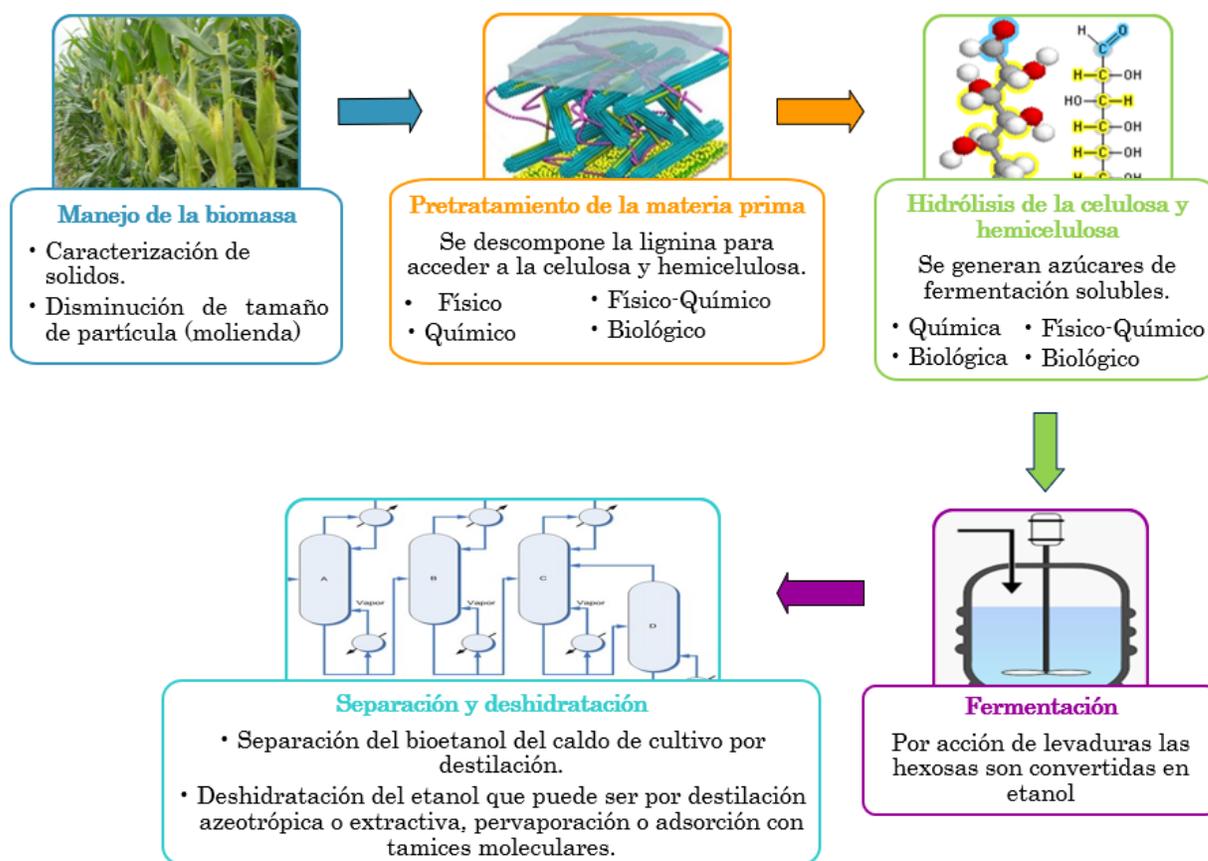


Figura 1.2: Diagrama de flujo de la producción de bioetanol a partir de residuos lignocelulósicos. Basado en Aguilera et al. (2017)

1.2. Pervaporación

Muchas operaciones de separación se llevan a cabo con membranas, el objetivo de estas es permitir que un componente de una mezcla penetre libremente en la membrana, mientras que impide la penetración de otros componentes (Baker, 2012). Las tecnologías de membrana tienen varias ventajas como estabilidad operativa, consumo energético bajo y facilidad de integración y control dentro de los procesos industriales (Drioli et al., 2011). Las membranas más empleadas en pervaporación son membranas poliméricas no porosas y se aplica para mezclas en fase líquida (Jyoti et al., 2015). En la Figura 1.3 se muestra la selección del proceso de separación con membrana dependiendo del tamaño de los componentes de la mezcla. Se muestra que para el caso de pervaporación, el componente que permea la membrana debe tener un tamaño molecular menor a $0.01 \mu\text{m}$, mientras que para moléculas con tamaño mayor a $0.01 \mu\text{m}$ se puede aplicar ultrafiltración o microfiltración.

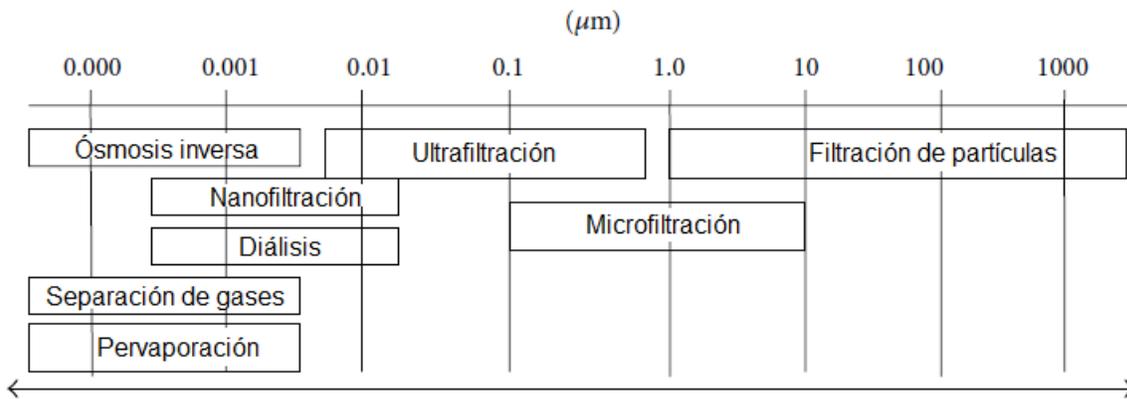


Figura 1.3: Selección del proceso de separación con membrana con respecto al tamaño de molecular. Adaptado de Jyoti et al. (2015).

La primera instalación industrial de una planta de pervaporación fue en Brasil en 1983 para la deshidratación de bioetanol (Nunes y Peinemann, 2007) y posteriormente fueron instalados más de 100 sistemas de pervaporación en todo el mundo y la mayoría para deshidratación de solventes orgánicos (Dong et al., 2006).

1.2.1. Definición

En un módulo de pervaporación se tienen dos compartimentos como se muestra en la Figura 1.4. En el lado del retenido la alimentación líquida caliente entra en contacto con la membrana y en el lado del permeado se obtiene ciertos componentes que pasan a través de la membrana debido a la baja presión de vapor en este lado (Wang et al., 2016). La separación en la pervaporación se basa en la afinidad con los materiales de la membrana y por lo tanto,

la molécula que tiene mayor afinidad se adsorbe y difunde a través de la membrana, mientras que las demás moléculas quedan en su mayoría retenidas (Jyoti et al., 2015). Además, para que la separación pueda darse es necesario mantener una diferencia de potencial químico que se logra al generar vacío o con un gas de arrastre (Ong et al., 2016). Uno de los aspectos más importantes de la pervaporación es que la separación es proporcional a la velocidad de permeación de los componentes de la mezcla líquida a través de la membrana selectiva, lo que hace posible que se puedan separar mezclas de puntos de ebullición cercana o azeótropos que son difíciles de separar por otros medios (Baker, 2012).

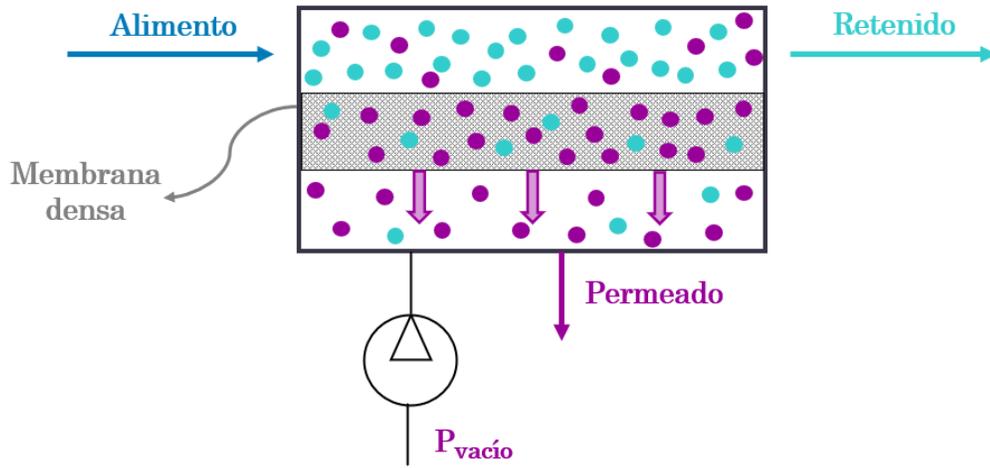


Figura 1.4: Esquema del proceso de pervaporación al vacío.

La eficiencia de separación de la membrana puede ser expresada usando la selectividad del componente i sobre el componente j ($\alpha_{i/j}$) como se muestra en la ecuación 1.1 (Slater et al., 1990):

$$\alpha_{i/j} = \frac{w_i^p/w_j^p}{w_i^f/w_j^f} \quad (1.1)$$

w^f y w^p son las fracciones másicas de los componentes i o j en la alimentación y el permeado respectivamente. Si $\alpha = 1$ la separación no ocurre y si $\alpha \rightarrow \infty$ la membrana sería perfectamente semipermeable al componente i (Feng y Huang, 1997)

1.2.2. Deshidratación de etanol por pervaporación

Tradicionalmente, la pervaporación ha sido aplicada en la separación de mezclas líquidas como la deshidratación de solventes orgánicos, evaporación de compuestos orgánicos volátiles de soluciones acuosas y separación de mezclas orgánicas anhidras (Wang et al., 2016).

Sin embargo, las separaciones que se han implementado a gran escala son la deshidratación de alcoholes y la remoción de pequeñas cantidades de compuestos orgánicos de agua contaminada gracias a que se tiene un amplio entendimiento de estos procesos (Chapman et al., 2008). La principal aplicación industrial de la pervaporación es la deshidratación de etanol al 90-95 %, las membranas de pervaporación que permean el agua de forma selectiva pueden producir más del 99.9 % de etanol a partir de estas soluciones (Baker, 2012).

Debido a que la deshidratación del bioetanol es una de las aplicaciones más usadas en pervaporación se han desarrollado diferentes membranas para separar la mezcla agua-etanol. Las membranas poliméricas y de matriz mixta son las membranas más empleadas en pervaporación, en la Tabla 1.3 se muestra la información más relevante de estas membranas. Las membranas poliméricas hidrofílicas han sido las más empleadas en los procesos de pervaporación a nivel industrial para la deshidratación de disolventes orgánicos ya que permiten extraer agua con amplios rangos de flujo y selectividad (Zhao et al., 2013).

Tabla 1.3: Membranas de pervaporación de *flat sheet* empleadas en la deshidratación de etanol.

Tipo de membrana	Características	Ejemplos				Referencia
		Membrana	Relación másica (Etanol/Agua)	Flux (g/m ² h)	FS (Agua/Etanol)	
Polimérica	Principalmente se han usado polímeros hidrofílicos como alcohol de polivinilo, celulosa, quitosano y alginato ya que pueden mejorar la selectividad de la membrana a través de interacciones de enlace hidrógeno (Bolto et al., 2009). Estas membranas son susceptibles a hincharse y por lo tanto se usan procesos de reticulación para estabilizarlas (Bolto et al., 2011).	Pervap 2201	90/10	100	100	(Van Baelen et al., 2005)
		Perfluoropolímero recubierto en PAN (CMS-3)	98.7/1.3	1650	387	(Smuleac et al., 2010)
		Polibenzoxazol (PBO)	85/15	82	85	(Ong et al., 2012)
Matriz mixta	Fueron creadas por primera vez en 1988 para aprovechar las ventajas de las membranas inorgánicas y poliméricas (Chung et al., 2007). Se han usado como rellenos inorgánicos zeolitas, nanotubos de carbono de múltiples paredes, sílice y óxido de grafeno y marcos orgánicos covalentes (Ong et al., 2016)	PVA / NR / zeolita 4A (reticulada con ácido sulfosuccínico)	95/5	3600	300	(Amnuaypanich et al., 2009)
		CS/OA POSS	90/10	28	310	(Xu et al., 2010)
		CS/ONPS POSS	90/10	41	130	(Xu et al., 2010)

FS: factor de separación; PAN: poli (acrilonitrilo); PVA: polivinil alcohol; NR: caucho natural; CS: quitosano; OA: octa-anión; ONPS: octa-nitrofenilo; POSS: silsesquioxano oligomérico poliédrico

1.2.3. Remoción de etanol por pervaporación.

La producción de etanol por fermentación se ve inhibida por el propio etanol, esto conlleva a una baja concentración de etanol en el final de la fermentación (Ji et al., 2015). Una forma de disminuir la inhibición y mejorar la producción, es eliminar constantemente el etanol del caldo de fermentación durante el proceso (Qiu et al., 2019). La pervaporación con una membrana hidrofóbica es uno de las aplicaciones más prometedoras para la eliminación

de etanol *in situ* durante la fermentación, ya que no causa ningún efecto nocivo sobre los microorganismos y presenta un buen rendimiento de separación (Moriyama et al., 2018). El material hidrofóbico de referencia para la recuperación de etanol por pervaporación es el polidimetilsiloxano (PDMS) debido a su alta tolerancia al solvente orgánico y excelente estabilidad (Fan et al., 2017). En la Figura 4.1 se muestra la configuración de un sistema de fermentación de etanol integrado con pervaporación para la recuperación de alcohol *in situ*. La solución acuosa del biorreactor se alimenta continuamente al módulo de pervaporación y después es recirculada al biorreactor. En el lado del permeado de la membrana se tiene una bomba de vacío y el vapor de permeado va a una trampa de nitrógeno líquido para enfriarse. Cuando la concentración de glucosa en el biorreactor disminuye, se bombea sustrato al biorreactor Fu et al. (2016).

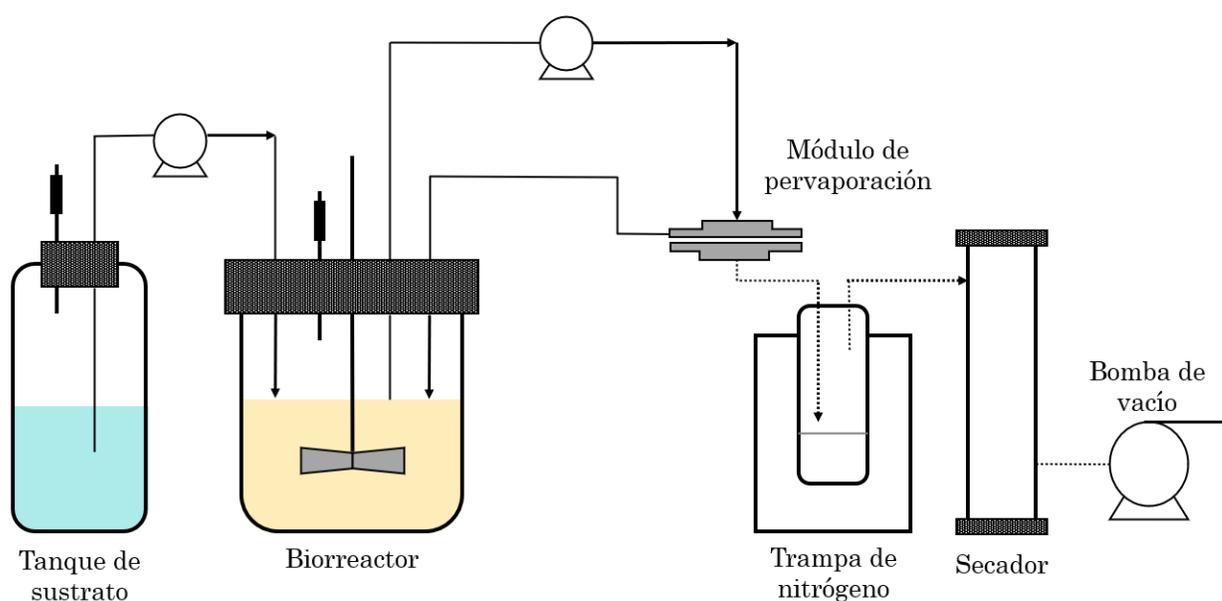


Figura 1.5: Sistema integrado de fermentación-pervaporación para la recuperación de etanol *in situ*. Modificado de Fu et al. (2016)

La pervaporación integrada al biorreactor, desempeña un papel importante en la fermentación continua gracias a que permite ahorrar energía y es rentable (Abdehagh et al., 2014). Sin embargo, la concentración de etanol que se recupera en la pervaporación tiene una concentración de aproximadamente 30 % y por lo tanto es necesario realizar un proceso de destilación o de adsorción por tamizado molecular para producir etanol de grado biocombustible (Fu et al., 2016). Debido a esto, es importante mejorar el rendimiento del proceso integrado fermentación-pervaporación para generar una mejor remoción del etanol. Una manera de explorar múltiples alternativas para intensificar un proceso es la implementación de un modelo del sistema. Mediante simulación, es posible reducir los esfuerzos experimentales y ampliar

el entendimiento del proceso analizado.

1.3. Modelos para pervaporación

Los procesos de pervaporación se llevan a cabo con membranas densas, es decir, no tienen poros visibles y el transporte de los componentes en estas membranas se describe con el modelo de solución- difusión (Baker, 2012). El modelo de solución-difusión es el mecanismo más aceptado para pervaporación y consiste en 3 etapas (Wang et al., 2016):

1. Adsorción del componente de la alimentación líquida en la membrana.
2. Difusión del componente permeado a través de la membrana
3. Desorción del componente permeado en fase vapor a la salida de la membrana.

El modelo de solución-difusión asume que, al aplicar una presión de vacío a través de una membrana densa, la presión en toda la membrana es constante en el valor más alto. Por tanto, la presión dentro de la membrana es uniforme y que el gradiente de potencial químico a través de la membrana se expresa solo como un gradiente de concentración (Wijmans y Baker, 1995). Esto puede verse en la Figura 1.6 donde se muestra el esquema de permeación para un solo componente de acuerdo con el mecanismo de solución-difusión. Allí se observa que el potencial químico de un lado al otro de la membrana es continuo porque los componentes en la interfaz están en equilibrio con el material de la membrana (Baker, 2004).

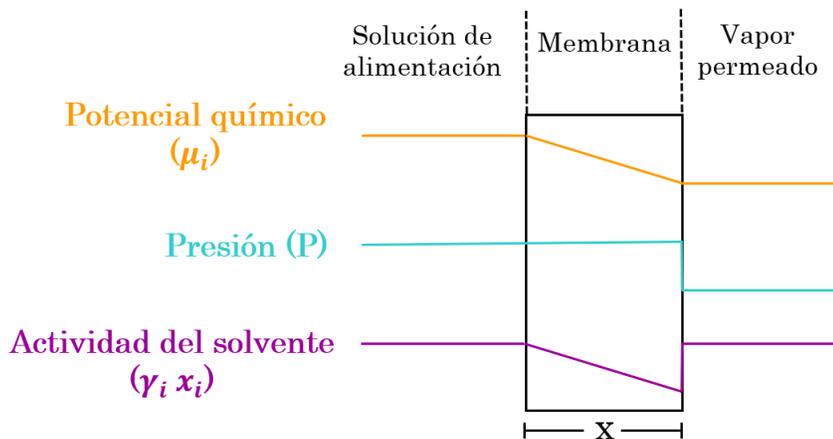


Figura 1.6: Permeación de un componente a través de una membrana de acuerdo al modelo de transporte de solución- difusión en pervaporación. Adaptado de (Baker, 2004)

Según lo reportado por Baker (2012), la base para la descripción matemática de la difusión en membranas está en que las fuerzas impulsoras de presión, temperatura, concentración y potencial eléctrico están relacionados y que, por lo tanto, la fuerza impulsora general que produce el movimiento del componente permeado es el gradiente en su potencial químico. Este gradiente, determina la densidad de flujo a través de la membrana. El modelamiento de la densidad de flujo, es una parte fundamental del modelado del módulo de pervaporación porque determina el desempeño del proceso. De acuerdo con el gradiente de potencial químico, la densidad de flujo del componente i puede expresarse como:

$$J_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (1.2)$$

Donde:

$d\mu_i/dx$, es el gradiente de potencial químico del componente i a través de la membrana de espesor x .

L_i , es un coeficiente de proporcionalidad que relaciona la fuerza impulsora del gradiente químico con la densidad de flujo (J_i).

Al asumir que no existe un gradiente de presión y que el coeficiente de actividad (γ_i) es constante, la ecuación 1.2 queda:

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} \quad (1.3)$$

La ecuación 1.3 es la ley de Fick y está en función del coeficiente de difusión D y el gradiente de concentración dC_i/dx a través de la membrana. Para un sistema de n componentes, la densidad de flujo puede expresarse de forma general como (Taylor y Krishna, 1993):

$$J_i = -C_t \sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \nabla x_k \quad (1.4)$$

Donde:

∇x_k es el gradiente de fracciones molares del componente k .

D_{ik} es el coeficiente de difusión de Fick del componente i con respecto al componente k .

C_t es la densidad molar de la mezcla.

Otra aproximación para calcular las densidades de flujo son las ecuaciones de Maxwell-Stefan (MS). En Heintz y Stephan (1994) se aplican estas ecuaciones para transporte a través de fases sólidas, como la capa polimérica de la membrana de pervaporación. Las ecuaciones MS relacionan las fuerzas que actúan sobre las moléculas de cada especie con la fricción entre especies que se representa con el coeficiente de difusión MS (Bausa y Marquardt, 2001). Las

ecuaciones MS de acuerdo al *dusty model* pueden describirse de forma general como (Taylor y Krishna, 1993):

$$\frac{x_i}{RT} \nabla_{T,P} \mu_i = \sum_{j=1}^n \frac{x_i N_j - x_j N_i}{C_t \tilde{D}_{i,j}} \quad (1.5)$$

Donde:

x es la fracción molar.

N es la densidad de flujo molar total.

μ es el potencial químico

\tilde{D} es el coeficiente de difusión de Maxwell-Stefan.

j, i son componentes.

Los coeficientes de difusión en las ecuaciones MS, no dependen de la elección del marco de referencia como es el caso de los coeficientes de difusión en la ecuación de Fick. Esto hace que sean más fáciles de interpretar físicamente en términos de fricción intermolecular, incluso en los casos donde coexisten fuerzas de gradientes de presión o de potencial electrostático (Taylor y Krishna, 1993). Las ecuaciones de Fick y MS mostradas anteriormente se basan en la consideración de que el proceso de difusión ocurre en condiciones isobáricas, en sistemas que no tienen electrolitos y en ausencia de campos de fuerza externos (Taylor y Krishna, 1993). Ya sea que la densidad de flujo se obtenga a partir de las ecuaciones de Fick o de MS, es importante definir que para el sistema de pervaporación debe conocerse el equilibrio de los componentes de la mezcla con la fase polimérica de la membrana. Para el modelo MS, este equilibrio se define con el potencial químico que en la fase membrana puede describirse mediante el coeficiente de actividad referido a la fracción másica (Bausa y Marquardt, 2001):

$$\mu_i(T, p, w) = \mu_{0,i}(T, P) + RT \ln a_i \quad (1.6)$$

$$\mu_i(T, p, w) = \mu_{0,i}(T, P) + RT \ln w_i + RT \ln \gamma'_i \quad (1.7)$$

$$\gamma'_i = \frac{a_i}{w_i} \quad (1.8)$$

Donde:

$\mu_{0,i}$ es el potencial químico de i como componente puro.

a_i es la actividad del componente i .

γ'_i es el coeficiente de actividad con respecto a la fracción másica.

En la interfaz de alimentación líquida/membrana, el potencial químico del líquido de alimentación se encuentra en equilibrio con el potencial químico en la membrana a presión constante (Baker, 2004):

$$\mu_i^L = \mu_i^m \quad (1.9)$$

Donde:

μ_i^L es el potencial químico del componente i en el líquido de alimentación adyacente a la membrana.

μ_i^m es el potencial químico del componente i en la membrana.

Una vez se determina con la condición de equilibrio, las concentraciones de los componentes dentro de la membrana, es posible conocer la densidad de flujo a través de esta. Sin embargo, en la literatura no hay muchos estudios acerca del modelado de pervaporación especialmente en estado transitorio. En la Tabla 1.4 se resumen algunas de las investigaciones realizadas sobre modelos desarrollados para sistemas de separación con membranas que son aplicados a módulos de pervaporación. Los modelos allí presentados se desarrollaron en estado dinámico y/o estático con diferentes suposiciones de las condiciones y propiedades del proceso, aproximaciones en una y dos dimensiones e incluso se presentan sistemas híbridos. La mayoría de estos modelos son complejos y rigurosos, lo que hace que se requiera un alto poder computacional para su solución o el uso de un software específico. Adicionalmente, en ninguno de ellos se considera una operación dinámica del sistema como una posible intensificación al proceso, algo que puede ser explotado a partir de los modelos dinámicos.

1.4. Intensificación de procesos

En los diferentes procesos se realiza una búsqueda continua de métodos y condiciones que permitan obtener una mejora del proceso reduciendo el consumo de energía, la generación de residuos, el impacto ambiental y el costo (Babi et al., 2015). Estas metas pueden lograrse implementando intensificación de procesos, que se define como una filosofía de diseño y operación de procesos que tiene como objetivo el aumento en la eficiencia de un proceso a través de la mejora selectiva de los fenómenos limitantes del rendimiento (Lutze et al., 2013). La intensificación de procesos se enfoca en las técnicas de procesamiento, métodos de desarrollo de procesos y nuevos equipos que, en comparación con los sistemas convencionales, ofrecen mejoras considerables en el procesamiento de determinado producto (Moulijn et al., 2008). Stankiewicz y Moulijn (2002) definen la intensificación de procesos desde varias perspectivas, una de ellas establece que esta puede lograrse con nuevos equipos (hardware), así como con nuevas técnicas de procesamiento y métodos de desarrollo de las plantas (software). De acuerdo a esto, se pueden definir dos tipos de intensificación: la intensificación por cambio o mejora del equipo o la intensificación del método de operación como emplear nuevas estrategias de operación y control (Vaghari et al., 2015). Una intensificación por operación, es la operación dinámica, esta consiste en realizar la intensificación del proceso con un cambio en

Tabla 1.4: Revisión bibliográfica de modelos dinámicos desarrollados para sistemas de pervaporación.

Artículo	Resumen	Descripción del modelo	Suposiciones	Referencia
Detailed Modeling of Stationary and Transient Mass Transfer Across Pervaporation Membranes	Se desarrolla un modelo dinámico detallado para la transferencia de masa en pervaporación. Este modelo es capaz de describir adecuadamente la transferencia de masa en estado estable y durante transitorios. Se dan los parámetros del modelo para dos membranas diferentes de PVA y PAN para la separación de etanol / agua.	Se desarrolla un modelo mecanicista basado en equilibrios dinámicos y una descripción de flujos difusionales mediante ecuaciones de Maxwell-Stefan. Además, con la teoría de la doble sorción se describe el comportamiento lento de sorción / hinchazón de la membrana. Estas suposiciones conducen a un sistema de ecuaciones algebraicas diferenciales parciales algebraicas PDAE.	<ol style="list-style-type: none"> 1. Se asume flujo en una sola dirección. 2. La temperatura en la capa activa se considera constante e igual a la temperatura de alimentación y permeado. 	Bausa y Marquardt (2001)
Detailed mathematical modelling of membrane modules	Se presenta un modelo detallado (Dinámico y Estático) que describe una separación de membrana general. El modelo ignora muchas suposiciones comunes, como el flujo pistón, temperatura constante, presión constante, mezcla binaria, condiciones de estado estable y propiedades físicas constantes. Se demuestra su aplicación tanto a la separación de mezcla líquida (pervaporación) como a la separación de gas en módulos de fibra hueca.	Para simular un módulo de membrana, se emplearon tres submodelos; dos para describir el flujo en cada lado de la membrana y un tercer modelo que caracteriza las propiedades de separación de la membrana y cualquier material de soporte poroso. Se han desarrollado dos submodelos de flujo alterno: un modelo de flujo unidimensional (1-D) y un modelo de flujo bidimensional (2-D). Ambos modelos se desarrollan a partir de equilibrios rigurosos de masa, momento y energía. Se obtiene un sistema de PDAE que es resuelto en gPROMS	<ol style="list-style-type: none"> 1. La polarización de la concentración no es despreciable. 2. El flujo no es isotérmico para el proceso de pervaporación. 	Marriott et al. (2001)
Simple Gas Permeation and Pervaporation Membrane Unit Operation Models for Process Simulators	Se desarrollan modelos matemáticos estáticos y sus respectivos métodos de solución para permeación de gas y pervaporación para uso directo en simuladores de procesos. Los modelos están basados en el mecanismo de solución-difusión estándar para permeación de especies a través de membranas no porosas.	Se usaron modelos de flujo cruzado y contracorriente utilizando la presión parcial transmembranal media logarítmica para simular configuraciones de membrana de fibra hueca y espiral. Los modelos fueron diseñados para su implementación en simuladores de procesos (HYSYS) que utilizan capacidades intrínsecas para calcular los balances de materiales y energía y predecir las propiedades físicas y termodinámicas.	<ol style="list-style-type: none"> 1. La caída de presión a lo largo de la membrana es despreciable. 2. La presión parcial en el lado de la alimentación es calculada a partir de la ley de Raoult modificada. 	Davis (2002)
A general approach to modelling membrane modules	Se plantean modelos matemáticos (Dinámicos y Estáticos) de fibra hueca y módulos de membrana en espiral. Los modelos se desarrollan a partir de balances rigurosos de masa, momento y energía y se pueden usar para describir una separación de membrana genérica. La generalidad del nuevo enfoque se demuestra mediante la aplicación a los estudios de casos de separación de gases, pervaporación y ósmosis inversa.	Para describir el comportamiento de un módulo de membrana, se requieren tres submodelos; dos que describen el flujo a cada lado de la membrana y un tercer modelo que caracteriza las propiedades separativas de la membrana y cualquier material de soporte poroso. En este trabajo, se han desarrollado una serie de submodelos de flujo para obtener el flujo a través de las diferentes geometrías de módulos. El modelo se conforma de un sistema de PDAE que se soluciona en gPROMS	<ol style="list-style-type: none"> 1. Sistema multicomponente. 2. Se consideran mecanismos de dispersión. 3. Flujos no isotérmicos. 4. Se toman propiedades físicas precisas. 	Marriott y Sørensen (2003)

la estrategia de funcionamiento y/o el control del sistema para obtener una mejora sustancial en las eficiencias del proceso (Yan et al., 2018).

Numerosos casos de la industria química han sido intensificados y se ha generado columnas de pared dividida (Madenoor Ramapriya et al., 2014), reactores de membrana (Inoue et al., 2007), columnas de destilación reactiva (Holtbruegge et al., 2015) y destilación híbrida (Babi y Gani, 2014) integrando una membrana con el fin de superar límites termodinámicos como los azeótropos (Lutze y Gorak, 2013). También, se han llevado a cabo varias investigaciones en procesos con membranas para su intensificación. López-Murillo et al. (2021) estudió la intensificación de un sistema de ultrafiltración con operación dinámica, Pérez et al. (2019) planteó una integración de una membrana líquida en régimen de flujo de Taylor en una fermentación por *Lactobacillus* y Prado-Rubio et al. (2011) estudió un proceso de diálisis electro-mejorada inversa para la recuperación de lactato de un caldo de fermentación.

1.4.1. Sistemas intensificados con pervaporación

Para lograr una tecnología económicamente viable en la producción de biocombustibles, la mayoría de las investigaciones en biorrefinerías se han enfocado en la fermentación o en el pretratamiento, mientras que el mayor costo se encuentra en el procesamiento relacionado con la separación y recuperación del producto final que suma del 60 % al 80 % del costo total de producción (Górak y Stankiewicz, 2018). Una de las etapas limitantes en el procesamiento de los biocombustibles es la separación y por lo tanto puede ser un punto clave a la hora de intensificar el proceso y de esta manera contribuir a la disminución de los costos totales de producción. La pervaporación puede integrarse con la destilación para proporcionar intensificación al proceso, especialmente en el punto azeotrópico de la mezcla etanol-agua. La tecnología de membranas no se ve limitada por la composición azeotrópica de la mezcla ya que la selectividad de la membrana no depende del punto de ebullición de los componentes. Además, el sistema híbrido de pervaporación/destilación ofrece reducción en los requerimientos térmicos y de presión del sistema (Jyoti et al., 2015). En la Figura 1.7 y 1.8 se muestran dos configuraciones de sistemas híbridos empleados en la producción de bioetanol descritos por (Aguilera et al., 2017).

El sistema presentado en la Figura 1.7 fue patentado por Tusel y Ballweg (1983). En este sistema, la columna de destilación es alimentada con una solución de 8.8 % w/w de etanol precalentada, el destilado obtenido tiene una concentración de 80 % w/w de etanol. Este es condensado y llevado a una presión de 3 bar para ser alimentado al primer módulo de pervaporación, dotado de una membrana de baja selectividad donde el agua es separada rápidamente. Del lado del permeado que se mantiene a una presión de 70 mbar se obtiene el flujo de permeado que contiene 10 % w/w de etanol y se recircula a la columna de destilación. El retenido tiene un contenido de etanol de 95 % w/w y es calentado para ser enviado a la

parte superior de la columna de destilación con el fin de recuperar el calor de condensación de la columna. El retenido se divide en dos corrientes: una que es recirculada al primer módulo de pervaporación y la otra que es alimentada al segundo módulo. El segundo módulo contiene una membrana con una selectividad más alta que el primero y de allí se obtiene el etanol a una concentración de 99.8 % w/w y el permeado es recirculado a la columna de destilación como en el primer módulo.

La configuración de este sistema híbrido tiene la ventaja de que permite incrementar la concentración de etanol de 80 a 92.5 % w/w en la columna. Este es alimentado al primer módulo haciendo que la cantidad de reflujo requerido se disminuya porque se recupera el calor de condensación gracias a la recirculación de retenido (Aguilera et al., 2017).

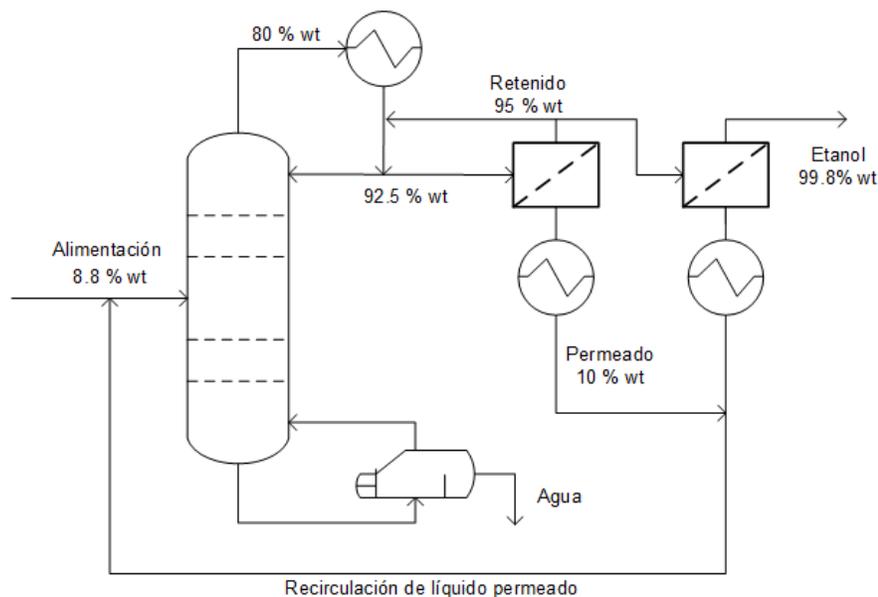


Figura 1.7: Esquema de sistema híbrido para producción de etanol con dos módulos de pervaporación. Adaptado de Aguilera et al. (2017)

En la Figura 1.8, se muestra una configuración con el módulo de pervaporación en la mitad de las dos columnas propuesto por Gooding y Bahouth (1985). El módulo es usado especialmente para las mezclas azeotrópicas de temperatura mínima como la mezcla etanol – agua. En la primera columna se alimenta una corriente con 5 % molar de etanol obteniéndose agua pura en la corriente de fondos y en la corriente de destilado la mezcla con una composición de 81 % molar en etanol. Este destilado es alimentado al módulo de pervaporación y por acción de una membrana hidrofílica se obtiene agua en el lado del permeado que es recirculada a la primera columna después de ser condensada. La corriente de retenido rica en etanol, es alimentada a la segunda columna de destilación en donde se obtiene etanol en la corriente de fondos a una concentración de 99.5 % molar ya que en este caso es el componente más pesado

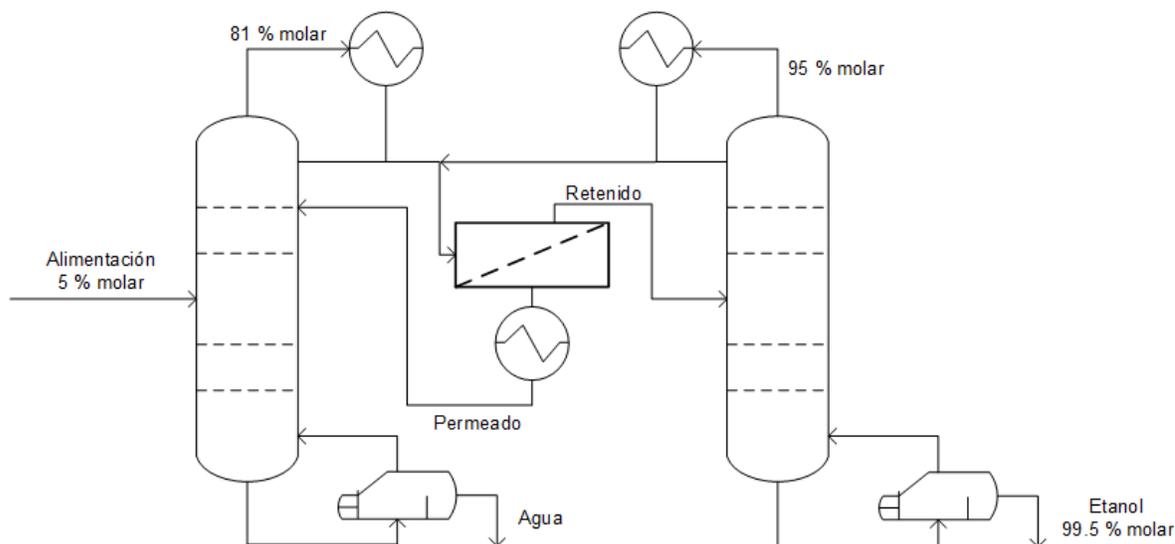


Figura 1.8: Esquema de sistema híbrido para producción de etanol con un módulo de pervaporación en medio de dos columnas de destilación Adaptado de (Aguilera et al., 2017).

y la corriente de destilado que está cerca al azeótropo con 95 % molar de concentración, es recirculada al módulo de pervaporación.

1.4.2. Intensificación con operación periódica

Aunque mediante los procesos intensificados de forma convencional es posible incrementar la eficiencia de muchos sistemas, estos pueden ser intensificados también con la implementación de operación dinámica. La mayoría de las investigaciones en intensificación de procesos se han centrado en la modificación y diseño de equipos. Sin embargo, se ha encontrado que realizar una intensificación enfocada en la dinámica, operación y control de un proceso químico permite obtener una mejora sustancial en las eficiencias del proceso (Baldea y Edgar, 2018).

Además de realizar la intensificación de procesos a nivel de diseño, esta puede lograrse mediante cambios operativos y de control en un proceso convencional o ya intensificado por diseño (Baldea y Edgar, 2018). Cuando se aplica este enfoque se genera un nuevo concepto denominado intensificación dinámica de procesos. En Yan et al. (2018) se define como cualquier cambio en la dinámica, estrategia de operación y/o control de un sistema convencional o intensificado que conduce a una ruta de procesamiento más eficiente.

La operación periódica o cíclica es una de las formas de lograr una intensificación dinámica, con esta forma de operación se puede alcanzar un estado estable periódico que en promedio corresponde a la tasa de producción y/o calidad de producto deseada (Baldea y Edgar, 2018). La operación periódica ha sido explotada e investigada en muchos procesos químicos en los

que es factible obtener una intensificación o una mayor eficiencia (Prado-Rubio et al., 2011). En la Tabla 1.5 se muestran los casos en los que se han estudiado la aplicación de operación periódica o cíclica, en todas las investigaciones, fue posible obtener una mejora significativa con respecto a los procesos convencionales gracias a la operación dinámica. De acuerdo a lo reportado, se puede ver que en general para cualquier proceso, el ciclo operativo pretende cambiar el estado del proceso en el tiempo de manera tal que, en promedio, se alcance unas condiciones operativas más ventajosas y/o se superen las limitaciones inherentes del sistema (Baldea y Edgar, 2018).

Tabla 1.5: Aplicaciones de operación periódica en diferentes sistemas.

Aplicación	Objetivo	Referencia
Reactor CSTR	Mejorar el rendimiento medio de tiempo de un producto de interés mediante la variación de la temperatura en un CSTR siguiendo un patron sinusoidal o de onda cuadrada para sistemas de reacción múltiple.	(Sterman y Ydstie, 1990)
Destilación cíclica	Reducir la mezcla innecesaria entre el vapor y la fase líquida para aumentar la eficiencia de etapa y el rendimiento en comparación con las columnas convencionales. Esto se logra realizando la segregación de fluidos con un cambio rápido entre el flujo de líquido hacia abajo y el flujo de vapor hacia arriba.	(Baldea y Edgar, 2018)
Biorreactor	Utilizar herramientas de software para el diseño, la operación, el control y la optimización por operación dinámica de un biorreactor integrado a un proceso de REED (Reverse Electro-Enhanced Dialysis) para la fermentación del ácido láctico.	(Prado-Rubio, 2010)
Adsorción cíclica	Permitir el uso de una cantidad finita de material adsorbente de forma continua y en una unidad más pequeña, especialmente en separaciones de gases mediante la oscilación de la presión.	(Baldea y Edgar, 2018)
Separación con membranas	Compensar la influencia adversa del ensuciamiento de la membrana durante la operación a largo plazo. En microfiltración dinámica se usan filtros de membrana vibrantes para separar las suspensiones de ensuciamiento más eficientemente. En ultrafiltración es posible mitigar el ensuciamiento de la membrana con operación periódica no estacionaria mediante la implementación de backshock.	(Prado-Rubio et al., 2011; López-Murillo et al., 2021)

Para implementar una intensificación dinámica, es necesario identificar primero las condiciones que debe cumplir un sistema para que la operación periódica sea beneficiosa. En segunda instancia, determinar los parámetros óptimos de la función de forzamiento cíclico, es decir, amplitud y frecuencia para maximizar los beneficios (Sowa et al., 2014). En Baldea y Edgar (2018) se presentan tres estrategias operativas periódicas que se verán reflejadas en la estructura del modelo matemático del sistema. Estas son:

- **Continua:** consiste en el uso de señales de control periódicas que son continuas en el tiempo, como las ondas sinusoidales.
- **Discreta:** las señales de control son discontinuas y se basan en una lógica de conmutación como encendido/apagado o secuencias de pasos. Se implementa cuando se requieren cambios en la configuración o el estado del equipo, por ejemplo, cambio en la dirección del flujo o en la naturaleza de la alimentación.
- **Híbrida:** las señales de control son discontinuas, pero se aplican a sistemas que tiene estados continuos y una estructura que no cambia.

1.5. Hipótesis y Objetivos

1.5.1. Hipótesis

Teóricamente, la aplicación de operación periódica a un sistema de pervaporación para la separación de etanol permite favorecer el desempeño del proceso en términos de la densidad de flujo y/o selectividad en comparación con el sistema operado de forma estacionaria.

1.5.2. Objetivos

General

Investigar el efecto sobre el desempeño del proceso de aplicar operación periódica a sistemas de pervaporación para separación de etanol.

Específicos

- Plantear e implementar un modelo matemático dinámico para el proceso de pervaporación que incluya los fenómenos más importantes para el análisis de operabilidad.
- Validar el modelo a partir de datos experimentales disponibles en la literatura.
- Identificar las variables más relevantes en el sistema de pervaporación para analizar su influencia en la eficiencia del proceso.
- Analizar la operabilidad del sistema de pervaporación mediante el modelo obtenido en diferentes condiciones de operación periódica.

1.6. Contenido de la tesis

Cada capítulo de esta tesis está estructurado como un artículo y por lo tanto se anticipa al lector que hay información que puede repetirse en cada uno de ellos. Esta estructura es

conveniente para que cada capítulo tenga coherencia de forma independiente, algo que se requiere para las futuras contribuciones y la creación de productos académicos. Para cumplir con los objetivos planteados, en este trabajo se desarrolla y analiza un modelo dinámico para un módulo de pervaporación en 4 capítulos:

En el capítulo 2 titulado “Desarrollo y sintonización del modelo termodinámico para pervaporación” se realiza el ajuste del modelo termodinámico de Flory-Huggins para predecir el equilibrio de la mezcla agua-etanol para dos membranas poliméricas, una selectiva al agua de acetato de polivinilo (PVA) y otra selectiva al etanol de polidimetilsiloxano (PDMS).

En el capítulo 3 titulado “Desarrollo del modelo estático y dinámico de un sistema para pervaporación” se desarrolla el modelo dinámico de un módulo de pervaporación para la predicción de la densidad de flujo empleando la ley de Fick. Para el ajuste del modelo se toman los datos experimentales de un proceso de pervaporación para remoción de etanol con una membrana de PDMS. Primero, se obtiene un modelo estático y a partir de los parámetros estimados en esta etapa se ajusta el modelo dinámico con diferentes estrategias de optimización de MATLAB[®] 2019 b como el algoritmo genético (ga) y el algoritmo genético multiobjetivo (gamultiobj). Con el modelo especificado, se evalúa la densidad de flujo en estado transitorio a través de la membrana para diferentes condiciones de temperatura y composición en el alimento.

En el capítulo 4 titulado “Simulación y análisis de un sistema de pervaporación dinámica” se evalúa el modelo dinámico desarrollado para analizar la operación periódica del módulo de pervaporación, se estudian variables como el tiempo de uso del módulo y el tiempo de recuperación de la membrana para determinar diferentes posibilidades de operación periódica. Finalmente, se compara la productividad promedio del proceso operado de forma dinámica con respecto al proceso convencional para diferentes condiciones de alimentación y se propone una configuración del sistema de pervaporación para ser operado de forma dinámica.

Finalmente, el capítulo 5 titulado “Conclusiones y perspectivas” se presenta una visión general de las contribuciones realizadas en la tesis y algunas propuestas para trabajo futuro en el análisis de la operación dinámica.

1.7. Contribuciones

Artículos Científicos

Villada-Atehortúa, L.A, Valencia, M.A.N, Fontalvo, Javier and Prado-Rubio, O.A. (2022). Potential enhancement of ethanol pervaporation by dynamic operation. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 108898. Special issue: Challenges and Opportunities in Process Intensification for Latin American Women.

Artículos peer reviewed

Laura Andrea Villada Atehortúa, Javier Fontalvo Alzate, Oscar Andrés Prado-Rubio. (2020). Estimación de Parámetros para la Predicción del Equilibrio Termodinámico de la Mezcla Etanol-Agua con una Membrana de PVA. En actas de “XLI Encuentro Nacional de la AMIDIQ – Avances en Ingeniería Química” (ISBN: en trámite). María del Rosario Enríquez Rosado (Editor). Páginas: TER-37-42. Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ).

Presentaciones en eventos

Laura Andrea Villada Atehortúa, Javier Fontalvo Alzate, Oscar Andrés Prado-Rubio. (2020). Estimación de Parámetros para la Predicción del Equilibrio Termodinámico de la Mezcla Etanol-Agua con una Membrana de PVA. Presentación de poster en XLI Encuentro Nacional de la AMIDIQ – Avances en Ingeniería Química, 22 al 24 de octubre, 2020. Encuentro virtual.

Estancia virtual

A cargo del profesor Ph.D. Mario Andrés Noriega del programa de Ingeniería Química. Universidad de La Salle. Duración: 3 meses

Nomenclatura

a_i	Actividad del componente i
C_i	Concentración molar del componente i (kg/m^3)
C_t	es la densidad molar de la mezcla
D_i	Coefficiente de difusión de Fick (m^2/s)
$\tilde{D}_{i,j}$	Coefficiente de difusión de Maxell-Stefan (m^2/s)
J_i	Densidad de flujo del componente i ($kg/m^2 \cdot s$)
L	Coefficiente de proporcionalidad
N	Densidad de flujo molar total mol/m^2s
P	Presión
R	Constante de los gases ideales ($J/(mol \cdot K)$)
T	Temperatura (K)
w_i	Fracción másica del componente i
x	Longitud a través de la membrana
x_i	Fracción molar del componente i

Superíndices

f	Alimento
L	Fase líquida de alimentación
m	Fase de membrana
n	Número de componentes
p	Permeado

Letras griegas

$\alpha_{i/j}$	Selectividad del componente i sobre el componente j
γ'_i	Coefficiente de actividad del componente i con respecto a la fracción másica
μ	Potencial químico
$\mu_{0,i}$	Potencial químico de i como componente puro

Bibliografía

- Abdehagh, N., Tezel, F. H., y Thibault, J. (2014). Separation techniques in butanol production: Challenges and developments. *Biomass and Bioenergy*, 60:222–246.
- Aguilera, A. F., Alopaeus, V., Christensen, L. P., Contreras-Zarazúa, G., Errico, M., Feng, X., Gómez-Castro, F. I., Antonio, C. G., Herrera, V. S., Kiss, A. A., et al. (2017). *Process Synthesis and Process Intensification: Methodological Approaches*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
- Ahmad, S. A. y Lone, S. R. (2012). Hybrid process (pervaporation-distillation): a review. *Int. J. Sci. Eng. Res*, 3(5):1–5.
- Annuaippanich, S., Patthana, J., y Phinyocheep, P. (2009). Mixed matrix membranes prepared from natural rubber/poly (vinyl alcohol) semi-interpenetrating polymer network (nr/pva semi-ipn) incorporating with zeolite 4a for the pervaporation dehydration of water–ethanol mixtures. *Chemical Engineering Science*, 64(23):4908–4918.
- ANH (2020). Agencia nacional de hidrocarburos: Reservas y producción de petróleo y gas, available: <https://www.anh.gov.co/atencion-al-ciudadano/documents>.
- Babi, D. K. y Gani, R. (2014). Hybrid distillation schemes: design, analysis, and application. In *Distillation*, pages 357–381. Elsevier.
- Babi, D. K., Holtbruegge, J., Lutze, P., Gorak, A., Woodley, J. M., y Gani, R. (2015). Sustainable process synthesis–intensification. *Computers & Chemical Engineering*, 81:218–244.
- Baker, R. (2004). *Membrane technology and applications*, John Wiley & Sons. *Ltd., New York, NY*.
- Baker, R. W. (2012). *Membrane technology and applications*. John Wiley & Sons.
- Baldea, M. y Edgar, T. F. (2018). Dynamic process intensification. *Current opinion in chemical engineering*, 22:48–53.
- Bausa, J. y Marquardt, W. (2001). Detailed modeling of stationary and transient mass transfer across pervaporation membranes. *AIChE journal*, 47(6):1318–1332.
- Beltrán Gómez, L. V. et al. (2016). Análisis de los diferentes tipos de energías alternativas y su implementación en Colombia. Master's thesis.
- Bolto, B., Hoang, M., y Xie, Z. (2011). A review of membrane selection for the dehydration of aqueous ethanol by pervaporation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 50(3):227–235.

- Bolto, B., Tran, T., Hoang, M., y Xie, Z. (2009). Crosslinked poly (vinyl alcohol) membranes. *Progress in polymer science*, 34(9):969–981.
- Chapman, P. D., Oliveira, T., Livingston, A. G., y Li, K. (2008). Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 318(1-2):5–37.
- Chung, T.-S., Jiang, L. Y., Li, Y., y Kulprathipanja, S. (2007). Mixed matrix membranes (mmms) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. *Progress in polymer science*, 32(4):483–507.
- Crespo, J. y Brazinha, C. (2015). Fundamentals of pervaporation. In *Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation*, pages 3–17. Elsevier.
- Davis, R. A. (2002). Simple gas permeation and pervaporation membrane unit operation models for process simulators. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry–Plant Equipment–Process Engineering–Biotechnology*, 25(7):717–722.
- Díaz, V. H. G., Prado-Rubio, O. A., Willis, M. J., y von Stosch, M. (2017). Dynamic hybrid model for ultrafiltration membrane processes. In *Computer Aided Chemical Engineering*, volume 40, pages 193–198. Elsevier.
- Dong, Y., Zhang, L., Shen, J., Song, M., y Chen, H. (2006). Preparation of poly (vinyl alcohol)-sodium alginate hollow-fiber composite membranes and pervaporation dehydration characterization of aqueous alcohol mixtures. *Desalination*, 193(1-3):202–210.
- Drioli, E., Stankiewicz, A. I., y Macedonio, F. (2011). Membrane engineering in process intensification—an overview. *Journal of Membrane Science*, 380(1-2):1–8.
- Duque Escobar, G. (2018). Calentamiento global en colombia. *Escuela de Arquitectura y Urbanismo*.
- Echevarría Villa, D. et al. (2018). Membranas compuestas con selectividad mejorada para la separación de butanol mediante pervaporación.
- Enagi, I. I., Al-Attab, K., y Zainal, Z. (2018). Liquid biofuels utilization for gas turbines: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90:43–55.
- Fan, S., Xiao, Z., Li, M., Li, S., Zhou, T., Hu, Y., y Wu, S. (2017). Pervaporation performance in pdms membrane bioreactor for ethanol recovery with running water and air as coolants at room temperature. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 92(2):292–297.
- Feng, X. y Huang, R. Y. (1997). Liquid separation by membrane pervaporation: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(4):1048–1066.
- Fernández-Linares, L. C., Montiel-Montoya, J., Millán-Oropeza, A., y Badillo-Corona, J. A. (2012). Producción de biocombustibles a partir de microalgas. *Ra Ximhai*, 8(3):101–115.

- FNB (2018). Federación nacional de biocombustibles: Oferta y demanda de etanol, available: <https://www.fedebiocombustibles.com/>.
- Fu, C., Cai, D., Hu, S., Miao, Q., Wang, Y., Qin, P., Wang, Z., y Tan, T. (2016). Ethanol fermentation integrated with pdms composite membrane: An effective process. *Bioresource technology*, 200:648–657.
- Fu, Y.-J., Lai, C.-L., Chen, J.-T., Liu, C.-T., Huang, S.-H., Hung, W.-S., Hu, C.-C., y Lee, K.-R. (2014). Hydrophobic composite membranes for separating of water–alcohol mixture by pervaporation at high temperature. *Chemical Engineering Science*, 111:203–210.
- Gooding, C. H. y Bahouth, F. J. (1985). Membrane-aided distillation of azeotropic solutions. *Chemical Engineering Communications*, 35(1-6):267–279.
- Górak, A. y Stankiewicz, A. (2018). *Intensification of Biobased Processes*, volume 55. Royal Society of Chemistry.
- Guerrero, A. B., Ballesteros, I., y Ballesteros, M. (2018). The potential of agricultural banana waste for bioethanol production. *Fuel*, 213:176–185.
- GVR (2020). Grand view research: Ethanol market size, share & trends analysis report by source, 2020 - 2027, available: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/ethanol-market>.
- Hafid, H. S., Shah, U. K. M., Baharuddin, A. S., Ariff, A. B., et al. (2017). Feasibility of using kitchen waste as future substrate for bioethanol production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74:671–686.
- Hajjari, M., Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., y Ghanavati, H. (2017). A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72:445–464.
- Heintz, A. y Stephan, W. (1994). A generalized solution—diffusion model of the pervaporation process through composite membranes part i. prediction of mixture solubilities in the dense active layer using the uniquac model. *Journal of Membrane Science*, 89(1-2):143–151.
- Holtbruegge, J., Kuhlmann, H., y Lutze, P. (2015). Process analysis and economic optimization of intensified process alternatives for simultaneous industrial scale production of dimethyl carbonate and propylene glycol. *Chemical Engineering Research and Design*, 93:411–431.

- Inoue, T., Nagase, T., Hasegawa, Y., Kiyozumi, Y., Sato, K., Nishioka, M., Hamakawa, S., y Mizukami, F. (2007). Stoichiometric ester condensation reaction processes by pervaporative water removal via acid-tolerant zeolite membranes. *Industrial & engineering chemistry research*, 46(11):3743–3750.
- Ji, L., Shi, B., y Wang, L. (2015). Pervaporation separation of ethanol/water mixture using modified zeolite filled pdms membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(17).
- Jyoti, G., Keshav, A., y Anandkumar, J. (2015). Review on pervaporation: theory, membrane performance, and application to intensification of esterification reaction. *Journal of Engineering*, 2015.
- Li, G. y Bai, P. (2012). New operation strategy for separation of ethanol–water by extractive distillation. *Industrial & engineering chemistry research*, 51(6):2723–2729.
- López-Murillo, L. H., Grisales-Díaz, V. H., Pinelo, M., y Prado-Rubio, O. A. (2021). Ultrafiltration intensification by dynamic operation: Insights from hybrid modelling. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, page 108618.
- López-Zamora, S. M., Fontalvo, J., y Gómez-García, M. Á. (2013). Pervaporation membrane reactor design guidelines for the production of methyl acetate. *Desalination and Water Treatment*, 51(10-12):2387–2393.
- Lutze, P., Babi, D. K., Woodley, J. M., y Gani, R. (2013). Phenomena based methodology for process synthesis incorporating process intensification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(22):7127–7144.
- Lutze, P. y Gorak, A. (2013). Reactive and membrane-assisted distillation: Recent developments and perspective. *Chemical engineering research and design*, 91(10):1978–1997.
- Madenoor Ramapriya, G., Tawarmalani, M., y Agrawal, R. (2014). Thermal coupling links to liquid-only transfer streams: A path for new dividing wall columns. *AIChE Journal*, 60(8):2949–2961.
- Marriott, J. y Sørensen, E. (2003). A general approach to modelling membrane modules. *Chemical engineering science*, 58(22):4975–4990.
- Marriott, J., Sørensen, E., y Bogle, I. (2001). Detailed mathematical modelling of membrane modules. *Computers & Chemical Engineering*, 25(4-6):693–700.
- Moriyama, N., Nagasawa, H., Kanezashi, M., y Tsuru, T. (2018). Pervaporation dehydration of aqueous solutions of various types of molecules via organosilica membranes: Effect of membrane pore sizes and molecular sizes. *Separation and Purification Technology*, 207:108–115.

- Moulijn, J. A., Stankiewicz, A., Grievink, J., y Górak, A. (2008). Process intensification and process systems engineering: a friendly symbiosis. *Computers & Chemical Engineering*, 32(1-2):3–11.
- Naciones Unidas, N. (2019). La agenda 2030 y los objetivos de desarrollo sostenible: una oportunidad para américa latina y el caribe. objetivos, metas e indicadores mundiales.
- Nguyen, Q., Bowyer, J., Howe, J., Bratkovich, S., Groot, H., Pepke, E., y Fernholz, K. (2017). Global production of second generation biofuels: Trends and influences.
- Nigam, P. S. y Singh, A. (2011). Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in energy and combustion science*, 37(1):52–68.
- Nunes, S. P. y Peinemann, K.-V. (2007). Membrane technology in the chemical industry second. *Environmental Engineering and Management Journal*, 6(1):75–76.
- Ong, Y. K., Shi, G. M., Le, N. L., Tang, Y. P., Zuo, J., Nunes, S. P., y Chung, T.-S. (2016). Recent membrane development for pervaporation processes. *Progress in Polymer Science*, 57:1–31.
- Ong, Y. K., Wang, H., y Chung, T.-S. (2012). A prospective study on the application of thermally rearranged acetate-containing polyimide membranes in dehydration of biofuels via pervaporation. *Chemical engineering science*, 79:41–53.
- Paterson, P. (2017). Calentamiento global y cambio climático en sudamérica. *Revista Política y Estrategia*, (130):153–188.
- Pérez, A. D., Rodríguez-Barona, S., y Fontalvo, J. (2019). Integration of a liquid membrane in taylor flow regime with a fermentation by lactobacillus casei atcc 393 for in-situ lactic acid removal. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 140:85–90.
- Prado-Rubio, O., Jørgensen, S. B., y Jonsson, G. (2011). Reverse electro-enhanced dialysis for lactate recovery from a fermentation broth. *Journal of membrane science*, 374(1-2):20–32.
- Prado-Rubio, O. A. (2010). *Integration of Bioreactor and Membrane Separation Processes: A Model Based Approach: Reverse Electro-Enhanced Dialysis process for lactic acid fermentation*. PhD thesis.
- Prado-Rubio, O. A. (2015). Operación dinámica de sistemas para alcanzar intensificación de procesos. *Libros Editorial UNIMAR*.
- Qiu, B., Wang, Y., Fan, S., Liu, J., Jian, S., Qin, Y., Xiao, Z., Tang, X., y Wang, W. (2019). Ethanol mass transfer during pervaporation with pdms membrane based on solution-diffusion model considering concentration polarization. *Separation and Purification Technology*, 220:276–282.

- Reay, D., Ramshaw, C., y Harvey, A. (2013). *Process Intensification: Engineering for efficiency, sustainability and flexibility*. Butterworth-Heinemann.
- REN21 (2016). Global status report, available: https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/ren21_gsr2016_fullreport_en_11.pdf.
- Saini, J. K., Saini, R., y Tewari, L. (2015). Lignocellulosic agriculture wastes as biomass feedstocks for second-generation bioethanol production: concepts and recent developments. *3 Biotech*, 5(4):337–353.
- Sarmiento, Á. Z. et al. (2015). Ciencia y tecnología en el plan nacional de desarrollo 2014–2018: “todos por un nuevo país”. Technical report, UN-RCE-CID.
- Sepúlveda, J. A. M., Junco, L. M. P., y Casallas, M. R. (2017). Producción de biocombustibles en Colombia a partir de fuentes no convencionales. *Puente*, 9(2):79–85.
- Shin, Y., Taufique, M. F. N., Devanathan, R., Cutsforth, E. C., Lee, J., Liu, W., Fifield, L. S., y Gotthold, D. W. (2019). Highly selective supported graphene oxide membranes for water-ethanol separation. *Scientific reports*, 9(1):1–11.
- Slater, C. S., Hickey, P., y Juricic, F. (1990). Pervaporation of aqueous ethanol mixtures through poly (dimethyl siloxane) membranes. *Separation Science and Technology*, 25(9–10):1063–1077.
- Smuleac, V., Wu, J., Nemser, S., Majumdar, S., y Bhattacharyya, D. (2010). Novel perfluorinated polymer-based pervaporation membranes for the separation of solvent/water mixtures. *Journal of membrane science*, 352(1–2):41–49.
- Sowa, S. W., Baldea, M., y Contreras, L. M. (2014). Optimizing metabolite production using periodic oscillations. *PLoS computational biology*, 10(6):e1003658.
- Stafford, W., Lotter, A., Brent, A., y von Maltitz, G. (2017). Biofuels technology: A look forward. Technical report, WIDER Working Paper.
- Stankiewicz, A. y Moulijn, J. A. (2002). Process intensification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(8):1920–1924.
- Stephen, J. L. y Periyasamy, B. (2018). Innovative developments in biofuels production from organic waste materials: A review. *Fuel*, 214:623–633.
- Sterman, L. E. y Ydstie, B. E. (1990). The steady-state process with periodic perturbations. *Chemical Engineering Science*, 45(3):721–736.
- Tamayo Arias, J. A., Higuera, J. C., López, M., y Ospina Martínez, V. (2016). Plan estratégico de ciencia, tecnología e innovación para el departamento de caldas.

- Taylor, R. y Krishna, R. (1993). *Multicomponent mass transfer*, volume 2. John Wiley & Sons.
- Tusel, G. y Ballweg, A. (1983). Method and apparatus for dehydrating mixtures of organic liquids and water. US Patent 4,405,409.
- UNCTAD (2016). United nations conference on trade and development: Second-generation biofuel markets: State of play, trade and developing country perspectives, available: <https://unctad.org/webflyer/second-generation-biofuel-markets-state-play-trade-and-developing-country-perspectives>.
- Uyazán, A., Gil, I., Aguilar, J., Rodríguez, G., y Caicedo, L. (2002). Producción de alcohol carburante por destilación azeotrópica homogénea con glicerina. *Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Ingeniería Química*.
- Vaghari, H., Eskandari, M., Sobhani, V., Berenjian, A., Song, Y., y Jafarizadeh-Malmiri, H. (2015). Process intensification for production and recovery of biological products. *American Journal of Biochemistry & Biotechnology*, 11(1):37.
- Van Baelen, D., Van der Bruggen, B., Van den Dungen, K., Degreève, J., y Vandecasteele, C. (2005). Pervaporation of water–alcohol mixtures and acetic acid–water mixtures. *Chemical Engineering Science*, 60(6):1583–1590.
- Wang, Q., Li, N., Bolto, B., Hoang, M., y Xie, Z. (2016). Desalination by pervaporation: A review. *Desalination*, 387:46–60.
- Wijmans, J. G. y Baker, R. W. (1995). The solution-diffusion model: a review. *Journal of membrane science*, 107(1-2):1–21.
- Xu, D., Loo, L. S., y Wang, K. (2010). Pervaporation performance of novel chitosan-poss hybrid membranes: Effects of poss and operating conditions. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 48(21):2185–2192.
- Xue, C., Zhao, X.-Q., Liu, C.-G., Chen, L.-J., y Bai, F.-W. (2013). Prospective and development of butanol as an advanced biofuel. *Biotechnology advances*, 31(8):1575–1584.
- Yan, L., Edgar, T. F., y Baldea, M. (2018). Dynamic process intensification of binary distillation via periodic operation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*.
- Zhao, C., Wu, H., Li, X., Pan, F., Li, Y., Zhao, J., Jiang, Z., Zhang, P., Cao, X., y Wang, B. (2013). High performance composite membranes with a polycarbophil calcium transition layer for pervaporation dehydration of ethanol. *Journal of membrane science*, 429:409–417.

2 Desarrollo y sintonización del modelo termodinámico para pervaporación

Resumen

La pervaporación es un proceso de separación empleado para sustituir los métodos convencionales que presentan grandes consumos energéticos, como la destilación. Dentro de sus principales aplicaciones está la deshidratación de mezclas azeotrópicas como el caso del agua-etanol con membranas de acetato de polivinilo (PVA) y la obtención de etanol en procesos de fermentación con membranas de polidimetilsiloxano (PDMS). Un factor fundamental en el modelado de procesos de pervaporación es la predicción del equilibrio termodinámico entre la mezcla líquida y la membrana. Este es importante porque la fuerza impulsora para el transporte del componente de interés es el gradiente de potencial químico entre la solución y la membrana polimérica. Por lo tanto, conocer la composición de equilibrio de las sustancias de alimentación dentro de la membrana es el punto de partida para determinar cómo será el transporte de masa. En este capítulo se realiza la estimación de los parámetros de interacción binaria del modelo Flory-Huggins para la mezcla etanol - agua - PVA y etanol - agua - PDMS. Considerando datos experimentales de la literatura, se realizan optimizaciones globales con el algoritmo genético (ga) en MATLAB[®] 2019 b. Se investigó la influencia de diferentes funciones objetivo debido a la naturaleza altamente no lineal del modelo. A partir de este análisis es posible evidenciar que la elección de la función objetivo no es trivial, sino que afecta el ajuste de los puntos experimentales y por lo tanto es necesario considerar distintos enfoques en la optimización. Como resultado se tienen dos modelos termodinámicos para la predicción de las composiciones másicas de agua y etanol en equilibrio con la membrana. Para ambas estimaciones, los intervalos de confianza indican que se tiene una gran certeza del valor numérico de los parámetros hallados en la optimización.

2.1. Introducción

Una de las alternativas más llamativas para garantizar seguridad energética mientras se mitiga la huella de carbono y desacelerar los efectos adversos del cambio climático, es aumentar el uso de los combustibles provenientes de recursos renovables como la biomasa. Desde esta perspectiva se proyecta la producción de bioetanol, uno de los biocombustibles que se produ-

ce en mayor volumen hasta ahora y que proviene principalmente de materias primas basadas en el azúcar y el almidón (Liu et al., 2019). Sin embargo, la eficiencia en la producción de bioetanol en biorrefinerías de primera y segunda generación, se ve limitada por la etapa de separación donde se presenta un alto costo en los sistemas de destilación, en algunos casos, la etapa de separación representa el 62 % del costo anual total (Li y Bai, 2012). Las tecnologías basadas en membranas tales como la pervaporación, ofrecen una solución potencial para diversas separaciones de interés en la industria química incluyendo la obtención de bioetanol (Figueroa Paredes, 2018). La pervaporación ha sido aplicada a la separación de la mezcla etanol - agua, ya sea con membranas selectivas al agua (PVA) para la deshidratación de mezclas azeotrópicas o con membranas selectivas al etanol (PDMS) para su remoción *in situ* en procesos de fermentación. Dentro de las principales ventajas de la pervaporación se encuentra una baja demanda de energía en comparación con la involucrada en los procesos convencionales de separación, Kunnakorn et al. (2013) reporta que un sistema de destilación azeotrópica consume 52 % más de energía que la pervaporación. Además, la pervaporación no está limitada para la separación de mezclas azeotrópicas y permite la recuperación de sustancias de alto valor agregado que están diluidas en agua (Jonquières et al., 2002). A pesar de sus múltiples ventajas, la adopción a escala industrial de la pervaporación ha resultado poco satisfactoria desde el punto de vista económico por los altos costos de inversión de las unidades de membrana (Figueroa Paredes, 2018).

Desde el punto de vista de facilitar la adopción industrial de la tecnología, es importante determinar las condiciones más favorables para el módulo de membrana, incluyendo el análisis de la posible intensificación del proceso. En la actualidad, el modelado y simulación de procesos ha permitido evaluar en una etapa temprana tanto la viabilidad técnico-económica como el impacto ambiental de nuevas tecnologías para determinadas condiciones de operación. Por tanto, mediante simulación también es posible conocer el rendimiento del proceso y optimizar su desempeño de acuerdo al impacto ambiental y/o costos de producción.

Para el modelado del proceso de pervaporación, es clave predecir el equilibrio termodinámico entre la mezcla de alimentación y la membrana. Esto es necesario para plantear el modelo de transporte a través de la capa polimérica. Aunque existen múltiples modelos basados en el coeficiente de actividad para mezclas multicomponente como el equilibrio líquido-líquido o el equilibrio líquido-vapor, el caso de pervaporación es especial porque tiene una fase de membrana polimérica con peso molecular alto. En la literatura, hay evidencia de varios modelos termodinámicos empleados para describir la etapa de absorción durante la pervaporación, entre ellos el de Flory-Huggins, UNIQUAC, UNIFAC, volumen libre de actividad específica (ASOG-FV), NRTL modificado y ley de Henry (Shokouhi et al., 2016; Favre et al., 1995; Cen et al., 2002; Yen et al., 2012; Peng et al., 2005; Noriega Valencia, 2010). Entre los anteriores, el modelo de Flory-Huggins es interesante pues ha sido ampliamente usado dada su relativa simplicidad y bajo número de parámetros, brindando a su vez una buena predicción del com-

portamiento de fase de las soluciones poliméricas (Aryanti et al., 2018). Se han presentado varios trabajos donde se usa este modelo en diferentes aplicaciones como la descripción de la solubilidad de solventes para aglutinantes poliméricos (Lindvig et al., 2002), análisis de mezclas de polímeros no polares con simulaciones de dinámica molecular (Zhang et al., 2017), determinación de la estabilidad de productos farmacéuticos en PVP (Zhao et al., 2011), la dispersión de nanotubos de carbono en matrices poliméricas para desarrollo de materiales estructurales (Maiti et al., 2005) y en el diseño de membranas poliméricas mediante el método de inversión de fase (Aryanti et al., 2018).

El modelo de Flory-Huggins permite calcular la actividad para sistemas solvente-polímero incluyendo la entropía causada por la mezcla de los solutos, debido a la gran diferencia en el tamaño molecular con respecto a la membrana (Baker, 2012). Los parámetros de interacción entre los componentes de la mezcla son independientes del peso molecular del polímero, pero deben ser estimados a través de datos experimentales (Peng et al., 2005). El objetivo de este capítulo es investigar el ajuste y calidad del modelo de Flory-Huggins para dos sistemas ternarios: agua-etanol-PVA y agua-etanol-PDMS. Para esto se evalúa el impacto de la selección de la función objetivo define la calidad de la predicción obtenida y la influencia de dos herramientas de optimización en el ajuste de los parámetros de interacción binaria del modelo. Para resolver el problema de estimación de parámetros, se implementó el algoritmo de optimización global estocástico basado en función objetivo única, algoritmo genético (ga) en MATLAB[®]. Para la solución de las ecuaciones algebraicas del modelo de Flory-Huggins, se empleó el algoritmo genético multiobjetivo (gamultiobj) que permite implementar en la optimización dos funciones objetivo. Adicionalmente, se consideraron diferentes enfoques de la función objetivo y varios criterios de convergencia de la optimización en la estimación de los parámetros. Como resultado se obtuvieron dos ajustes para la mezcla de agua-etanol-PVA y dos ajustes para agua-etanol-PDMS que predicen correctamente la tendencia de la composición dentro del polímero en equilibrio a diferentes concentraciones de alimento. Los resultados de esta investigación son relevantes para el diseño de sistemas de pervaporación basados en modelos más confiables debido a los esfuerzos realizados en la metodología usada en la estimación de parámetros en aras de incrementar la confiabilidad de los resultados para un sistema complejo.

2.2. Metodología

El punto de partida para la implementación de un modelo de transporte de masa en membranas es determinar la composición de las sustancias de alimentación en equilibrio con la membrana. Para conocer esta condición se requieren de dos modelos termodinámicos de actividad: uno para la mezcla de alimentación (etanol-agua) y otro para la mezcla ternaria (agua-etanol-polímero). En el primer caso, con el modelo NRTL se obtiene la actividad de los componentes en la solución de alimentación. Esta información se emplea en el segundo

modelo para conocer las fracciones másicas de los componentes de la mezcla dentro de la membrana con el modelo termodinámico de Flory-Huggins. Aunque en la literatura se encuentran reportados algunos valores de los parámetros de interacción binaria de este modelo, estos no pueden ser usados de forma genérica para todos los sistemas. Esto se debe a que en cada sistema de pervaporación se tiene una membrana que fue preparada bajo condiciones específicas y esto hace que tenga propiedades particulares. Por lo tanto, la interacción con la mezcla de alimentación depende directamente de las características de la membrana. Como estrategia de estimación se realizaron ajustes para cada sistema ternario (etanol - agua - polímero) analizando diferentes funciones objetivo para tener un panorama detallado de los posibles ajustes. Además, es importante realizar múltiples veces el proceso de estimación de parámetros debido a que el modelo es altamente no lineal y el algoritmo genético que se usa en la optimización es de naturaleza estocástica. Así, para llegar a un mínimo global se requiere de la múltiple ejecución de los algoritmos de optimización para incrementar la posibilidad de llegar al mínimo global.

Una visión general de las etapas aplicadas en esta metodología es mostrada en la figura **2.1**, allí se plantea de forma resumida los pasos para el desarrollo de los modelos. Primero se realizó la revisión bibliográfica seguida por el desarrollo del modelo de la actividad en la mezcla de alimentación (NRTL) y el modelo de equilibrio entre la alimentación y la membrana (Flory-Huggins). Después, se procedió a la solución de las ecuaciones Flory-Huggins con el algoritmo genético multiobjetivo (gamultiobj), esta estrategia se utilizó para poder incluir restricciones al momento de resolver las ecuaciones algebraicas del modelo que permitía evitar encontrar soluciones sin sentido físico. Luego, el algoritmo genético (ga) se ejecutó para realizar la estimación de los parámetros, esta etapa se realizó con 3 funciones objetivo diferentes. Con base a los resultados obtenidos en esta estimación inicial, se disminuye la zona de búsqueda de las optimizaciones para refinar el ajuste original. Finalmente, para determinar la calidad de las estimaciones, se calcularon los intervalos de confianza de los parámetros y de los predictores. En la sección 2.2.1 se describen de forma general los procedimientos experimentales llevados a cabo para calcular la solubilidad de agua y etanol en el polímero. En las secciones 2.2.2 y 2.2.3 se reportan las ecuaciones de los modelos NRTL y Flory-Huggins para determinar las actividades de la fase de alimento y la membrana, respectivamente. Finalmente, en la sección 2.2.4 se plantean las estrategias de optimización empleadas en las estimaciones.

2.2.1. Datos experimentales de equilibrio etanol-agua-polímero

Para lograr el ajuste del modelo se usaron datos experimentales tomados de dos procesos diferentes para la mezcla agua-etanol en equilibrio con el material polimérico puro. En uno de ellos se analizó la solubilidad de la mezcla en PVA (membrana selectiva al agua útil para deshidratación de la mezcla etanol-agua) y en el otro experimento se midió la solubilidad en PDMS (selectiva al etanol, útil para remoción *in situ* de etanol del caldo de fermentación).



Figura 2.1: Metodología propuesta para la sintonización del modelo termodinámico.

Para el primer sistema, Hauser et al. (1989) determinaron la solubilidad de sustancias orgánicas como el etanol en PVA para diferentes concentraciones de etanol en la mezcla de alimentación, desde 0 a 100 % w/w . Para esto, una muestra de material polimérico puro se sumerge en una mezcla líquida de agua-etanol de composición conocida. Una vez estabilizado el sistema, evidente porque se ha detenido el hinchamiento, la membrana se extrae y la mezcla que rodea la muestra del polímero es analizada por cromatografía de gases y espectroscopía de infrarrojo para finalmente calcular las fracciones másicas de los componentes dentro de la membrana de PVA.

Para el segundo sistema, Noriega Valencia (2010) empleó una membrana de PDMS. Esta se depositó sobre un soporte cilíndrico de cerámica de 5 mm de diámetro externo y 30 cm de longitud y fue recubierto con γ -alúmina para evitar el hinchamiento del polímero e incrementar la resistencia mecánica. Para determinar la solubilidad y conocer las fracciones de equilibrio de los componentes dentro de la membrana, el material polimérico es sumergido en un tubo de volumen graduado que contiene una solución de concentración conocida de agua-etanol y mercurio. Una vez se alcanza el equilibrio, la cantidad de sustancia que es absorbida por el polímero se mide tomando como referencia el cambio de altura que tuvo la mezcla alcohólica. De esta forma se obtienen las fracciones másicas dentro de la membrana de PDMS para composiciones de etanol de 0 a 10 % w/w .

2.2.2. Modelo termodinámico para la mezcla de alimentación (NRTL)

En el módulo de pervaporación en el lado del retenido se tiene la condición de equilibrio:

$$a_i^L = a_i^m \quad (2.1)$$

Donde: a_i^L es la actividad del componente i en la fase líquida de alimento y a_i^m es la actividad de i en la fase de membrana.

La actividad en la alimentación se calculó mediante un modelo termodinámico para mezclas líquidas NRTL (Non - Random - Two - Liquid). Teniendo en cuenta que el peso molecular del material polimérico de la membrana no puede ser determinado de forma precisa, es conveniente utilizar un modelo con fracciones másicas como se muestra en la ecuación 2.2 (Gonçalves et al., 2002).

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \frac{\tau_{ji} G_{ji} w_j}{M_j}}{\sum_{j=1}^n \frac{G_{ji} w_j}{M_j}} + \sum_{j=1}^n \left[\frac{w_j G_{ji}}{M_j \sum_{k=1}^n \frac{G_{kj} w_k}{M_k}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^n \frac{\tau_{kj} G_{kj} w_k}{M_k}}{\sum_{k=1}^n \frac{G_{kj} w_k}{M_k}} \right) \right] \quad (2.2)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}), \quad \tau_{ij} = \frac{A_{ij}}{T} \quad y \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji}$$

Donde A_{ij} y α_{ij} son parámetros de interacción del modelo NRTL, w es la fracción másica, M es el peso molecular del componente, T es la temperatura del equilibrio y n es el número de componentes en la mezcla. Para el sistema agua (i) y etanol (j) se tiene que $A_{ij}/K = -10.984$, $A_{ji}/K = -173.64$ y $\alpha_{ij} = 0.15018$ (Gonçalves et al., 2002). En este caso, el modelo para la mezcla binaria agua-etanol no requiere de la estimación de parámetros porque la interacción entre estos componentes ha sido estudiada ampliamente y se tiene confianza en usar los valores ya reportados.

2.2.3. Modelo termodinámico para el equilibrio con la membrana (Flory-Huggins)

Como se mencionó anteriormente, el modelo Flory-Huggins permite la obtención de la composición de equilibrio en la membrana para el agua y el etanol una vez se conoce la actividad en la mezcla de alimentación. Teniendo en cuenta que, cada membrana tiene unas características particulares que dependen del método de preparación, los parámetros de interacción binaria entre los componentes de la alimentación y el polímero (X_{s1s2} , X_{s1p} , X_{s2p}) deben ser estimados. Estos hacen parte del sistema de Flory-Huggins que se describe en las ecuaciones 2.3 y 2.4 (Favre et al., 1995):

$$\begin{aligned} \ln(a_{s1}) = \ln(\phi_{s1}) + (1 - \phi_{s1}) - \left(\frac{V_{s1}}{V_{s2}}\right) \cdot \phi_{s2} - \left(\frac{V_{s1}}{V_p}\right) \cdot \phi_p + (X_{s1s2} \cdot \phi_{s2} + X_{s1p} \cdot \phi_p)(\phi_{s2} + \phi_p) \dots \\ - X_{s2p} \cdot \left(\frac{V_{s1}}{V_{s2}}\right) \cdot \phi_{s2} \cdot \phi_p \end{aligned} \quad (2.3)$$

$$\begin{aligned} \ln(a_{s2}) = \ln(\phi_{s2}) + (1 - \phi_{s2}) - \left(\frac{V_{s2}}{V_{s1}}\right) \cdot \phi_{s1} - \left(\frac{V_{s2}}{V_p}\right) \cdot \phi_p + \left[X_{s1s2} \cdot \phi_{s1} \cdot \left(\frac{V_{s2}}{V_{s1}}\right) + X_{s2p} \cdot \phi_p \right] \dots \\ - X_{s1p} \cdot \left(\frac{V_{s2}}{V_{s1}}\right) \cdot \phi_{s1} \cdot \phi_p \end{aligned} \quad (2.4)$$

$$\phi_{s1} + \phi_{s2} + \phi_p = 1 \quad (2.5)$$

Donde: a_i es la actividad del componente i en la mezcla líquida de alimentación calculada con el modelo NRTL, V_i es el volumen molar del componente i , ϕ_i es la fracción de volumen del componente i , y X_{ij} es el parámetro de interacción entre los componentes ij que pueden ser: s_1 : agua, s_2 : etanol y p : polímero. La ecuación 2.5 se utilizó como restricción para la solución de las ecuaciones 2.3 y 2.4, que deben ser resueltas dentro de la optimización para la estimación de los parámetros.

Dado que los datos experimentales están reportados en fracciones másicas, las fracciones volumétricas obtenidas del modelo, deben transformarse a fracciones másicas resolviendo el sistema conformado por las ecuaciones 2.6, 2.7 y 2.8.

$$\phi_{s1} = \frac{\frac{w_{s1}}{\rho_{s1}}}{\frac{w_{s1}}{\rho_{s1}} + \frac{w_{s2}}{\rho_{s2}} + \frac{w_p}{\rho_p}} \quad (2.6)$$

$$\phi_{s2} = \frac{\frac{w_{s2}}{\rho_{s2}}}{\frac{w_{s1}}{\rho_{s1}} + \frac{w_{s2}}{\rho_{s2}} + \frac{w_p}{\rho_p}} \quad (2.7)$$

$$\phi_p = \frac{\frac{w_p}{\rho_p}}{\frac{w_{s1}}{\rho_{s1}} + \frac{w_{s2}}{\rho_{s2}} + \frac{w_p}{\rho_p}} \quad (2.8)$$

Investigaciones preliminares mostraron dificultad de convergencia asociada a los métodos abiertos de solución de ecuaciones algebraicas en MATLAB[®]. Debido a esto, se optó por usar el algoritmo genético multiobjetivo (gamultiobj) en MATLAB[®] para la solución de estas ecuaciones. Con esta optimización, se estimó el valor de las fracciones másicas de tal forma que la solución puede ajustarse a los datos experimentales de ambos componentes. Además, al utilizar un optimizador como método de solución de ecuaciones algebraicas, es posible considerar restricciones de las variables que permiten obtener una solución con factibilidad física. Para la primera etapa de la estimación (paso 3 de la figura 2.1), el gamultiobj fue ejecutado una vez y 50 veces en la segunda etapa (paso 4 de la figura 2.1). Esto fue necesario porque el algoritmo genético, al partir de condiciones iniciales aleatorias, puede converger a diferentes valores de las funciones objetivo. Por lo tanto, para determinar una solución acertada fue necesario evaluarlo varias veces y tomar el valor mínimo de las 50 ejecuciones.

2.2.4. Estimación de parámetros de interacción binaria

Para el modelo de Flory-Huggins es necesario estimar 3 parámetros: X_{s1s2} , X_{s1p} y X_{s2p} . Para esto, se empleó una sola función objetivo y se realizó utilizando el algoritmo genético (ga)

en MATLAB[®] 2019b. Al igual que la función gamultiobj, ga es un método estocástico porque usa una distribución aleatoria de diferentes puntos de partida en la búsqueda del punto mínimo (Edgar et al., 2001). La técnica de búsqueda para la solución es análoga al proceso de selección natural durante la evolución (Pelletier et al., 2006). Estos algoritmos de optimización global son útiles para modelos no lineales que presentan varios mínimos locales como el modelo tratado en este trabajo.

Los algoritmos genéticos (ga y gamultiobj) son de naturaleza estocástica y por lo tanto existe la posibilidad de que no converjan siempre a la misma solución en cada ejecución cuando se tiene un problema de optimización no convexo (Sanchez Rendón, 2020). Debido a esto, fue necesario realizar la estimación en dos etapas. En la primera (paso 3 de la figura **2.1**) se implementó la optimización para las tres funciones objetivo de las ecuaciones 2.9, 2.10 y 2.11.

$$f_{obj1} = \sum_{i=1}^n (\phi_{exp} - \phi_{cal})^2 \quad (2.9)$$

$$f_{obj2} = \sum_{i=1}^n (w_{exp} - w_{cal})^2 \quad (2.10)$$

$$f_{obj3} = \sum_{i=1}^n |w_{exp} - w_{cal}| \quad (2.11)$$

El criterio de convergencia para la optimización fue cumplir con el número máximo de generaciones, que por defecto está establecido como 100 veces el # parámetros, es decir 300 generaciones para este caso. De esta forma la función objetivo llegó aproximadamente al mismo valor en las últimas generaciones y se considera que el optimizador alcanza el valor mínimo de la función objetivo de esa ejecución. Para escoger los mejores ajustes, se compararon los valores de las funciones objetivo y se evalúa si la tendencia de las predicciones sigue el comportamiento de los datos experimentales. En la segunda etapa (paso 4 de la figura **2.1**), se afinó el campo de búsqueda de los parámetros de acuerdo a los valores obtenidos en la primera etapa restringiendo aún más los límites inferiores y superiores de los rangos de búsqueda de los algoritmos de optimización, esto permite reducir la correlación de los parámetros y por tanto incrementar la interpretabilidad de los mismos.

La calidad de la estimación se determinó con el cálculo de los intervalos de confianza de los parámetros estimados y para el predictor (valores calculados con el modelo) empleando el test de Wald para un nivel de significancia del 95% (Myers et al., 2012). Adicionalmente, el poder predictivo del modelo se evaluó mediante diagramas de paridad para ambos componentes.

2.3. Resultados

A continuación se muestran las diferentes optimizaciones obtenidas para los dos casos de estudio en pervaporación: remoción de agua con una membrana de PVA (Hauser et al., 1989) y remoción de etanol con una membrana de PDMS (Noriega Valencia, 2010).

2.3.1. Sintonización del modelo termodinámico para la membrana de PVA

El primer caso de estudio analizado fue el equilibrio agua-etanol-PVA. Con la primera etapa de la estimación de los parámetros (paso 3 de la figura 2.1), los valores de las 3 funciones objetivo (ecuaciones 2.9 a 2.11) fueron 0.079, 0.097 y 1.001, respectivamente. El orden de magnitud de la función objetivo 3, es mayor a las demás funciones porque en esta se comparó la diferencia absoluta de las fracciones másicas y en las otras la diferencia al cuadrado. Sin embargo, al analizar la tendencia del ajuste, se observó que la predicción con las funciones objetivo 1 y 2 es mejor que para la función objetivo 3, así que esta última fue excluida para los demás análisis. En la tabla 2.1, se muestran los resultados de los parámetros estimados con las 2 funciones objetivo seleccionadas en la segunda etapa de la estimación. El tiempo de simulación para cada estimación fue aproximadamente de 2 semanas en un computador de 8 GB de memoria RAM y procesador Intel Core i7-7700. El alto tiempo de simulación demuestra la complejidad del sistema, especialmente porque la optimización de la estimación de parámetros requiere de otra optimización interna para la solución del modelo.

Tabla 2.1: Parámetros estimados del modelo Flory-Huggins para la mezcla agua-etanol-PVA en la segunda etapa de estimación.

Parámetro	$f_{obj1} = \sum_{i=1}^n (\phi_{exp} - \phi_{cal})^2$	$f_{obj2} = \sum_{i=1}^n (w_{exp} - w_{cal})^2$
X_{s1s2}	$0.04443 \pm 1.60376 \times 10^{-8}$	$0.08840 \pm 2.81923 \times 10^{-8}$
X_{s1p}	$0.35357 \pm 2.01815 \times 10^{-8}$	$0.34111 \pm 2.90361 \times 10^{-8}$
X_{s2p}	$1.31844 \pm 1.91604 \times 10^{-8}$	$1.33588 \pm 5.11344 \times 10^{-8}$
f_{obj}	0.029	0.033

Una de las formas para analizar la precisión del ajuste es con el diagrama de paridad de la figura 2.2. Allí puede evidenciarse que, para el caso de la composición de agua, las 2 funciones objetivo tienen un comportamiento muy similar y la mayoría de predicciones están dentro de las líneas de desviación de $\pm 15\%$ (figura 2.2a). Sin embargo, en el ajuste para la curva de etanol (figura 2.2b) se presentan más valores fuera del intervalo de $\pm 15\%$ para

ambas funciones objetivo donde se presentaron errores de hasta el 65%. Esto se debe a que, a diferencia del agua, la tendencia de los datos de la composición de etanol presenta un comportamiento cóncavo como se mostrará más adelante, y por ende es más complejo predecir su comportamiento.

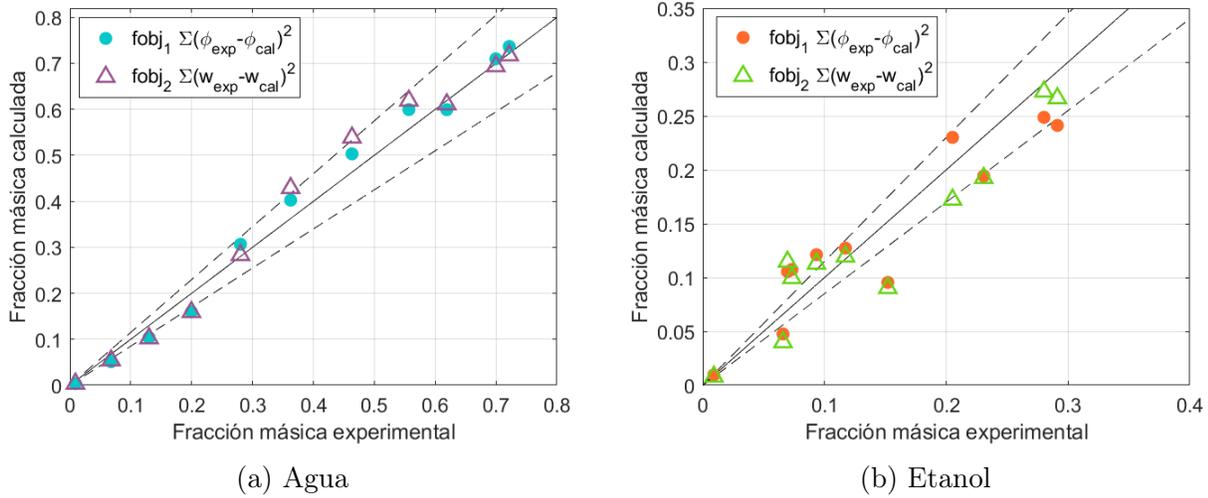
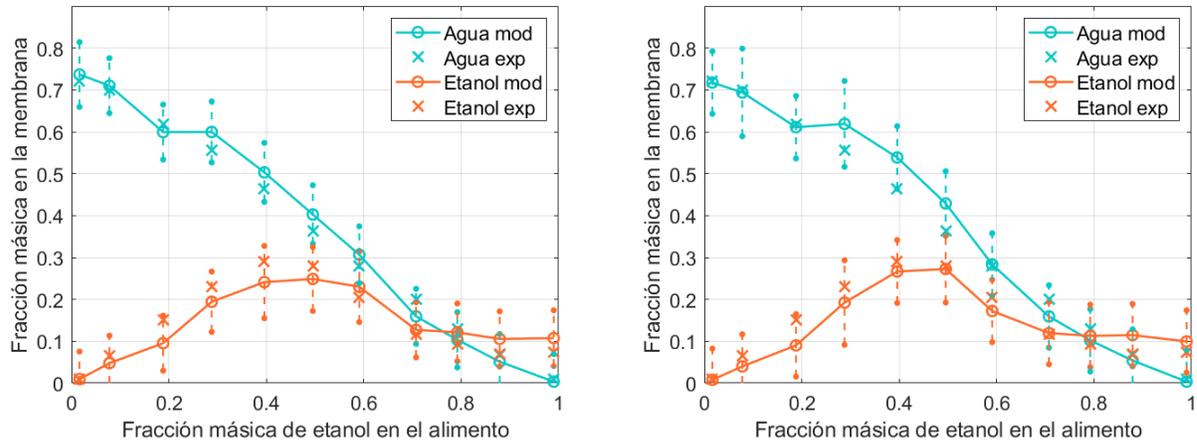


Figura 2.2: Diagrama de paridad del modelo para todos los conjuntos de parámetros estimados para la membrana de PVA. Las líneas de desviación son de $\pm 15\%$.

De acuerdo a lo mostrado en la tabla 2.1, todos los intervalos de confianza de los parámetros tienen un orden de magnitud muy pequeño ($O(1 \times 10^{-8})$). Un intervalo de confianza tan bajo en relación con el valor numérico del parámetro estimado indica una baja correlación entre estos. Esta situación es ventajosa pues se tiene gran certeza del valor numérico determinado. Esto se presenta gracias a que el modelo no está sobreparametrizado, limitando la posibilidad de que se generen múltiples soluciones que lleven a un mismo valor de función objetivo (i.e. compensación de parámetros). Es importante notar que los valores obtenidos de los parámetros pueden ser diferentes para cada función objetivo. Esto se da debido a que cada función objetivo genera una topología diferente y por lo tanto la solución encontrada no será la misma. Los parámetros de interacción de los solventes con el polímero X_{s1p} y X_{s2p} no presentan un cambio significativo con respecto a la función objetivo de la estimación. Por el contrario, en el parámetro de interacción entre el agua y el etanol (X_{s1s2}) presenta una sensibilidad más alta a la función objetivo usada. Esto se explica porque, en el cálculo de las funciones objetivo se comparan únicamente los valores de las fracciones del agua y el etanol y no las del polímero, debido a esto, el valor de su parámetro de interacción será afectado en mayor medida. Desde el punto de vista de la interpretabilidad de los parámetros, se tiene que un mayor valor de X_{ij} indica una baja interacción entre el componente i y el j (Aryanti et al., 2018). En las dos estimaciones realizadas X_{s2p} fue mayor que X_{s1p} , es decir, la interacción entre el agua y el polímero es mayor a la del etanol y el polímero. Esto es coherente pues el PVA es selectivo al agua y por lo tanto su afinidad con este componente es

mayor. Debido a que el valor de X_{s1s2} es menor al de X_{s1p} y a X_{s2p} se tiene una interacción más alta entre el agua y el etanol que con el polímero.

En la figura **2.3**, se muestran las predicciones del modelo con el intervalo de confianza del predictor, en contraste con los datos experimentales. La información allí reportada fue obtenida de la segunda etapa de la estimación (paso 4 de la figura **2.1**) con los parámetros reportados en la tabla **2.1**. Los valores alcanzados de ambas funciones objetivo fueron reducidos en un 63 % para la función objetivo 1 y 66 % para la función objetivo 2 con respecto a la primera etapa de estimación. Esto se logró gracias a que se realizaron dos estimaciones y a las múltiples ejecuciones de la optimización interna para garantizar una solución muy cercana a la óptima. De la figura **2.3** se observa que todos los datos experimentales se encuentran dentro del límite de predicción porque los intervalos de confianza del predictor incluyen el dato experimental. A pesar de que los intervalos de confianza de los parámetros son muy pequeños, el rango de los intervalos de confianza del predictor es grande. Esto puede darse porque en los valores calculados con el modelo se tiene en cuenta la propagación de la incertidumbre de todos los parámetros para cada dato calculado.



- (a) Ajuste con el conjunto de parámetros estimados con la función objetivo 1 ($f_{obj1} = \sum_{i=1}^n (\phi_{exp} - \phi_{cal})^2$)
- (b) Ajuste con el conjunto de parámetros estimados con la función objetivo 2 ($f_{obj1} = \sum_{i=1}^n (w_{exp} - w_{cal})^2$)

Figura 2.3: Composiciones en la membrana PVA con los intervalos de confianza del predictor.

En cuanto a la solubilidad que presentan los componentes en la membrana de PVA, en la figura **2.3** se observa que cuando se tiene sólo alguno de los dos componentes, la solubilidad de agua es de aproximadamente 72 % w/w y del etanol del 7 % w/w. Esto indica la alta selectividad del material al agua. Incluso, hasta que la alimentación alcanza un 70 % w/w de etanol, la cantidad de agua presente en la membrana es mayor a la cantidad de etanol

y muy similar para el resto de composiciones de la alimentación. Por tanto, gracias a la alta selectividad de la membrana, la transferencia de masa va a favorecer al agua aunque la actividad en la alimentación sea más alta para el etanol.

Considerando que los dos ajustes son similares, cualquiera de los dos conjuntos de parámetros puede ser utilizado para la predicción del equilibrio. Sin embargo, es de gran importancia notar que en algunas condiciones de alimentación, la diferencia entre el ajuste de las dos estimaciones es más significativa. Esto indica que la selección de la función objetivo permite guiar la calidad de la predicción cuando el modelo es no lineal y con comportamiento no monotónico como el caso de las composiciones de etanol. Por lo tanto, es conveniente seleccionar el modelo a emplear con base en un rango pequeño de la composición en el alimento para obtener una mejor predicción en la zona que se esté modelando y poder así emplearse el modelo para el diseño del equipo. Teniendo en cuenta que la membrana de PVA es selectiva al agua, lo más conveniente es emplear esta membrana para deshidratación de etanol donde la cantidad de agua presente es menor al 10 % w/w. Por lo tanto, debería usarse el modelo con los parámetros de la función objetivo 1, esta presenta mejor predicción para esta zona de operación.

2.3.2. Sintonización del modelo termodinámico para la membrana de PDMS

Para la membrana de PDMS, se realizó la estimación de parámetros para el modelo de Flory-Huggins usando las dos funciones objetivo de las ecuaciones 2.9 y 2.10. Teniendo en cuenta que el ajuste con esta membrana es para un rango de composición reducido, el tiempo de simulación no superó las 7 horas en un computador de 16 GB de memoria RAM y procesador AMD Ryzen 5-2500U. En la tabla **2.2** se reportan los parámetros estimados. De acuerdo a lo mostrado para la función objetivo 1, los intervalos de confianza son muy pequeños, la diferencia máxima con respecto al valor nominal es de $\pm 0.02\%$. De manera análoga al caso de la membrana de PVA, la baja correlación entre parámetros indica el grado de certeza de los valores calculados en la optimización y por ende su interpretabilidad. Para la función objetivo 2, en los intervalos de confianza de los parámetros X_{s1s2} y X_{s1p} se tiene una desviación máxima del valor estimado de hasta el 20 %. Esto implica que el valor hallado tiene una menor certeza numérica ya que puede estar en un rango más amplio de posibilidades porque puede ser compensado por variaciones en los otros parámetros.

A pesar de que el PDMS es selectivo al etanol, en la tabla **2.2** se aprecia que los parámetros de interacción son más altos para el etanol y el polímero (X_{s2p}) que para el agua y el polímero (X_{s1p}). Como se mencionó anteriormente, hay una relación inversa entre el parámetro y el grado de interacción entre las sustancias en cuestión (Aryanti et al., 2018). Por lo tanto,

Tabla 2.2: Parámetros estimados para el modelo Flory-Huggins para la membrana de PDMS en la segunda etapa de estimación.

Parámetro	$f_{obj1} = \sum_{i=1}^n (\phi_{exp} - \phi_{cal})^2$	$f_{obj2} = \sum_{i=1}^n (w_{exp} - w_{cal})^2$
X_{s1s2}	$2.22793 \pm 2.54256 \times 10^{-4}$	2.32399 ± 0.01246
X_{s1p}	$0.66516 \pm 6.27461 \times 10^{-5}$	0.64938 ± 0.19107
X_{s2p}	$2.61866 \pm 2.98104 \times 10^{-4}$	$2.77666 \pm 4.68086 \times 10^{-5}$
f_{obj}	0.0029	0.0028

la mayor interacción se da entre el agua y el PDMS mientras la menor interacción entre el etanol y el PDMS. Esto puede darse porque el agua tiene un tamaño molecular mucho menor al del etanol y por lo tanto su difusión se favorece más (Cinelli et al., 2019). Para mejorar la transferencia de masa, Qiu et al. (2019) plantea que es necesario modificar los materiales de membrana existentes para tener una interacción más fuerte entre el etanol y el polímero y más débil entre el agua y el polímero. Además, Qiu et al. (2019) calcularon los parámetros de interacción binaria de Flory-Huggins para la mezcla etanol-agua-PDMS. Los valores reportados son $X_{s1s2} = 2.29$, $X_{s1p} = 0.78$ y $X_{s2p} = 1.91$. Comparando estos valores con los dos conjuntos de parámetros de la tabla **2.2**, se tiene que para X_{s1s2} la diferencia máxima que se presenta es de 3 %, 17 % en X_{s1p} , y 37 % en X_{s2p} . Como la interacción entre el agua y el etanol no está asociada al material polimérico es coherente que sea el parámetro de interacción que presente la diferencia más baja. Por el contrario, para los parámetros de interacción con el polímero si hay una diferencia considerable al tener membranas preparadas con distintos métodos. Favre et al. (1995) realizaron experimentos para determinar el parámetro de interacción binaria entre el etanol y el polímero (X_{s2p}) del modelo de Flory - Huggins analizando el grado el hinchamiento del PDMS. El valor obtenido para este parámetro fue de 1.809 que es 34 % menor al que se calculó en este trabajo con ambas funciones objetivo. Esta diferencia se debe a que el valor de los parámetros de interacción depende del grado de hinchamiento y el peso molecular del polímero que es una característica inherente de cada membrana (Favre et al., 1995). Por lo tanto, no es posible establecer una comparación numérica precisa de los parámetros porque se emplearon membranas diferentes.

Una forma de establecer más fácilmente la calidad de la estimación es con un diagrama de paridad como el de la figura **2.4**. Allí se observa que los valores predichos por el modelo con ambas funciones objetivo están bastante cerca de los datos experimentales. El máximo error de predicción fue de 9.2 % para el agua con la función objetivo 2, pero aún es un error menor al de la zona considerada. Aunque los intervalos de confianza de los parámetros son muy diferentes en las dos estimaciones, sus valores son muy pequeños por lo que es posible hacer una predicción del equilibrio dentro de un error aceptable, menor al 10 %.

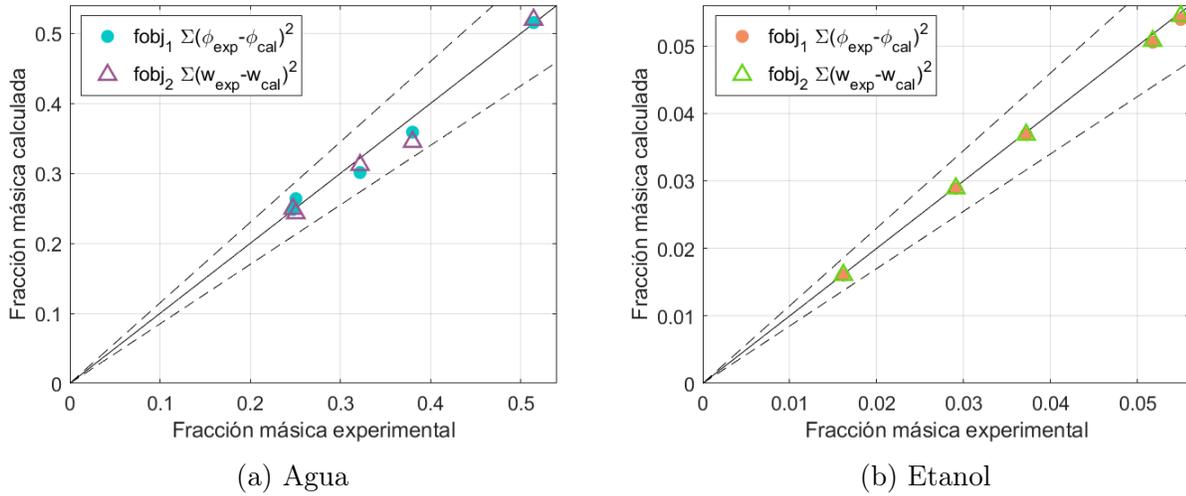


Figura 2.4: Diagrama de paridad del modelo para todos los conjuntos de parámetros estimados para la membrana de PDMS. Las líneas de desviación son de $\pm 15\%$.

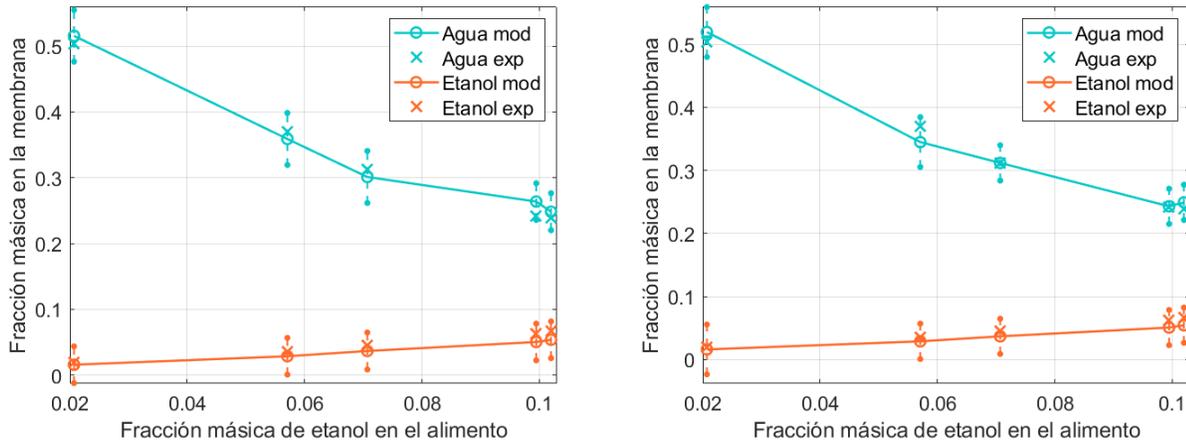


Figura 2.5: Composiciones en la membrana PDMS con los intervalos de confianza del predictor.

El resultado de la predicción de las fracciones de equilibrio en la membrana con sus intervalos de confianza se evidencia en la figura 2.5. Se puede observar que la concentración en equilibrio de agua dentro de la membrana disminuye con el aumento de etanol en el alimento. Esto se debe a que al tener menos cantidad de agua en la solución de alimento su actividad se verá también disminuida, lo que ocasiona una composición de equilibrio menor. En cuanto a la calidad de la estimación, se aprecia que para ambas funciones objetivo los intervalos de

confianza del predictor incluyen el valor experimental, lo que implica que el ajuste con los conjuntos de parámetros estimados puede reproducir el comportamiento experimental. La facilidad de la estimación de parámetros para el modelo de Flory-Huggins con la membrana de PDMS, indica que puede emplearse un modelo más simple para la predicción del equilibrio. La ley de Henry, permite conocer la composición dentro de la membrana al relacionar la constante de Henry con la actividad del alimento. De esta forma, solo se requiere la estimación de esta constante al usar la ley de Henry y se simplificaría considerablemente el esfuerzo computacional. Por lo mencionado anteriormente, en este trabajo se utilizará la ley de Henry para la predicción del equilibrio en el modelo dinámico del módulo de pervaporación presentado en el siguiente capítulo.

2.4. Conclusiones

Se sintonizaron dos modelos termodinámicos de dos sistemas, uno para la deshidratación de etanol con una membrana de PVA y otro para remoción de etanol con una membrana de PDMS. Para cada uno de ellos se obtuvieron dos conjuntos de parámetros calculados a partir de dos funciones objetivo que fueron minimizadas en dos etapas de estimación con el algoritmo de optimización global ga de MATLAB[®]. Se evidenció que la estimación de parámetros puede abarcarse desde diferentes enfoques para obtener resultados satisfactorios, especialmente cuando no hay un margen definido de operación. Al cambiar el enfoque de la función objetivo, se permite que los modelos que se vayan a emplear en módulos de pervaporación, brinden predicciones acertadas de variables importantes del proceso como las fracciones másicas en equilibrio con el polímero necesarias para el cálculo del transporte a través de la membrana.

En el modelo para la membrana de PVA, el ajuste obtenido con las dos funciones objetivo es muy similar, sin embargo, para la región de 40 a 60 % el ajuste para etanol fue mejor con la función objetivo 2 y para el agua con la función objetivo 1. En el modelo para la membrana de PDMS, se presentó un mejor ajuste porque el rango de alimentación analizado presentaba un comportamiento monótonico y por lo tanto con las dos funciones objetivo se logró la predicción de las composiciones dentro de la membrana. Además, la tendencia lineal de la composición en la membrana de PDMS, hace posible emplear un modelo termodinámico para el equilibrio más simple como la ley de Henry.

La no linealidad del sistema de ecuaciones del modelo Flory-Huggins hace que la estimación de los parámetros para el cálculo del equilibrio presente grandes retos y múltiples soluciones. Determinar cuál es el mejor ajuste no es una tarea trivial y la dificultad de la estimación de los parámetros aumenta con el tamaño de la región de operación analizada. Este fue el caso de la membrana de PVA donde se consideró toda la región de operación (0-100 % de

etanol en la concentración de alimento) y por lo tanto se presentaron diferentes predicciones con cada conjunto de parámetros. Sin embargo, en el caso en el que se analiza una zona restringida de operación (0-10 % en la concentración de alimento) como el mostrado con la membrana de PDMS, el enfoque de la función objetivo no afecta significativamente la calidad de la predicción con el modelo.

Nomenclatura

A_{ij}	Parámetro de interacción de los componentes i y j del modelo NRTL
a_i	Actividad del componente i
f_{obj}	Función objetivo
G_{ij}	Parámetro de interacción binaria del modelo NRTL ($G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij})$)
M_i	Peso molecular del componente i ($Kg/Kmol$)
T	Temperatura (K)
V	Volumen molar ($m^3/Kmol$)
w_i	Fracción másica del componente i
X_{ij}	Parámetro de interacción de los componentes i y j del modelo Flory-Huggins

Subíndices

cal	calculado
exp	experimental
i, j, k	Componentes de la mezcla
$s1$	Agua
$s2$	Etanol
p	Polímero (PVA)

Superíndices

L	Fase líquida
m	Fase de membrana
n	Número de componentes en la mezcla

Letras griegas

α_{ij}	Parámetro de interacción entre i y j del modelo NRTL
γ_i	Coefficiente de actividad del componente i
ρ	Densidad (Kg/m^3)
ϕ	Fracción volumétrica
τ	Parámetros de interacción binaria

Bibliografía

- Aryanti, P., Ariono, D., Hakim, A., y Wenten, I. (2018). Flory-huggins based model to determine thermodynamic property of polymeric membrane solution. In *Journal of Physics: Conference Series*, volume 1090, page 012074. IOP Publishing.
- Baker, R. W. (2012). *Membrane technology and applications*. John Wiley & Sons.
- Cen, Y., Staudt-Bickel, C., y Lichtenthaler, R. N. (2002). Sorption properties of organic solvents in peba membranes. *Journal of membrane science*, 206(1-2):341–349.
- Cinelli, B. A., Freire, D. M., y Kronemberger, F. A. (2019). Membrane distillation and pervaporation for ethanol removal: are we comparing in the right way? *Separation Science and Technology*, 54(1):110–127.
- Edgar, T. F., Himmelblau, D. M., Lasdon, L. S., et al. (2001). *Optimization of chemical processes*.
- Favre, E., Nguyen, Q., Sacco, D., Moncuy, A., y Clement, R. (1995). Multicomponent polymer/solvents equilibria: an evaluation of flory-huggins theory for crosslinked pdms networks swelled by binary mixtures. *Chemical Engineering Communications*, 140(1):193–205.
- Figueroa Paredes, D. A. (2018). Optimización de procesos híbridos destilación/membranas.
- Gonçalves, C. B., Batista, E., y Meirelles, A. J. (2002). Liquid- liquid equilibrium data for the system corn oil+ oleic acid+ ethanol+ water at 298.15 k. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 47(3):416–420.
- Hauser, J., Reinhardt, G., Stumm, F., y Heintz, A. (1989). Experimental study of solubilities of water containing organic mixtures in polyvinylalcohol using gaschromatographic and infrared spectroscopic analysis. *Fluid phase equilibria*, 49:195–210.
- Jonquière, A., Clément, R., Lochon, P., Néel, J., Dresch, M., y Chrétien, B. (2002). Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries. *Journal of Membrane Science*, 206(1-2):87–117.
- Kunnakorn, D., Rirksomboon, T., Siemanond, K., Aungkavattana, P., Kuanchertchoo, N., Chuntanalerg, P., Hemra, K., Kulprathipanja, S., James, R., y Wongkasemjit, S. (2013). Techno-economic comparison of energy usage between azeotropic distillation and hybrid system for water–ethanol separation. *Renewable Energy*, 51:310–316.
- Li, G. y Bai, P. (2012). New operation strategy for separation of ethanol–water by extractive distillation. *Industrial & engineering chemistry research*, 51(6):2723–2729.

- Lindvig, T., Michelsen, M. L., y Kontogeorgis, G. M. (2002). A flory–huggins model based on the hansen solubility parameters. *Fluid Phase Equilibria*, 203(1-2):247–260.
- Liu, C.-G., Xiao, Y., Xia, X.-X., Zhao, X.-Q., Peng, L., Srinophakun, P., y Bai, F.-W. (2019). Cellulosic ethanol production: progress, challenges and strategies for solutions. *Biotechnology advances*, 37(3):491–504.
- Maiti, A., Wescott, J., y Kung, P. (2005). Nanotube–polymer composites: insights from flory–huggins theory and mesoscale simulations. *Molecular Simulation*, 31(2-3):143–149.
- Myers, R. H., Montgomery, D. C., Vining, G. G., y Robinson, T. J. (2012). *Generalized linear models: with applications in engineering and the sciences*, volume 791. John Wiley & Sons.
- Noriega Valencia, M. A. (2010). Remoción de etanol en sistemas de fermentación alcohólica mediante pervaporación. Master’s thesis, Universidad Nacional de Colombia-Sede Manizales.
- Pelletier, G. J., Chapra, S. C., y Tao, H. (2006). Qual2kw—a framework for modeling water quality in streams and rivers using a genetic algorithm for calibration. *Environmental Modelling & Software*, 21(3):419–425.
- Peng, F., Pan, F., Li, D., y Jiang, Z. (2005). Pervaporation properties of pdms membranes for removal of benzene from aqueous solution: Experimental and modeling. *Chemical Engineering Journal*, 114(1-3):123–129.
- Qiu, B., Wang, Y., Fan, S., Liu, J., Jian, S., Qin, Y., Xiao, Z., Tang, X., y Wang, W. (2019). Ethanol mass transfer during pervaporation with pdms membrane based on solution-diffusion model considering concentration polarization. *Separation and Purification Technology*, 220:276–282.
- Sanchez Rendón, J. C. (2020). Metodología para estimación de parámetros y validación de modelos matemáticos de procesos biotecnológicos. Master’s thesis, Universidad Nacional de Colombia-Sede Manizales.
- Shokouhi, A., Raisi, A., Pazuki, G., y Aroujalian, A. (2016). Evaluation of thermodynamic models for prediction of sorption behavior into the polydimethylsiloxane membrane in pervaporation process. *Chemical Engineering Communications*, 203(1):8–17.
- Yen, H.-W., Lin, S.-F., y Yang, I.-K. (2012). Use of poly (ether-block-amide) in pervaporation coupling with a fermentor to enhance butanol production in the cultivation of clostridium acetobutylicum. *Journal of bioscience and bioengineering*, 113(3):372–377.
- Zhang, W., Gomez, E. D., y Milner, S. T. (2017). Predicting flory-huggins χ from simulations. *Physical review letters*, 119(1):017801.

Zhao, Y., Inbar, P., Chokshi, H. P., Malick, A. W., y Choi, D. S. (2011). Prediction of the thermal phase diagram of amorphous solid dispersions by flory–huggins theory. *Journal of pharmaceutical sciences*, 100(8):3196–3207.

3 Desarrollo y sintonización de un modelo dinámico para pervaporación

Resumen

En la actualidad, se ha generado un gran interés en disminuir el uso de combustibles fósiles, esto puede lograrse aumentando el uso de biocombustibles como el bioetanol. Sin embargo, su producción presenta un alto costo de operación por la etapa de separación y purificación del bioetanol donde se tiene el mayor consumo energético del proceso (Guerrero et al., 2018). Una forma de mitigar el impacto ambiental y económico de la separación de bioetanol, es a través de la implementación de tecnologías de membranas que requieren un consumo energético menor (Ahmad y Lone, 2012). Dentro de estas tecnologías se encuentra la separación por pervaporación, ampliamente aceptada para mejorar el rendimiento técnico y económico en la producción de bioetanol por sus ventajas en el consumo energético y en el tratamiento de mezclas azeotrópicas (Echevarría Villa et al., 2018). Aunque la pervaporación presenta múltiples ventajas, este proceso puede intensificarse y así aumentar su rendimiento mediante operación dinámica. En este capítulo, se propone un modelo dinámico de pervaporación con una membrana de polidimetilsiloxano (PDMS) para remoción de etanol tomando los datos experimentales reportados en la investigación de Noriega Valencia (2010). Para su desarrollo, se realizó una estimación de los parámetros en estado estacionario y estado transitorio utilizando diferentes herramientas de optimización en MATLAB[®] 2019 b como el algoritmo genético (ga) y el algoritmo genético multiobjetivo (gamultiobj). Como resultado, se obtuvo un modelo estático y otro dinámico para el cálculo de la densidad de flujo a través de una membrana de PDMS para la mezcla etanol-agua. El modelo dinámico es útil para el análisis de operación periódica de un sistema de pervaporación y su potencial aplicación en sistemas de remoción de etanol *in situ* de la fermentación para disminuir la inhibición por producto.

3.1. Introducción

La obtención de energía a través de combustibles fósiles está disminuyendo debido a una mayor conciencia de los problemas ambientales generados durante su extracción que hacen que sea una estrategia no sostenible (Sarmiento et al., 2015). Por lo tanto, es necesario recurrir a

materias primas renovables para la producción de químicos y materiales (Haáz et al., 2019). El bioetanol, al producirse de recursos renovables como la biomasa, es una opción llamativa no solo para la producción de energía sino como molécula plataforma para la obtención de diferentes productos químicos (e.g. etileno, ácido acético y acetato de etilo) (Clark y Deswarte, 2014). Sin embargo, hay áreas en las que la producción de bioetanol puede mejorarse como la optimización de los organismos de fermentación, el pretratamiento/hidrólisis de la biomasa y las técnicas de separación alcohol-agua (Haáz et al., 2019). A pesar de los múltiples retos en la producción de bioetanol de segunda generación, la separación en la producción de bioetanol, sigue siendo la etapa con más demanda energética del proceso de producción de bioetanol (Guerrero et al., 2018). Esto indica que, es importante realizar esfuerzos para mejorar su eficiencia y/o reducir costos operativos e impactos ambientales adversos.

La tecnología de membranas ha demostrado que puede brindar ventajas como la reducción del costo de energía y del espacio en el proceso (López-Zamora et al., 2013). Particularmente, la pervaporación es una tecnología de membranas con gran potencial para la separación de mezclas líquidas que están cerca a su punto de ebullición o que forman azeótropos (Valentínyi y Mizsey, 2014). La primera aplicación comercial de los procesos de pervaporación fue en deshidratación de etanol (Baker, 2012). Algunas de las ventajas de la pervaporación es que no requiere el uso de aditivos, proporciona ahorro de energía al proceso y alta eficiencia de separación, especialmente, en mezclas que son difíciles de obtener por métodos convencionales de separación como la destilación (Haaz y Toth, 2018). En el caso de pervaporación, la separación tiene como fundamento la selectividad de la membrana y el tamaño molecular de los componentes, por lo tanto, puede ser utilizada como un sustituto económico de separaciones azeotrópicas (Jyoti et al., 2015). En pervaporación, la separación se logra debido a la tendencia de los componentes a permear de diferente manera a través de la membrana. En el lado de alimentación, el líquido es absorbido por el material polimérico de la membrana para difundir a través de ella. Luego en el lado del permeado, se desorbe como gas gracias al vacío que se genera allí (Szilagyi y Toth, 2020). Dependiendo del componente que permea preferentemente la membrana, la pervaporación puede ser hidrofílica u organofílica (Tang et al., 2013).

El uso de pervaporación, puede ser motivado por el aumento del conocimiento del proceso, lo cuál puede lograrse mediante herramientas computacionales como la simulación. El modelamiento de procesos, ha tomado auge en los últimos años para el análisis y diseño de operaciones industriales, especialmente para nuevas tecnologías que no han sido implementadas de forma extendida. Mediante la simulación del sistema, es posible generar una idea clara de sus beneficios frente a diferentes condiciones operativas y determinar los puntos óptimos para su ejecución. Esto permitiría tener un entendimiento más amplio del proceso y a su vez se fomentaría el aumento de la aplicación de nuevas tecnologías porque se tendría un punto de comparación específico con respecto a los procesos convencionales ya aplicados.

La comunidad científica ha trabajado en la mejora de los modelos de pervaporación para que sean fiables para representar la permeación y la selectividad (Szilagyi y Toth, 2020). Se han presentado varios modelos de pervaporación para mezclas no ideales como el modelo de fracción de volumen de disolvente total, el modelo de flujo de poros y de solución-difusión (Schaetzel et al., 2004; Marriott y Sørensen, 2003; Wijmans y Baker, 1995). Otros de los modelos más empleados en pervaporación se basan en mediciones experimentales, es decir, son empíricos o semiempíricos (Heintz y Stephan, 1994; Smitha et al., 2004; Wee et al., 2010; Schiffmann y Repke, 2011). La mayoría de los modelos tiene como propósito la determinación de la densidad de flujo (tasa de flujo a través de una unidad de superficie de membrana) para caracterizar los procesos de membranas (Szilagyi y Toth, 2020). Muchos de los trabajos se han enfocado en la deshidratación de etanol. Bausa y Marquardt (2001), desarrollaron un modelo dinámico compuesto de ecuaciones algebraicas diferenciales parciales (PDAE) con membranas de PVA. Se concluyó que el comportamiento dinámico de la transferencia de masa puede afectar todo el proceso, esto hace necesario tenerlo en cuenta al modelar procesos de pervaporación. Davis (2002), aplicó modelos estáticos de flujo cruzado y contracorriente para uso directo en simuladores de procesos. Se reportó que el esfuerzo computacional fue muy bajo porque el modelo solo estaba compuesto de ecuaciones algebraicas. Marriott y Sørensen (2003), implementaron simulaciones con modelo para flujo unidimensional y bidimensional para deshidratación de mezclas azeotrópicas. Determinaron que al ser un modelo riguroso requería un alto poder computacional para su solución. Para la remoción de etanol, Ji et al. (2015), propone el estudio de un sistema de pervaporación con membranas de PDMS modificadas con zeolita, Fu et al. (2016) analiza la integración de membranas de PDMS a un proceso de fermentación y Qiu et al. (2019) plantea un modelo de solución-difusión considerando la polarización de la concentración, se concluyó que esta depende de la dinámica de los fluidos y la permeabilidad de la membrana. Los modelos dinámicos mencionados anteriormente, requieren un alto poder computacional o el uso de un software específico por la complejidad de las ecuaciones. Debido a esto, se hace necesario desarrollar un modelo más simple que pueda implementarse de forma más sencilla y ser aplicado a un análisis de operabilidad.

En este capítulo, se propone un modelo dinámico para la determinación de la densidad de flujo desde el enfoque de la ley de Fick para remoción de etanol de un medio acuoso con una membrana de PDMS. Para la sintonización del modelo, se propuso una nueva metodología que permite reducir la complejidad de la optimización notablemente. Esta metodología consiste en dividir la estimación de los parámetros en dos etapas: la sintonización del modelo estacionario y la sintonización del modelo transitorio. En la estimación de los parámetros se implementaron los algoritmos de optimización global (ga y gamultiobj) en MATLAB[®] para analizar el efecto de implementar una función objetivo en común para agua y etanol, o dos funciones objetivo considerando una para cada componente. El modelo dinámico ajustado

no solo es útil en la optimización de condiciones del sistema de separación, sino también en el análisis de varias formas de operación como la operación periódica con la que puede lograrse una intensificación del proceso.

3.2. Metodología

Para el desarrollo del modelo dinámico se realizó una búsqueda en la literatura con el fin de establecer una base en cuanto al tipo de modelos disponibles (ver tabla 1.4). Después de analizar esta información, se procedió a la búsqueda de datos experimentales requeridos para la sintonización del modelo, el sistema seleccionado se muestra en la sección 3.2.1. El modelado se abordó en dos etapas, debido a que el modelo dinámico depende de varios parámetros y su estimación con los datos experimentales disponibles fue compleja. De acuerdo a esto, la sintonización del modelo dinámico se simplificó realizando la estimación de algunos parámetros a partir de un modelo estacionario. Las etapas para la sintonización de los modelos se encuentran descritas en la figura 3.2. Partiendo de los datos experimentales, se procedió al desarrollo del modelo de la densidad de flujo en estado estacionario. Luego, se realizó la estimación de parámetros para este modelo y se plantearon las relaciones adicionales que se van a emplear en el modelado dinámico. Después, se planteó el modelo dinámico para la predicción de la densidad de flujo. Finalmente, se realizó la estimación de parámetros del modelo transitorio con una zona de búsqueda limitada primero y después sin delimitar. En las secciones 3.2.2 y 3.2.3 se muestra el desarrollo del modelo estático y su sintonización. Finalmente, en las secciones 3.2.4 y 3.2.5, se presentan el desarrollo del modelo dinámico y las estrategias implementadas en la estimación de los parámetros.

3.2.1. Datos experimentales de remoción de etanol

Los datos experimentales fueron obtenidos del trabajo desarrollado por Noriega Valencia (2010). En este estudio se empleó una membrana de PDMS con $1 \cdot 10^{-6} m$ de espesor selectiva al etanol. Esta se depositó usando la técnica de “dip coating” sobre un soporte cilíndrico de cerámica recubierto de gamma alúmina con 5 mm de diámetro externo y 30 cm de longitud. El esquema del módulo de membrana se muestra en la figura 3.1.

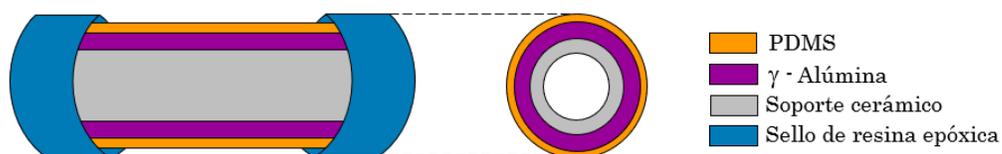


Figura 3.1: Esquema de configuración de la membrana.

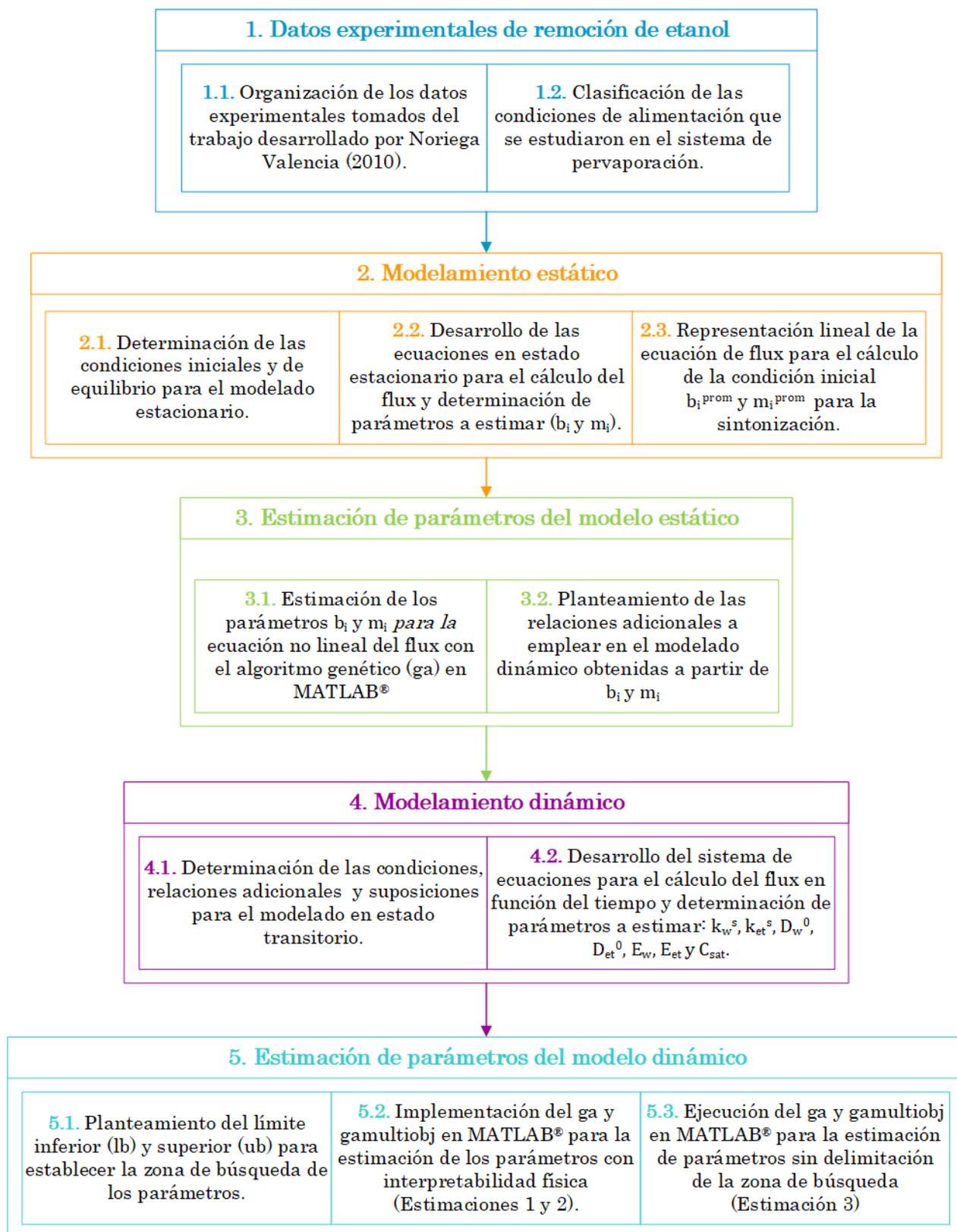


Figura 3.2: Metodología para la sintonización del modelo estático y dinámico del sistema de pervaporación.

En los experimentos de pervaporación, se midió la densidad de flujo de ambos componentes en diferentes momentos de la operación para tres composiciones de etanol en el alimento (5, 7 y 10 % w/w) y para cuatro temperaturas de alimentación (25, 30, 35 y 40 °C). El módulo se operó en régimen turbulento para reducir las resistencias a la transferencia de masa y calor. La temperatura de alimentación fue regulada en un tanque termostataado de 4 L que alimentaba a la membrana y lo recibía nuevamente para mantener la composición y temperatura aproximadamente constante. En el lado del permeado se estableció una presión de 10 mbar y este fue condensado con una trampa de nitrógeno para posteriormente determinar su composición por HPLC. El diagrama del montaje experimental se evidencia en la figura 3.3.

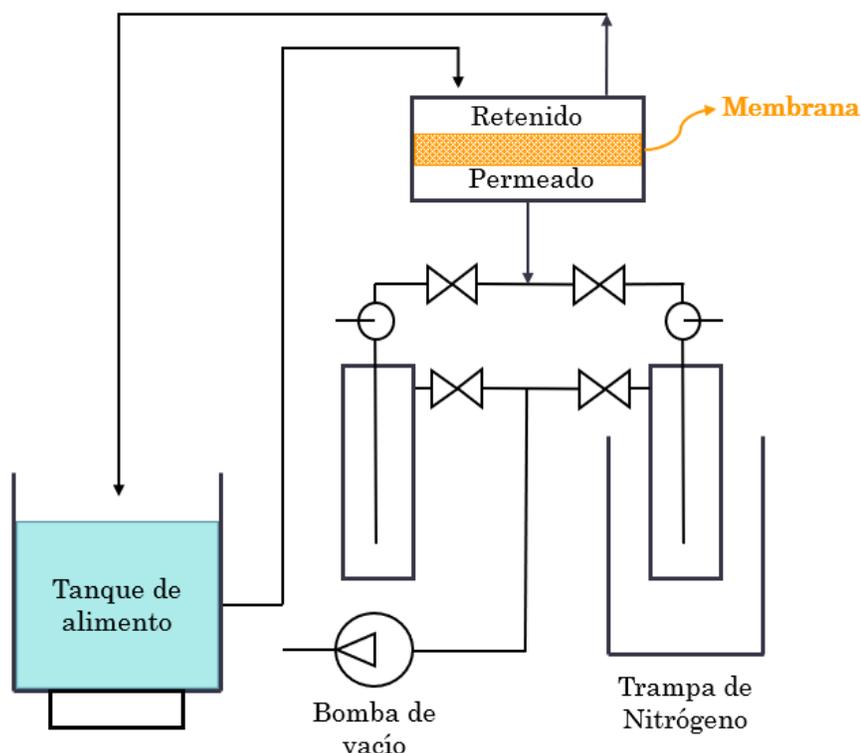


Figura 3.3: Montaje experimental del sistema de pervaporación

3.2.2. Desarrollo del modelo de estático

Para el modelado de la densidad de flujo a través de la membrana de PDMS, se tomó un elemento diferencial (dx) como se muestra en la figura 3.4. El alimento ingresa al módulo de pervaporación a presión atmosférica y se genera una presión de vacío en el permeado de 10 mbar. Para el modelado se considera que no hay un perfil axial de concentraciones y que la membrana al inicio de la operación está seca.

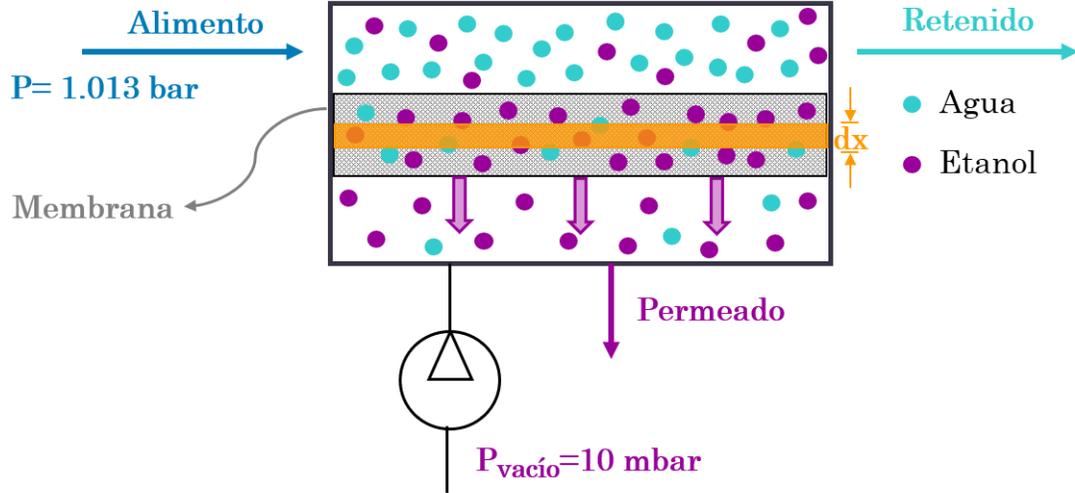


Figura 3.4: Esquema del módulo de pervaporación.

En el estado estacionario, se calculó la densidad de flujo a través del espesor de la membrana partiendo de las condiciones de equilibrio en la frontera del retenido y del permeado. De acuerdo a la ley de Fick se tiene:

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} \quad (3.1)$$

La ecuación diferencial 3.1 puede resolverse por separación de variables. La concentración del lado del retenido y el permeado (i.e. C_i^R y C_i^P) se puede calcular con la ley de Henry. Esto teniendo en cuenta que el rango de operación para la remoción de etanol con la membrana de PDMS es muy pequeño y el comportamiento de la concentración dentro de la membrana es lineal con respecto a la composición de alimento en el rango analizado (ver figura 2.5). Al expresar las concentraciones de ambos lados de la membrana, con la ley de Henry se obtiene:

$$\int_0^\delta J_i dx = -D_i \int_{H_i \cdot a_i^R}^{H_i \cdot a_i^P} dC_i \quad (3.2)$$

$$J_i \cdot \delta = -D_i (H_i \cdot a_i^P - H_i \cdot a_i^R) \quad (3.3)$$

De esta forma la densidad de flujo para cada componente i es:

$$J_i = \frac{D_i \cdot H_i}{\delta} (a_i^R - a_i^P) \quad (3.4)$$

Donde:

D_i es coeficiente de difusión de Fick.

H_i es el coeficiente de la ley de Henry.

δ es el espesor de membrana.

a_i^P es la actividad del componente i en el lado del permeado.

a_i^R es la actividad del componente i en el lado del retenido.

La ley de Henry y el coeficiente de difusividad se definen así (Reid et al., 1987):

$$H_i = H_i^0 \cdot e^{\frac{Q_i}{R \cdot T}} \quad (3.5)$$

$$D_i = \left(\frac{D_i^0 \cdot \frac{C_{sat}}{k_i^s}}{1 + \frac{C_T^m}{k_i^s}} \right) \cdot e^{\frac{-E_i}{R \cdot T}} \quad (3.6)$$

Donde:

H_i^0 es la constante de la ley de Henry.

D_i^0 es la constante de difusión de Fick.

Q_i es el calor de solubilidad de i en el polímero.

C_{sat} es la concentración de saturación de la membrana.

k_i^s es la constante de promoción para la difusión del componente i .

C_T^m es la concentración total de la membrana.

E_i es la energía de activación del componente i para la permeación.

R es la constante de los gases ideales.

T es la temperatura de la alimentación.

La ecuación 3.6 para el coeficiente de difusividad indica que cuando la concentración total de la membrana (C_T^m) aumenta con el tiempo, el coeficiente de difusión (D_i) disminuye ocasionando que la densidad de flujo también lo haga. Esto se da porque a medida que avanza la separación, los espacios libres dentro de la membrana de PDMS serán ocupados por el agua y el etanol lo que genera una disminución de la densidad de flujo. Por lo tanto, al inicio de la operación, cuando la membrana se encuentra seca ($C_T^m = 0$), la difusividad tomará el valor máximo porque todos los espacios dentro del polímero se encuentran disponibles para la difusión. Por el contrario, cuando $C_T^m = C_{sat}$ la difusividad será mínima porque las moléculas de agua y etanol dentro del polímero ofrecen resistencia para el transporte. Adicionalmente, en la ecuación 3.6, la relación entre la temperatura y el coeficiente de difusión es directa. Cuando la temperatura de la membrana polimérica aumenta, se espera que la difusión de los componentes también lo haga debido a que las cadenas del polímero incrementan su movilidad favoreciendo la difusión.

Al reemplazar 3.5 y 3.6 en 3.4 se tiene que:

$$J_i = \frac{D_i^0 \cdot H_i^0}{\delta} \left(\frac{\frac{C_{sat}}{k_i^s}}{1 + \frac{C_T^m}{k_i^s}} \right) \cdot e^{\frac{Q_i - E_i}{R \cdot T}} (a_i^R - a_i^P) \quad (3.7)$$

En el estado estable se cumple que $C_T^m = C_{sat}$ y por lo tanto $\left(\frac{\frac{C_{sat}}{k_i^s}}{1 + \frac{C_T^m}{k_i^s}} \right) \approx 1$. Con esta suposición la ecuación 3.7 se transforma en la ecuación 3.8:

$$J_i = \frac{D_i^0 \cdot H_i^0}{\delta} \cdot e^{\frac{Q_i - E_i}{R \cdot T}} (a_i^R - a_i^P) \quad (3.8)$$

La actividad del retenido a_i^R depende de la composición de alimentación y se calcula con el modelo másico de NRTL (Gonçalves et al., 2002). La actividad del permeado a_i^P puede despreciarse ya que la presión en este lado de la membrana es muy baja gracias al vacío aplicado. En la primera etapa de estimación descrita en la sección 3.2.3, se derivaron unas relaciones adicionales para H_i^0 y Q_i con el modelo estacionario (ecuación 3.8). Los parámetros D_i^0 y E_i fueron estimados con el modelo dinámico planteado en la sección 3.2.4

3.2.3. Estimación de parámetros del modelo estacionario

Para determinar todos los parámetros del modelo transitorio, se requirió hacer una sintonización preliminar del modelo de estado estable. De esta forma, se obtienen unas relaciones adicionales que simplifican la estimación del modelo transitorio.

La ecuación 3.8 de estado estable puede expresarse de la forma $y = mx + b$:

$$\frac{J_i}{a_i^R} = \frac{D_i^0 H_i^0}{\delta} \cdot e^{\frac{Q_i - E_i}{RT}} \quad (3.9)$$

Tomando el logaritmo natural a ambos lados, se tiene:

$$\ln \left(\frac{J_i}{a_i^R} \right) = \ln \left(\frac{D_i^0 H_i^0}{\delta} \right) + \ln \left(e^{\frac{Q_i - E_i}{RT}} \right) \quad (3.10)$$

$$\ln\left(\frac{J_i}{a_i^R}\right) = \ln\left(\frac{D_i^0 H_i^0}{\delta}\right) + \frac{Q_i - E_i}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3.11)$$

De acuerdo a lo obtenido en la ecuación 3.11, el intercepto b_i y la pendiente m_i se definen en las ecuaciones 3.12 y 3.13 como:

$$b_i = \ln\left(\frac{D_i^0 H_i^0}{\delta}\right) \quad (3.12) \quad m_i = \frac{Q_i - E_i}{R} \quad (3.13)$$

Con los datos de los experimentos a 5%, 7% y 10% de etanol en el alimento (w_{et}^F), se determinaron regresiones lineales de $\ln\left(\frac{J_i}{a_i^R}\right)$ en función de $\frac{1}{T}$. Después se calcularon los promedios de las pendientes y los interceptos de todos los experimentos, que serán el punto de partida de la estimación con el modelo no lineal (ecuación 3.14) para obtener los valores de m_i y b_i . Reemplazando 3.12 y 3.13 en 3.9:

$$J_i = e^{b_i + m_i \cdot \frac{1}{T}} \cdot a_i^R \quad (3.14)$$

Para la estimación de los parámetros de la ecuación 3.14, se implementó el algoritmo genético en MATLAB[®] 2019 b. En la función objetivo de la optimización se empleó una regresión por mínimos cuadrados como se muestra en la ecuación 3.15. Allí, se comparan los datos experimentales de la densidad de flujo para el agua y el etanol con los valores del modelo para todas las condiciones de alimentación estudiadas (5, 7 y 10% w_{et}^F).

$$f_{obj} = \sum_{i=1}^{N_{exp.}} \sum_{j=1}^{N_{comp.}} \sum_{k=1}^{N_{datos}} (J_{i,j,k}^{exp} - J_{i,j,k}^{cal})^2 \quad (3.15)$$

Donde J_i representa la densidad de flujo de agua, la densidad de flujo de etanol y la densidad de flujo total de estado estacionario. Con los parámetros estimados (m_w , m_{et} , b_w y b_{et}), a partir de las ecuaciones 3.12 y 3.13, se generaron cuatro relaciones adicionales para ser empleadas en el modelo transitorio:

$$\frac{D_w^0 H_w^0}{\delta} = e^{b_w} \quad (3.16) \quad \frac{D_{et}^0 H_{et}^0}{\delta} = e^{b_{et}} \quad (3.17)$$

$$\frac{Q_w - E_w}{R} = m_w \quad (3.18) \quad \frac{Q_{et} - E_{et}}{R} = m_{et} \quad (3.19)$$

3.2.4. Desarrollo del modelo dinámico

En estado transitorio, la concentración total del polímero C_T^m es diferente a la concentración de saturación C_{sat} y se calcula con la ecuación 3.20:

$$C_T^m = C_w^m + C_{et}^m \quad (3.20)$$

Donde C_w^m es la concentración promedio del agua en la membrana y C_{et}^m es la concentración promedio de etanol en la membrana. Teniendo en cuenta que el espesor de la capa polimérica es muy pequeño, puede asumirse una geometría de placa plana para el cálculo de la densidad de flujo. La ecuación 3.21 planteada en Betancourt Grajales (2003), describe el transporte a través de la membrana. Esta ecuación es la solución en series de Fourier del modelo transitorio para la transferencia de masa en una placa plana.

$$\frac{C_i^0 - C_i^m}{C_i^0 - 0.5 \cdot (C_i^R - C_i^P)} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \cdot \exp\left(\frac{-D_i(2k+1)^2\pi^2t}{4a^2}\right) \quad (3.21)$$

Donde:

C_i^0 es la concentración inicial de i en la membrana.

C_i^R es la concentración de i en equilibrio en el lado del retenido.

C_i^P es la concentración de i en equilibrio en el lado del permeado.

a es la mitad del espesor de la membrana $\left(\frac{\delta}{2}\right)$.

t es el tiempo desde que se inicia la pervaporación.

Despejando C_i^m :

$$C_i^m = \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \cdot \exp\left(\frac{-D_i(2k+1)^2\pi^2t}{4a^2}\right)\right) \cdot (0.5 \cdot (C_i^R - C_i^P) - C_i^0) \quad (3.22)$$

Al principio la membrana se encuentra seca, lo que implica que no hay ningún componente presente en ella ($C_i^0 = 0$). Además, se asumió que $C_i^P \approx 0$ por el vacío impuesto en la operación. Debido a esto, la ecuación 3.22 se simplifica:

$$C_i^m = 0.5 \cdot C_i^R \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \cdot \exp\left(\frac{-D_i(2k+1)^2\pi^2t}{4a^2}\right)\right) \quad (3.23)$$

Análogo al caso anterior, la concentración del lado del retenido C_i^R se puede calcular con la ley de Henry (ecuación 3.24) porque el rango de operación para la remoción de etanol con

la membrana de PDMS es muy pequeño y el comportamiento de la concentración dentro de la membrana es lineal con respecto a la composición de alimento (ver figura 2.5).

$$C_i^R = H_i \cdot a_i^R \quad (3.24)$$

Sustituyendo la ecuación 3.5 en 3.24 se tiene que:

$$C_i^R = H_i^0 \cdot e^{\frac{Q_i}{RT}} \cdot a_i^R \quad (3.25)$$

Reemplazando la ecuación 3.6 y la ecuación 3.25 en la concentración de i en la membrana (Ecuación 3.23):

$$C_i^m = 0.5 \cdot H_i^0 \cdot e^{\frac{Q_i}{RT}} \cdot a_i^R \cdot \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \exp \left(- \frac{D_i^0 \frac{C_{sat}}{k_i^s} e^{\frac{-E_i}{RT}} (2k+1)^2 \pi^2 t}{\left(1 + \frac{C_T^m}{k_i^s}\right) \cdot 4a^2} \right) \right) \quad (3.26)$$

El modelo completo considerando los dos componentes que difunden (agua y etanol) queda conformado por las ecuaciones 3.27 a 3.31:

$$C_w^m = 0.5 \cdot H_w^0 \cdot e^{\frac{Q_w}{RT}} \cdot a_w^R \cdot \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \exp \left(- \frac{D_w^0 \frac{C_{sat}}{k_w^s} e^{\frac{-E_w}{RT}} (2k+1)^2 \pi^2 t}{\left(1 + \frac{C_T^m}{k_w^s}\right) \cdot 4a^2} \right) \right) \quad (3.27)$$

$$C_{et}^m = 0.5 \cdot H_{et}^0 \cdot e^{\frac{Q_{et}}{RT}} \cdot a_{et}^R \cdot \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \exp \left(- \frac{D_{et}^0 \frac{C_{sat}}{k_{et}^s} e^{\frac{-E_{et}}{RT}} (2k+1)^2 \pi^2 t}{\left(1 + \frac{C_T^m}{k_{et}^s}\right) \cdot 4a^2} \right) \right) \quad (3.28)$$

$$C_T^m = C_w^m + C_{et}^m \quad (3.29)$$

$$J_w = \frac{D_w^0 \cdot H_w^0}{\delta} \left(\frac{\frac{C_{sat}}{k_w^s}}{1 + \frac{C_T^m}{k_w^s}} \right) \cdot e^{\frac{Q_w - E_w}{R \cdot T}} \cdot a_w^R \quad (3.30)$$

$$J_{et} = \frac{D_{et}^0 \cdot H_{et}^0}{\delta} \left(\frac{\frac{C_{sat}}{k_{et}^s}}{1 + \frac{C_T^m}{k_{et}^s}} \right) \cdot e^{\frac{Q_{et} - E_{et}}{R \cdot T}} \cdot a_{et}^R \quad (3.31)$$

Para calcular el valor de la densidad de flujo al inicio de la operación, se calcularon las concentraciones de los componentes dentro de la membrana con las ecuaciones 3.27 y 3.28, considerando que en el tiempo cero C_T^m es cero porque la membrana está seca. Una vez se conoció la concentración para cada componente dentro de la membrana (C_w^m) y (C_{et}^m) se calculó la concentración total de la membrana con la ecuación 3.29. Por último, con las ecuaciones 3.30 y 3.31 se obtuvo la densidad de flujo para cada instante de tiempo. Estos cálculos se hacen hasta alcanzar la duración total del proceso.

Además de los parámetros ya mencionados en el estado estable, el modelo en estado transitorio requiere la estimación de 3 parámetros adicionales que aparecen en las ecuaciones 3.27 y 3.28, estos son: k_w^s , k_{et}^s y C_{sat} .

3.2.5. Estimación de parámetros del modelo transitorio

Al considerar las relaciones adicionales obtenidas del modelo de estado estable (ecuaciones 3.16 a 3.19), ya no es necesario estimar H_w^0 , H_{et}^0 , Q_w y Q_{et} . Debido a esto, en el modelo dinámico (ecuaciones 3.27 a 3.31) se estimaron 7 parámetros: k_w^s , k_{et}^s , D_w^0 , D_{et}^0 , E_w , E_{et} y C_{sat} . Como el modelo es no lineal y está subespecificado (i.e. hay 7 parámetros con 5 ecuaciones), es posible que se tengan varias soluciones que se ajusten a los datos experimentales para un mismo valor de la función objetivo. En consecuencia, se ejecutó el algoritmo de optimización múltiples veces para incrementar las posibilidades de obtener el óptimo global, pues en el algoritmo genético no se garantiza la convergencia teórica (Sanchez Rendón, 2020). De acuerdo a esto, las múltiples ejecuciones del ga, permiten incrementar las posibilidades de encontrar el mejor ajuste. La función objetivo empleada en la optimización se muestra en la ecuación 3.32. En esta, se compararon los datos de la densidad de flujo de agua y etanol para los tres conjuntos de experimentos llevados a cabo en varias condiciones de alimentación: 5, 7 y 10 % w_{et}^F . Además, en cada condición de alimentación se tenían datos de la densidad de flujo en cuatro condiciones de temperatura: 25, 30, 35 y 40 °C.

$$f_{obj} = \sum_{i=1}^{N_{exp}} \sum_{j=1}^{N_{comp}} \sum_{k=1}^{N_{datos}} (J_{i,j,k}(t)^{exp} - J_{i,j,k}(t)^{cal})^2 \quad (3.32)$$

La estimación de los parámetros se realizó en MATLAB[®] 2019 b. Se emplearon los algoritmos de optimización global como el algoritmo genético (ga) y el algoritmo genético multiobjetivo (gamultiobj) que son aplicados frecuentemente a problemas de optimización

no convexa. Los algoritmos genéticos están inspirados en los procesos evolutivos biológicos y emplean métodos estocásticos de búsqueda. Esto indica que operan en una población de soluciones en lugar de operar sobre una única solución como lo hacen los métodos de optimización local (Ison et al., 2005). Por esta razón, es más probable acercarse al punto óptimo con el uso de optimizadores globales como el algoritmo genético. El criterio de convergencia para las optimizaciones fue cumplir con el número máximo de generaciones que por defecto para el algoritmo genético está establecido como $100 * \#$ parámetros, es decir, 700 generaciones para este caso. De esta forma, el algoritmo terminó la estimación cuando el valor de la función objetivo no presentaba un cambio significativo para las últimas generaciones.

En la ejecución de las optimizaciones, se puede establecer un límite inferior (lb) y un límite superior (ub) para la búsqueda de cada parámetro. Estos límites fueron variados durante las pruebas para analizar el comportamiento de la función objetivo e ir acotando la región de búsqueda para la estimación. Para las estimaciones 1 y 2, se tomaron límites que permitieran una interpretación física. Por otro lado, en la estimación 3 se ejecutó sin definir el límite de los parámetros para no restringir la solución matemática del modelo y así poder disminuir el valor de la función objetivo, mejorando el ajuste. En la tabla **3.1** se presentan los valores tomados para el límite inferior (lb) y el límite superior (ub) de la estimación 1 y 2.

Tabla 3.1: Rango de búsqueda para las estimaciones 1 y 2. Límite inferior (*lb*) y límite superior (*ub*).

Parámetros	lb	ub
k_w^s (kg/m ³)	0	997
k_{et}^s (kg/m ³)	0	997
D_w^0 (m ² /s)	$1 \cdot 10^{-11}$	0.001
D_{et}^0 (m ² /s)	$1 \cdot 10^{-11}$	0.001
E_w (J/mol)	500	50000
E_{et} (J/mol)	500	50000
C_{sat} (kg/m ³)	789	997

Para k_w^s y k_{et}^s , que tienen unidades de concentración, se tomó como límite inferior el cero y superior la densidad del agua que es el componente más denso de la mezcla. Para la concentración saturación C_{sat} , se tuvo en cuenta que el menor valor estaba limitado por el componente menos denso (i.e. etanol). Para el límite superior, se aplicó un análisis análogo y se asumió que el valor máximo que podría tomar sería la densidad del agua. Los límites de las constantes de difusividad D_w^0 y D_{et}^0 , se analizaron con base a los órdenes de magnitud

reportados en estudios de pervaporación (Qiu et al., 2019; Ji et al., 2015). Allí, el orden de magnitud de las constantes de difusividad iban de $O(1 \cdot 10^{-11})$ hasta $O(1 \cdot 10^{-5})$. En el caso de la energía de activación para la permeación E_w y E_{et} , los límites se tomaron con base a lo reportado por Selim et al. (2020) donde los valores para este parámetro se encontraban en un rango de $15000 J/mol$ hasta $33000 J/mol$. Teniendo en cuenta que el valor de los parámetros depende de la membrana usada en la pervaporación, los rangos mencionados anteriormente se ampliaron para considerar la obtención de resultados diferentes a los de la literatura. Para la estimación 3 no se limitó la estimación, el rango de búsqueda iba desde $-\infty$ hasta $+\infty$. Así, se podía analizar si el valor de la función objetivo alcanzado en las estimaciones 1 y 2 podía mejorarse al no delimitar la zona de la optimización.

3.3. Resultados

En la sección 3.3.1, se muestra la aproximación lineal del modelo estacionario realizada para la simplificación de la estimación de los parámetros del modelo transitorio y en la sección 3.3.2 se muestran tres ajustes del modelo dinámico que fueron obtenidos variando la zona de búsqueda de la optimización.

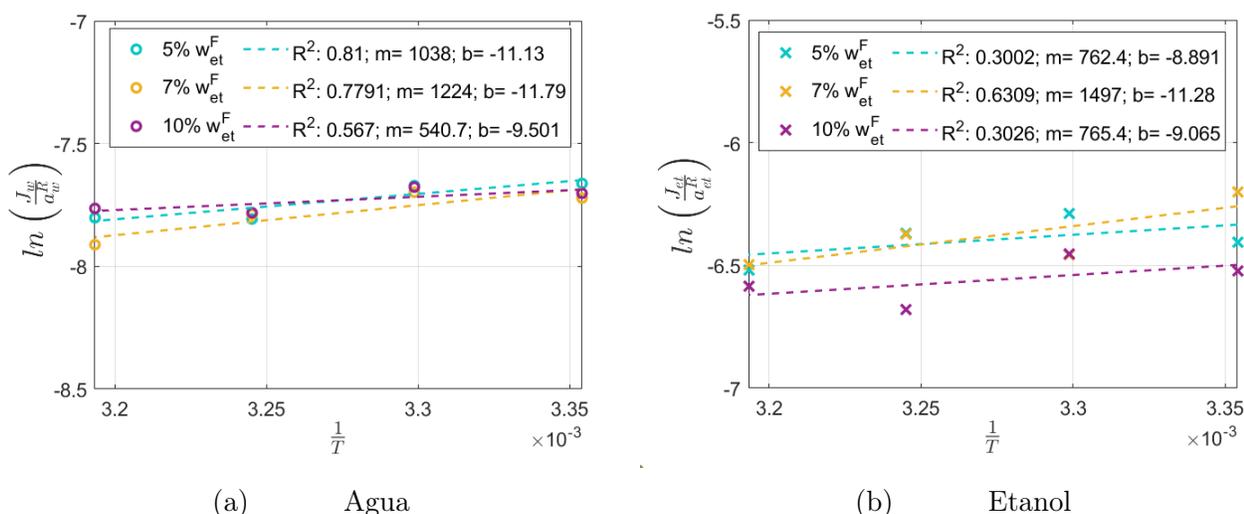
3.3.1. Sintonización del modelo estacionario

Con el modelo de estado estacionario se obtuvieron las relaciones mencionadas en las ecuaciones 3.16 a 3.19 para simplificar las estimaciones del modelo transitorio. En la figura 3.5 se muestran las regresiones para los datos de estado estable de los tres experimentos (i.e. 5, 7 y 10 % w_{et}^F). Como valores iniciales, de las tres regresiones se tomó el promedio para el intercepto (b_i^{prom}) y la pendiente (m_i^{prom}) en cada componente. Estos valores se usaron para determinar el punto de partida en la estimación con el modelo de la densidad de flujo de la ecuación 3.14. En esta optimización se alcanza un valor de $3.9956 \cdot 10^{-10}$ en la función objetivo (ecuación 3.15) y se obtienen los valores estimados finales (b_i y m_i) que se ajustan al modelo no lineal. Estos resultados se reportan en la tabla 3.2

En la figura 3.6 se muestra el diagrama de paridad cuando se emplea el modelo de estado estable con los valores finales de los parámetros estimados (b_i y m_i). En la figura 3.6a se aprecia que todos los datos predichos con el modelo para el agua quedan dentro de la zona del 15 % y el máximo error fue de 13 % aproximadamente para $w_{et}^F = 5 \%$. Por otro lado, para el etanol (figura 3.6b) hay algunos valores fuera de esta región y el error máximo fue de 21 % cuando $\% w_{et}^F = 10 \%$. Esto puede deberse a que una mayor densidad de flujo de agua esté afectando la densidad de flujo de etanol debido a la fricción molecular. Esto indica que, los coeficientes de transferencia de masa para el etanol pueden presentar una dependencia

Tabla 3.2: Valores iniciales y finales de los parámetros del modelo estacionario.

Valor inicial		Valor final	
b_w^{prom}	-10.807	b_w	-7.323
$b_{\text{et}}^{\text{prom}}$	-9.745	b_{et}	-6.878
m_w^{prom}	934.233	m_w	1074.9
$m_{\text{et}}^{\text{prom}}$	1008.267	m_{et}	996.55

**Figura 3.5:** Regresiones lineales con los valores experimentales de estado estable.

de la composición, algo que está más allá del límite de predicción del modelo. Adicionalmente, los errores en el ajuste se presentan porque se usa el error relativo de la predicción con respecto al dato experimental. Para el etanol los valores de la densidad de flujo son más pequeños y por ende sus valores relativos más significativos. Aunque algunos datos para el etanol quedaron fuera de las líneas de desviación, el modelo estático predice correctamente el 88 % de las densidades de flujo. Por esta razón, se considera que el modelo estático posee un desempeño favorable y puede ser empleado para la predicción de la densidad de flujo en estado estable en diferentes condiciones de alimentación.

3.3.2. Sintonización del modelo dinámico

A partir de los parámetros hallados en el estado estable (m_i y b_i), quedan especificadas las relaciones de las ecuaciones 3.16 a 3.19 que son empleadas en las estimaciones de estado tran-

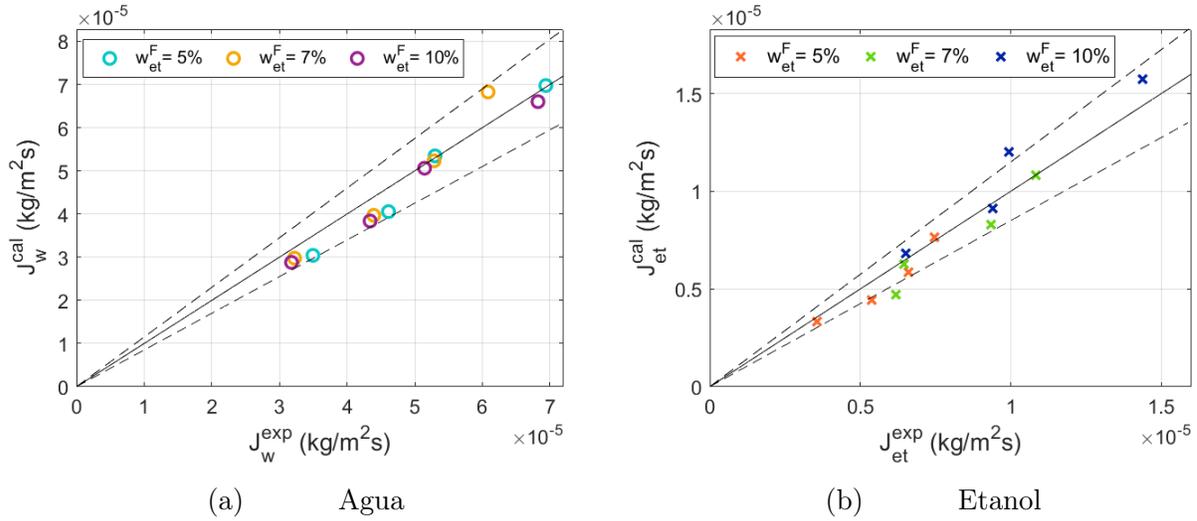


Figura 3.6: Diagrama de paridad de estado estable. Las líneas de desviación son de $\pm 15\%$.

sitorio. Se realizaron múltiples ajustes de los cuales se tomaron tres conjuntos de parámetros que se reportan en la tabla 3.3. El tiempo de simulación para cada estimación fue aproximadamente 3 días en un computador de 8 GB de memoria RAM y procesador Intel Core i7-7700.

Tabla 3.3: Conjuntos de parámetros estimados del modelo de dinámico.

Parámetros	Estimación 1	Estimación 2	Estimación 3
k_w^s (kg/m ³)	0.05978	0.98992	-213.823
k_{et}^s (kg/m ³)	0.34388	0.091842	111.102
D_w^0 (m ² /s)	$7.413 \cdot 10^{-4}$	$5.546 \cdot 10^{-6}$	$5.266 \cdot 10^{-9}$
D_{et}^0 (m ² /s)	$5.224 \cdot 10^{-7}$	$8.238 \cdot 10^{-6}$	$1.921 \cdot 10^{-8}$
E_w (J/mol)	46091	48036	39428.353
E_{et} (J/mol)	49217	40319	-521443.026
C_{sat} (kg/m ³)	992.06	700.21	25278.093
Función objetivo	$1.169 \cdot 10^{-7}$	$1.018 \cdot 10^{-7}$	$6.115 \cdot 10^{-8}$

En la tabla 3.3 se muestran los resultados de las tres estimaciones. Aunque para la estimación 1 y 2 los valores de todos los parámetros tienen interpretación física, el menor valor de la función objetivo se logró en la estimación 3 donde los parámetros podían tomar cualquier valor. Como se puede ver en la tabla 3.3, los valores de E_{et} y k_w^s son negativos. En el caso

de la energía de activación para la permeación de etanol (E_{et}), si es posible tener un valor negativo. Esta energía tiene dos componentes: la energía para la difusión y el calor de absorción (Slater et al., 1990). Usualmente el proceso de absorción en el polímero es exotérmico lo que conlleva a que el calor de absorción sea negativo. Un valor negativo de la energía de activación para la permeación implica entonces que el calor de absorción gobierna sobre la energía de activación de difusión (Feng y Huang, 1997). En cuanto a la constante de promoción para la difusión del agua (k_w^s) con signo negativo, no puede darse una interpretación fenomenológica porque es una concentración. Esto puede darse porque en el planteamiento del modelo la transferencia de masa se describe con la ley de Fick donde la fuerza impulsora es únicamente el gradiente de concentración y no se tienen en cuenta las fuerzas de fricción entre el agua y el etanol durante su transporte en el polímero. Debido a esto, se puede decir que el modelo está limitado pues las ecuaciones empleadas no describen todos los fenómenos que se presentan durante el transporte de masa a través de la membrana, lo que afecta significativamente el valor de los parámetros estimados y su interpretación fenomenológica.

Con respecto a la calidad de la estimación, al calcular los intervalos de confianza para los parámetros se obtuvieron valores muy grandes (5700 % alrededor del valor estimado). Esto indica que los parámetros están altamente correlacionados y que no son identificables con la cantidad de información experimental que se tenía disponible. Como consecuencia, la capacidad predictiva de los modelos y la interpretabilidad física de los parámetros es limitada. Esto podría solucionarse al replantear el modelo fijando algunos parámetros como constantes para tener más certeza de la predicción, sin embargo, esto restringiría la interpretabilidad pues se debe argumentar en que valores se fijan ciertos parámetros y no hay garantía total de lograr identificabilidad práctica. Otra forma de hacer que todos los parámetros a estimar puedan ser interpretados físicamente, es mediante un modelo riguroso que tenga en cuenta varios factores que afectan el transporte de masa como el modelo de Maxwell-Stefan. En este, se consideran las fuerzas de fricción entre los componentes además del gradiente de potencial químico, lo que hace que las ecuaciones del modelo presenten una mayor complejidad que implicarían un alto poder computacional o incluso más datos experimentales los cuales no están disponibles para garantizar la sintonización correcta del modelo.

En la figura 3.7 se presentan los diagramas de paridad para los tres conjuntos de parámetros. En la estimación 1 (figuras 3.7a y 3.7b), el mejor ajuste se dio para una alimentación de 5 %w/w de etanol. En ambos componentes algunos de estos puntos quedaron dentro de la región del 15 % de error. Sin embargo, para las otras composiciones de alimento (7 y 10 %w/w) no se logró un ajuste adecuado ya que se presentaron errores de hasta un 54 % para el agua y 57 % para el etanol. Con la estimación 2, se obtuvo un mejor ajuste especialmente para el agua (figura 3.7c). Solo un par de valores quedaron fuera de la región de error y el máximo error fue de 23 %. Para el etanol (figura 3.7d) el máximo error se redujo a 26 % con respecto a la estimación 1. En la estimación 3 se logró reducir el valor de la función objetivo en un

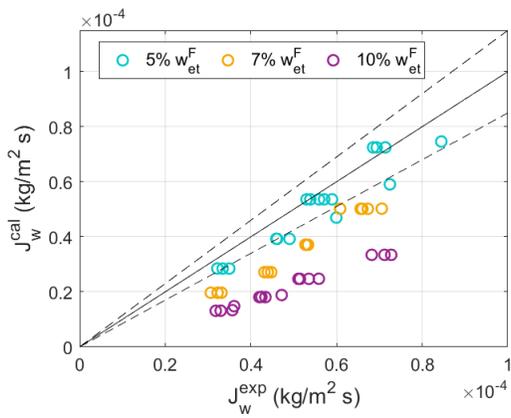
40 % con respecto a la estimación 2. Esto puede apreciarse en la densidad de flujo de agua ya que todas las predicciones tienen un error menor al 15 % como se observa en la figura **3.7e**. Por el contrario, en la figura **3.7f** se ve que para etanol la mayoría de los datos de los experimentos con composiciones de 5 y 7 % w/w en el alimento, están fuera de la región del 15 % con un error máximo de 23 %.

En ninguna de las estimaciones se obtuvo un ajuste para el etanol donde todos los datos estuvieran dentro de los límites de error del 15 %. A diferencia del agua, los datos de este componente presentaban más dispersión, lo que se debe posiblemente a la incertidumbre en las mediciones (Noriega Valencia, 2010). Además, es importante considerar que la cantidad de datos experimentales disponible es muy limitada para las múltiples condiciones de operación que se analizaron. Esto se debe a que los experimentos no fueron diseñados para hacer seguimiento de la parte dinámica del proceso.

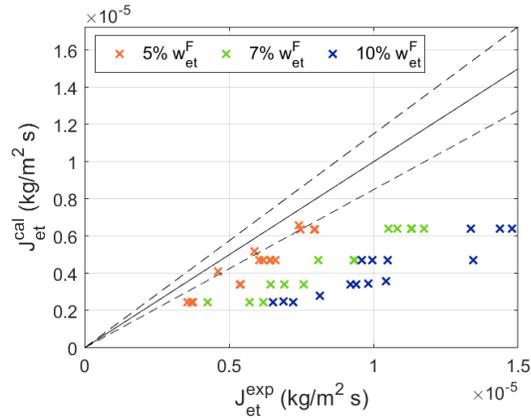
Para seleccionar el modelo más preciso, es necesario analizar su tendencia mediante el comportamiento dinámico. Este se presenta en las figuras **3.8**, **3.9** y **3.10**. Los perfiles de la densidad de flujo para la estimación 1 se presentan en la figura **3.8**. De acuerdo a lo que se había mostrado en el diagrama de paridad de las figuras **3.7a** y **3.7b**, el mejor ajuste se logró efectivamente para el agua con una composición de alimento de 5 % w/w (figura **3.8a**). Allí, el máximo error fue de 20 % aproximadamente y reproduce la tendencia de la disminución de la densidad de flujo con el tiempo hasta su valor de estado estable. Para los demás experimentos de la estimación 1 (figuras **3.8c**, **3.8d**, **3.8e** y **3.8f**), también se presenta esta tendencia pero los valores predichos están más alejados de los valores experimentales y por esta razón, el ajuste es descartado.

Los perfiles de la estimación 2 se muestran en la figura **3.9**. Se puede ver en la figura que en todos los experimentos la predicción de la densidad de flujo con el modelo fue constante. Aunque, a diferencia de la estimación 1, los valores predichos se acercan mucho más a los datos experimentales. Sin embargo, los parámetros estimados no tienen la capacidad de reproducir el comportamiento dinámico del inicio del proceso, lo cual hace inviable utilizar este ajuste para representar el sistema.

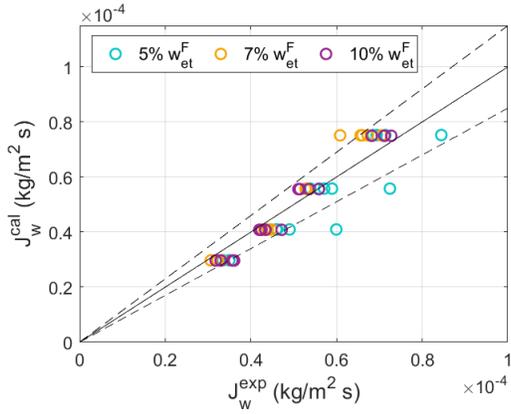
Los resultados de la estimación 3 se encuentran en la figura **3.10**. En el ajuste para la densidad de flujo de agua predice correctamente la tendencia de los datos para las tres composiciones de alimento estudiadas (figuras **3.10a**, **3.10c** y **3.10e**). En el caso de la densidad de flujo a 40 °C para todas las composiciones de alimento (figuras **3.10b**, **3.10d** y **3.10f**), se aprecia claramente que los datos experimentales presentan un ruido, ya que aunque ha transcurrido el tiempo necesario para que el sistema esté en estado estable (250 minutos), aún hay una dispersión significativa entre las mediciones. Es claro que el modelo no puede predecir ese comportamiento. Cabe resaltar, que el valor de estado estable para la densidad de flujo



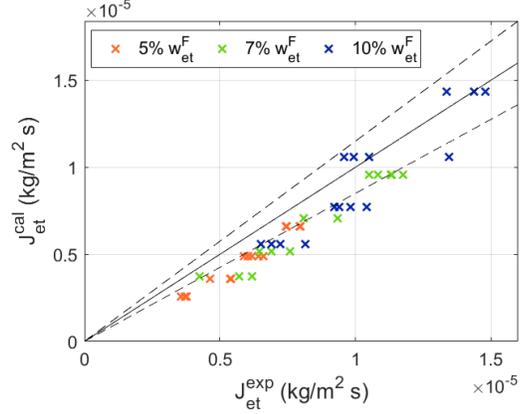
(a)



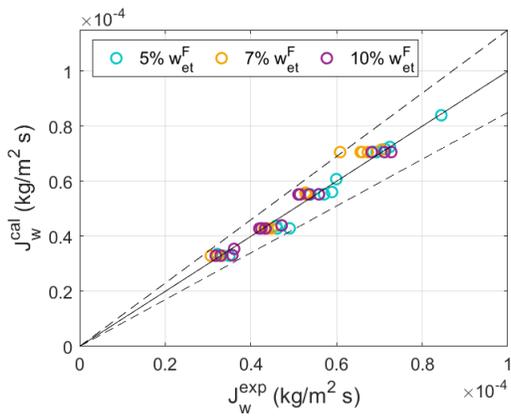
(b)



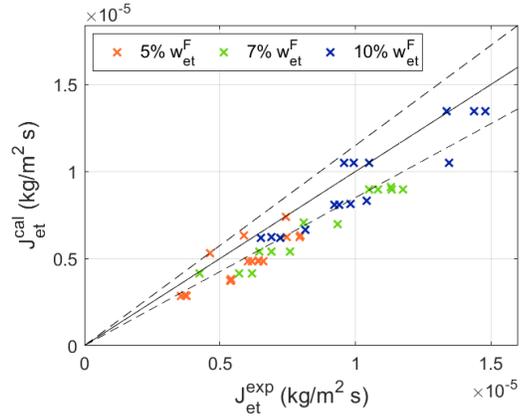
(c)



(d)



(e)



(f)

Agua

Etanol

Figura 3.7: Diagrama de paridad de estado transitorio. (a,b) Estimación 1, (c,d) Estimación 2 y (e,f) Estimación 3. Las líneas de desviación son de $\pm 15\%$.

del agua es el mismo para todas las composiciones de alimento. Esto se da porque al ser el agua el componente mayoritario en la mezcla de alimentación, un cambio de 90 a 95 % en su composición no genera un cambio significativo en la actividad de equilibrio con la membrana y debido a esto, la fuerza impulsora para el transporte de masa no varía significativamente.

En las figuras **3.10b**, **3.10d** y **3.10f** se muestran las predicciones realizadas para la densidad de flujo de etanol con la estimación 3. Se puede observar que se presentó un bajo grado de precisión ya que, como se mencionó anteriormente, el ruido de los datos experimentales fue aún mayor que para los datos del agua. Esto se presenta por la incertidumbre de medición inherente de los experimentos. En consecuencia, al no tenerse una tendencia clara para el comportamiento de la densidad de flujo del etanol la capacidad predictiva se ve limitada. La menor dispersión de los datos experimentales se tiene cuando la composición en el alimento es de 10 % *w/w* (figura **3.10f**). En este experimento se logró el mejor ajuste con el modelo, lo cual se apreciaba también en el diagrama de paridad de la figura **3.7f**. En la figura **3.10** para el etanol, se aprecia que el aumento de la composición de etanol en el alimento, presenta un aumento en la densidad de flujo de estado estable. Esto se da porque la actividad incrementa linealmente con la concentración del alimento generando así un incremento de la fuerza impulsora para el transporte (Qiu et al., 2019).

El efecto de la temperatura es el mismo para ambos componentes. Al incrementarse en 5 °C, la densidad de flujo aumentó en un 30 % aproximadamente en todos los experimentos. Esto es ocasionado porque con el incremento de la temperatura aumenta la movilidad de las cadenas poliméricas que favorecen la velocidad de difusión molecular (Cinelli et al., 2019).

Al comparar los valores de la densidad de flujo de estado estable entre el agua y el etanol mostrados en la figura **3.10**, los de este último componente fueron menores en todos los casos a pesar de que la membrana de PDMS es selectiva al etanol. Esto se debe a la diferencia del radio molecular. Para la molécula de agua el radio es 0.37 *nm* y para el etanol es 0.52 *nm*. Por esta razón, al ser más pequeña la molécula de agua, la difusión a través del polímero es más significativa para este componente (Cinelli et al., 2019). Debido a esto, Feng y Huang (1997) recomienda que cuando se tienen moléculas pequeñas que exhiben mayor difusividad, es necesaria una membrana organofílica que tenga una alta solubilidad del componente orgánico para contrarrestar este efecto.

La predicción para la densidad de flujo total de las estimaciones 1 y 2 se encuentra en el Anexo **A** y para la estimación 3 se muestra en la figura **3.11**. Allí, puede verse que en todas las estimaciones que se alcanzó el estado estable a los 15000 *s* que equivalen aproximadamente a 4 horas. Este tiempo de estado estable dependerá de la selectividad de la membrana, el flujo y composición de alimentación, la temperatura, entre otras variables de operación.

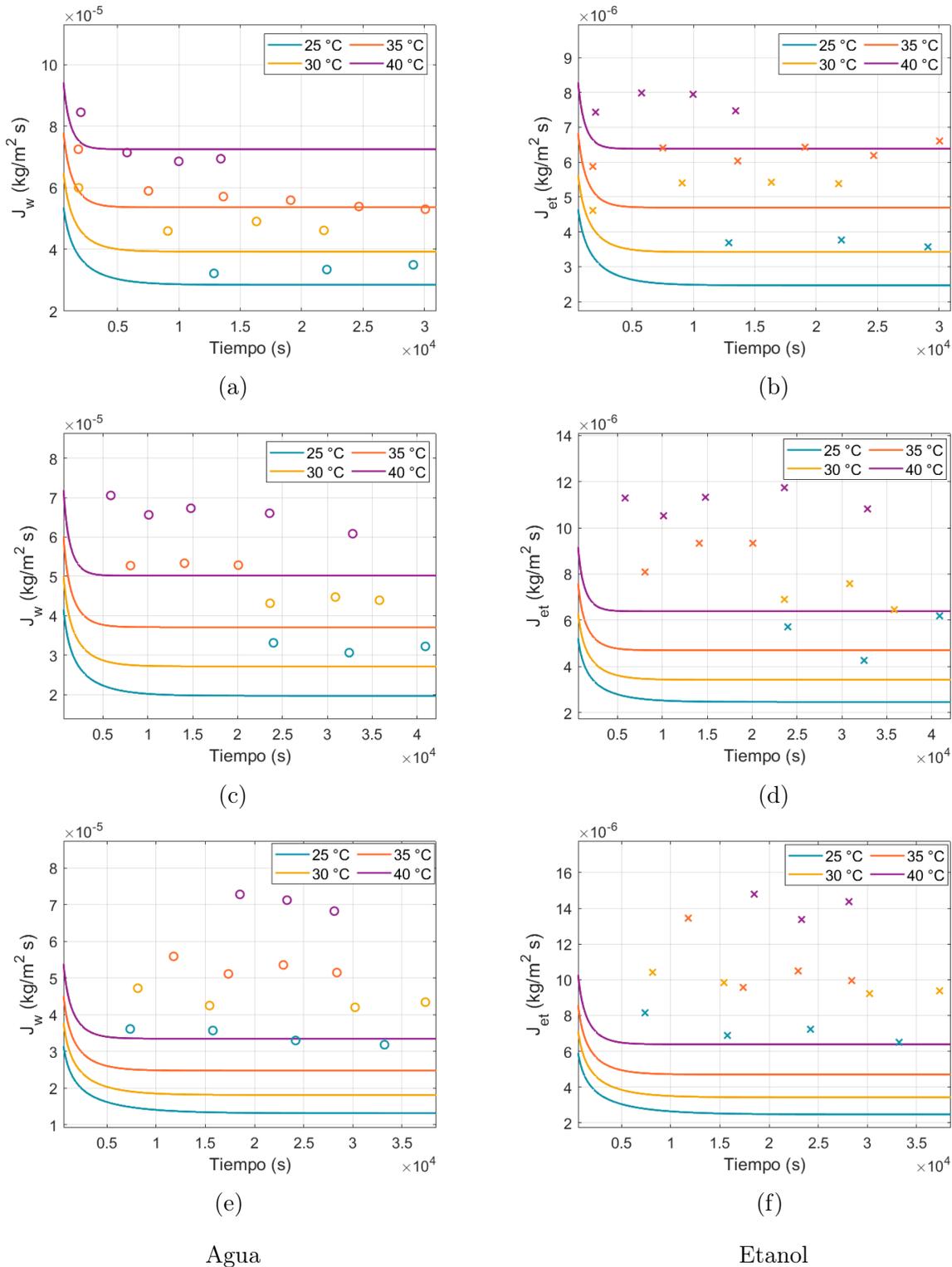


Figura 3.8: Comportamiento dinámico de la densidad de flujo de agua y etanol con los parámetros de la estimación 1. (a,b) 5 % w_{et}^F , (c,d) 7 % w_{et}^F , (e,f) 10 % w_{et}^F . Experimental: (o) Agua, (x) Etanol. Modelo: -.

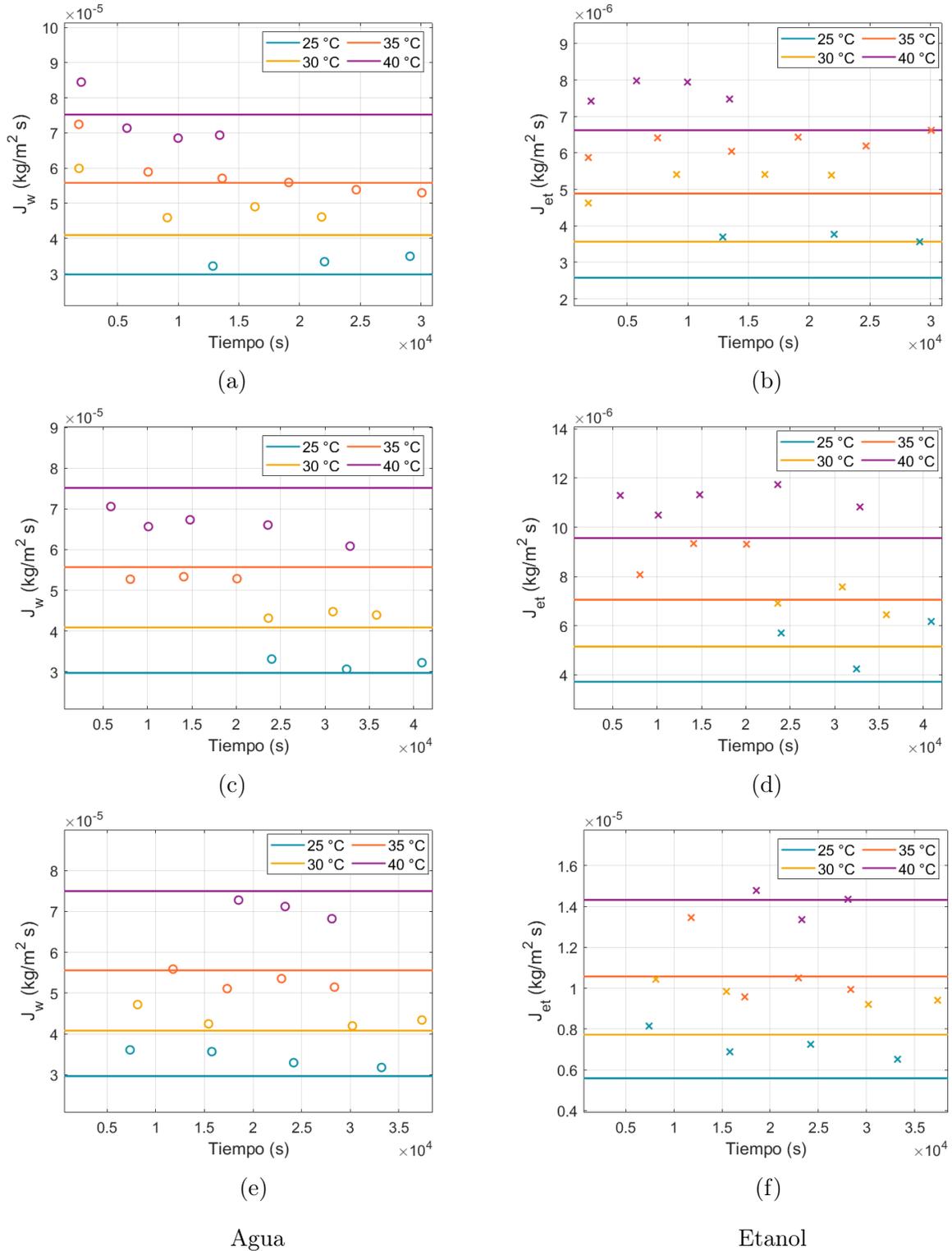


Figura 3.9: Comportamiento dinámico de la densidad de flujo de agua y etanol con los parámetros de la estimación 2. (a,b) 5 % w_{et}^F , (c,d) 7 % w_{et}^F , (e,f) 10 % w_{et}^F . Experimental: (o) Agua, (x) Etanol. Modelo: -.

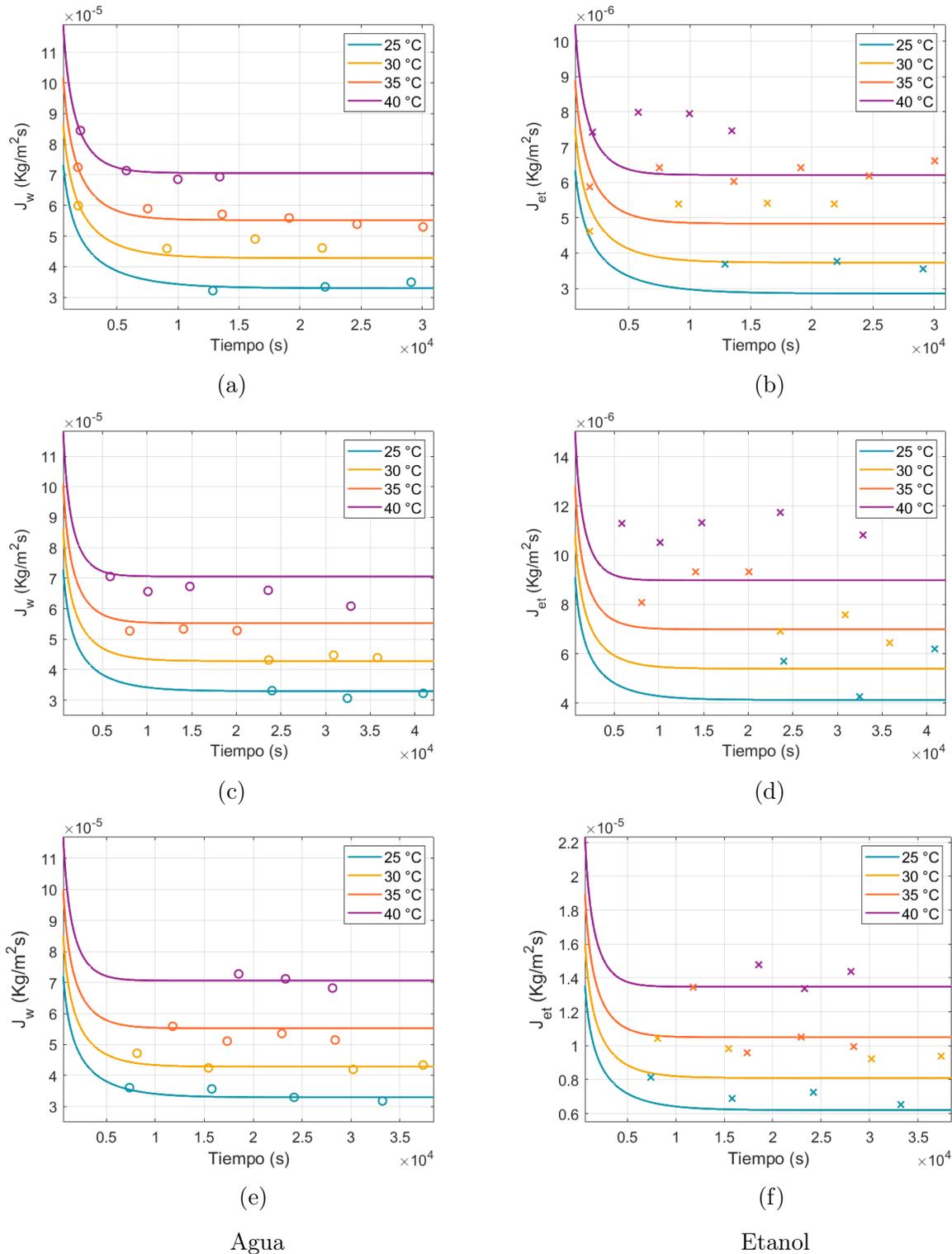


Figura 3.10: Comportamiento dinámico de la densidad de flujo de agua y etanol con los parámetros de la estimación 3. (a,b) 5 %w_{et}^F, (c,d) 7 %w_{et}^F, (e,f) 10 %w_{et}^F. Experimental: (o) Agua, (x) Etanol. Modelo: -.

De acuerdo a lo mostrado en la figura **3.11**, se puede apreciar que el ajuste fue bastante acertado pues la predicción para el agua pudo hacerse correctamente y este es el componente que contribuye en mayor proporción a la densidad de flujo total. Para todos los experimentos se observa que, al inicio de la operación, la densidad de flujo es mayor a su valor de estado estable. Este comportamiento se presenta al inicio de la operación ya que la membrana esta seca y existen muchos espacios libres entre las cadenas poliméricas facilitando la densidad de flujo de los componentes. Sin embargo, a medida que la membrana se empieza a saturar, los espacios libres entre las cadenas de polímero son ocupadas por moléculas de etanol y agua. Esta reducción de espacio en la membrana genera una reducción de la movilidad de las moléculas al interior del polímero, lo que eventualmente se traduce en una reducción de la densidad de flujo.

Además de los perfiles dinámicos de la densidad de flujo, el desempeño de la separación puede analizarse con las composiciones del permeado, estas hacen posible determinar la proporción en la que permean los componentes a través de la membrana. Estas se presentan en la tabla **3.4**.

Tabla 3.4: Porcentaje en peso de etanol en el permeado para diferentes condiciones en la alimentación de la estimación 3.

Temperatura (°C)	Composición (% w_{et}^F)		
	5	7	10
25	7.97	11.13	15.83
30	8.01	11.18	15.91
35	8.05	11.23	15.93
40	8.08	11.28	16.02

En la tabla **3.4** no se percibe un cambio significativo de la composición en el permeado con el cambio de temperatura. Esto se da porque en ese rango de temperaturas, la relación entre la presión de vapor del agua y el etanol es aproximadamente constante, lo que indica que la fuerza impulsora es la misma y no se genera una permeación más selectiva de alguno de los dos componentes. En Slater et al. (1990), se realizó la pervaporación para una mezcla de etanol-agua con 5 %w/w de etanol. Se determinó que al aumentar en un 350 % la temperatura del alimento, la composición del permeado solo cambió en un 15 %. Por otro lado, en el sistema de pervaporación estudiado en este trabajo, el aumento en la temperatura fue menor (60 %), lo que implica que el cambio en la composición del permeado

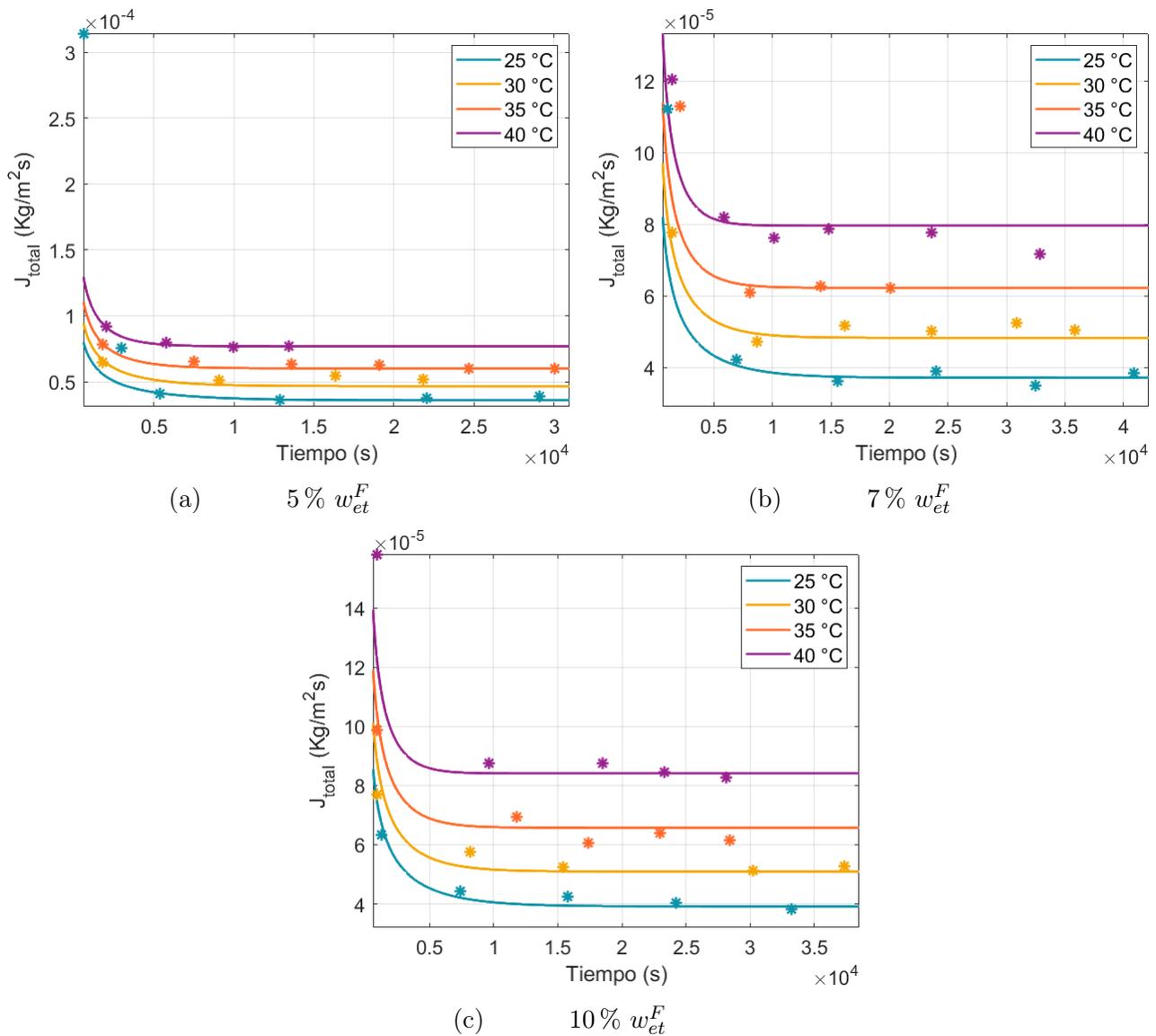


Figura 3.11: Comportamiento dinámico de la densidad de flujo total con los parámetros de la estimación 3. Experimental: (*). Modelo: -.

apenas es perceptible. La concentración del permeado depende la selectividad de la membrana, pero según lo reportado por Slater et al. (1990), el efecto de la temperatura en la selectividad es definido en gran medida por el sistema membrana/mezcla. Esto indica que, para la membrana empleada en el caso de estudio analizado, la temperatura no tiene una influencia considerable sobre la selectividad de la membrana. Para el caso de la composición de alimento, cuando esta aumenta, también lo hace la concentración del permeado. Esto se da porque los parámetros cinéticos y termodinámicos están relacionados directamente con la concentración de la alimentación (Slater et al., 1990). Debido a esto, se espera que a mayor concentración en el alimento, sea mayor la concentración de este componente en el permeado.

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, para la membrana de PDMS utilizada en los experimentos, la selectividad no se ve afectada por la temperatura, lo cual hace posible que para este sistema se establezca una selectividad promedio para todos los experimentos (ecuación 1.1). El valor calculado fue de 1.7, este es más bajo que lo reportado en Li et al. (2004) y Cinelli et al. (2019), donde para una alimentación de 10 % w/w la selectividad de la membrana de PDMS fue de 7.1 y 6.9, respectivamente. La selectividad de la membrana indica porque las composiciones obtenidas en el permeado son tan bajas. En Cinelli et al. (2019) se reporta una composición de etanol en el permeado de 43.3 % w/w para una alimentación al 10 % w/w . Este valor es tres veces más grande que la composición de permeado alcanzada en este estudio (15 % w/w).

De las tres estimaciones analizadas anteriormente, se tomó la estimación 3 para los análisis de esta investigación ya que presentó la mejor predicción gracias a que no se limitó la zona de optimización y el valor alcanzado de la función objetivo fue menor que en las estimaciones 1 y 2. Esto hace que la calidad de la predicción para el modelo con los parámetros de la estimación 3 sea superior y por lo tanto este ajuste se seleccionó para realizar los análisis de esta investigación. Además, considerando que el objetivo de este trabajo es determinar cómo afecta la operación periódica el rendimiento del proceso de pervaporación, es necesario utilizar un modelo que pueda predecir el comportamiento dinámico sacrificando en este caso la interpretabilidad de los parámetros.

3.4. Conclusiones

En este trabajo se desarrolló un modelo dinámico para el cálculo de la densidad de flujo de un proceso de pervaporación con una membrana de PDMS. Primero se realizó una simplificación de los parámetros a estimar con ayuda del modelo de estado estable. Finalmente se realizaron las estimaciones con el modelo dinámico y se presentaron tres sintonizaciones obtenidas con la implementación del ga y el gamultiobjetivo de MATLAB[®] 2019 b.

Para la estimación de los parámetros se propuso una nueva metodología que permitía sim-

plificar la optimización necesaria en el modelo transitorio empleando el modelo de estado estable, esto redujo considerablemente la complejidad del desarrollo del modelo dinámico. Adicionalmente, se evidenció que buscar los parámetros que se ajusten a datos experimentales de varias condiciones operativas no es una tarea trivial, fue necesario plantear diferentes estrategias de búsqueda para el óptimo.

Se logró alcanzar un valor de $6.155 \cdot 10^{-8}$ en la función objetivo de la estimación de los parámetros del modelo dinámico. Sin embargo, el gran tamaño en los intervalos de confianza para los parámetros estimados indica que la capacidad predictiva del modelo es limitada y que los parámetros están altamente correlacionados. Sin embargo, el modelo sigue una tendencia lógica de los datos experimentales, lo que permite que pueda ser empleado para analizar la transferencia de masa durante la pervaporación en el rango de condiciones operativas estudiado.

En todas las condiciones analizadas, la densidad de flujo decrece con el tiempo hasta alcanzar el estado estable a los 15000 segundos (250 minutos). La falta de interpretabilidad física en el parámetro k_w^s , indica una posible relación del transporte de agua y etanol que no es predicha por el modelo de la Ley de Fick. La densidad de flujo de agua fue mayor para todas las composiciones de alimento al tener mejor difusividad por ser el componente de menor tamaño. La densidad de flujo de agua no varía con la composición del alimento, su fuerza impulsora para el transporte de masa es constante en este rango de composiciones. Por el contrario, la densidad de flujo de estado estable de etanol se duplicó al cambiar la composición de alimento de 5% *w/w* a 10% *w/w*. En cuanto a la temperatura, aumentar en 5 °C generó un aumento de la densidad de flujo del 30% aproximadamente en todos los experimentos estudiados, pero no generó cambio en la selectividad.

Para alcanzar un mejor rendimiento del proceso, es necesario considerar el uso de una membrana con mayor selectividad hacia el etanol. Así, la composición de etanol en el permeado puede mejorar notablemente. Se propone usar el modelo dinámico desarrollado en este capítulo para el análisis de la operación dinámica de sistemas de pervaporación. En este modelo se tiene en cuenta diferentes entradas del proceso como el tiempo, la temperatura y la composición del alimento, lo cual permite estudiar diferentes escenarios de operación para lograr una intensificación del sistema.

Anexo A

Los perfiles de la densidad de flujo total para la estimación 1 y 2 se presentan en las figuras 3.12 y 3.13.

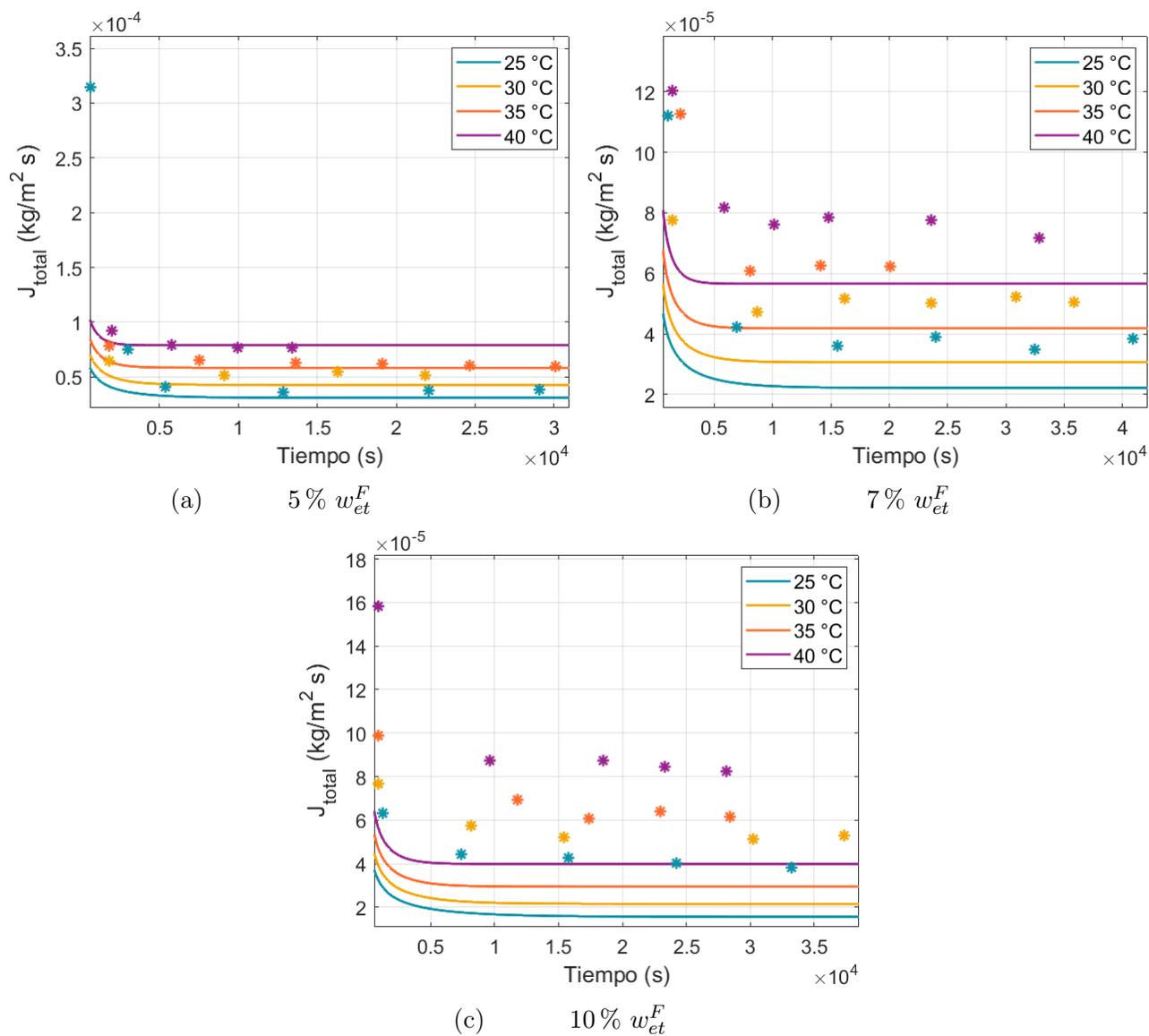


Figura 3.12: Comportamiento dinámico de la densidad de flujo total con los parámetros de la estimación 1. Experimental: (*). Modelo: -.

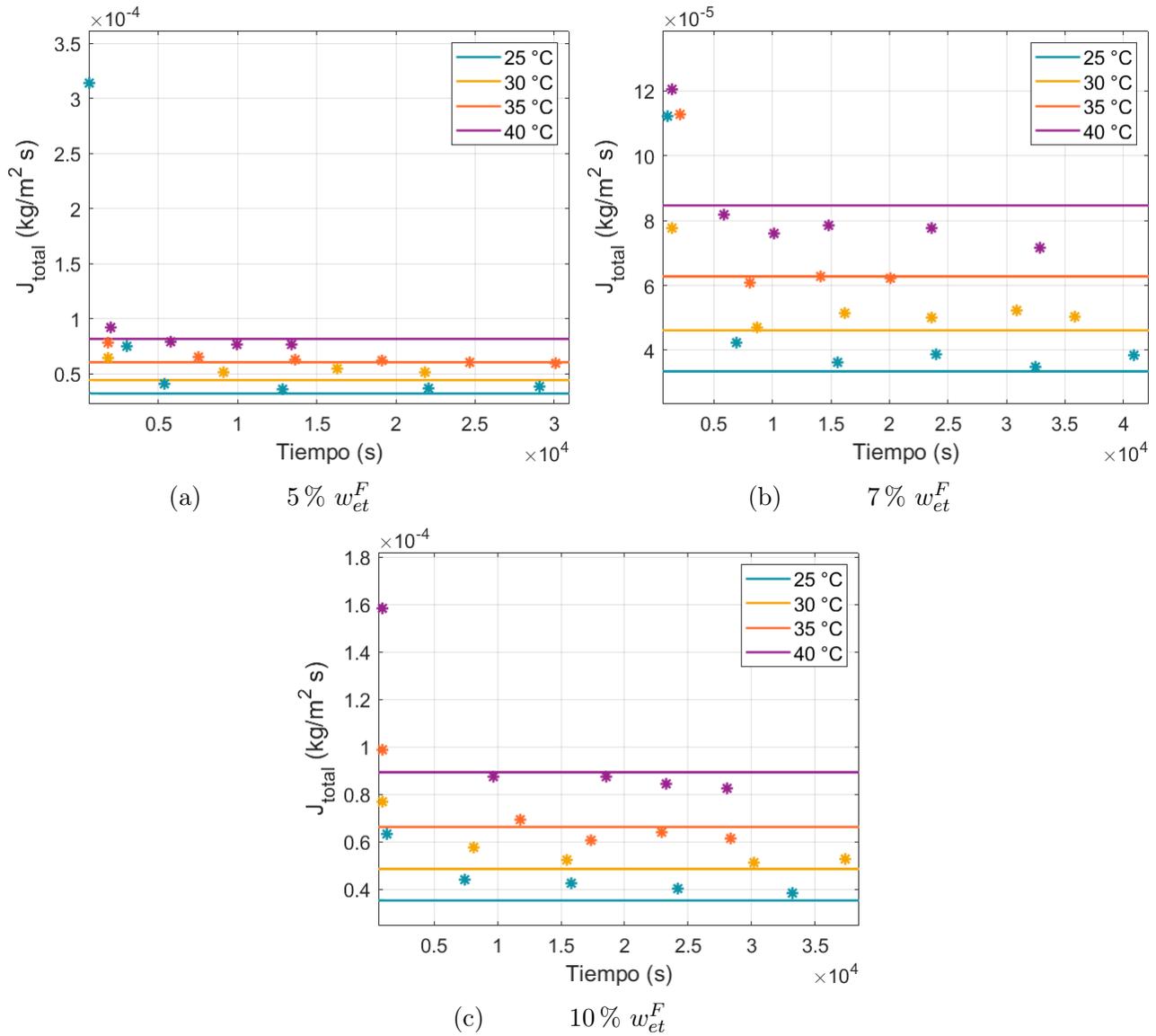


Figura 3.13: Comportamiento dinámico de la densidad de flujo total con los parámetros de la estimación 2. Experimental: (*). Modelo: -.

Nomenclatura

a	Mitad del espesor de la membrana ($\delta/2$)
a_i	Actividad del componente i
b	Intercepto de la regresión lineal de estado estable
C_i	Concentración del componente i dentro del polímero (kg/m^3)
C_i^0	Concentración inicial del componente i en la membrana (kg/m^3)
C_{sat}	Concentración de saturación del polímero (kg/m^3)
C_T^m	Concentración total de la membrana (kg/m^3)
D_i	Coefficiente de difusión de Fick (m^2/s)
D_i^0	Constante de difusión de Fick (m^2/s)
E_i	Energía de activación del componente i para la permeación (J/mol)
f_{obj}	Función objetivo
H_i	Coefficiente de la Ley de Henry (kg/m^3)
H_i^0	Constante de Henry (kg/m^3)
J_i	Densidad de flujo del componente i ($kg/m^2 \cdot s$)
k_i^s	es la constante de promoción para la difusión del componente i (kg/m^3).
m	Pendiente de la regresión lineal de estado estable (K)
Q_i	Calor de solubilidad de i en el polímero (J/mol)
R	Constante de los gases ideales ($J/(mol \cdot K)$)
t	Tiempo (s)
T	Temperatura (K)
w_i	Fracción másica del componente i
x	Coordenada espacial en el espesor de la membrana

Subíndices

et	Etanol
w	Agua

Superíndices

<i>cal</i>	Calculado
<i>exp</i>	Experimental
<i>F</i>	Alimentación
<i>m</i>	Fase de membrana
<i>n</i>	Número de componentes
<i>prom</i>	promedio
<i>P</i>	Lado del permeado
<i>R</i>	Lado del retenido

Letras griegas

δ	Espesor de la membrana (<i>m</i>)
----------	-------------------------------------

Bibliografía

- Ahmad, S. A. y Lone, S. R. (2012). Hybrid process (pervaporation-distillation): a review. *Int. J. Sci. Eng. Res*, 3(5):1–5.
- Baker, R. W. (2012). *Membrane technology and applications*. John Wiley & Sons.
- Bausa, J. y Marquardt, W. (2001). Detailed modeling of stationary and transient mass transfer across pervaporation membranes. *AIChE journal*, 47(6):1318–1332.
- Betancourt Grajales, R. (2003). *Transferencia molecular de calor, masa y/o cantidad de movimiento*. Univ. Nacional de Colombia.
- Cinelli, B. A., Freire, D. M., y Kronemberger, F. A. (2019). Membrane distillation and pervaporation for ethanol removal: are we comparing in the right way? *Separation Science and Technology*, 54(1):110–127.
- Clark, J. H. y Deswarte, F. (2014). *Introduction to chemicals from biomass*. John Wiley & Sons.
- Davis, R. A. (2002). Simple gas permeation and pervaporation membrane unit operation models for process simulators. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry–Plant Equipment–Process Engineering–Biotechnology*, 25(7):717–722.
- Echevarría Villa, D. et al. (2018). Membranas compuestas con selectividad mejorada para la separación de butanol mediante pervaporación.
- Feng, X. y Huang, R. Y. (1997). Liquid separation by membrane pervaporation: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(4):1048–1066.
- Fu, C., Cai, D., Hu, S., Miao, Q., Wang, Y., Qin, P., Wang, Z., y Tan, T. (2016). Ethanol fermentation integrated with pdms composite membrane: An effective process. *Bioresource technology*, 200:648–657.
- Gonçalves, C. B., Batista, E., y Meirelles, A. J. (2002). Liquid- liquid equilibrium data for the system corn oil+ oleic acid+ ethanol+ water at 298.15 k. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 47(3):416–420.
- Guerrero, A. B., Ballesteros, I., y Ballesteros, M. (2018). The potential of agricultural banana waste for bioethanol production. *Fuel*, 213:176–185.
- Haaz, E. y Toth, A. J. (2018). Methanol dehydration with pervaporation: Experiments and modelling. *Separation and Purification Technology*, 205:121–129.

- Haáz, E., Valentinyi, N., Tarjani, A. J., Fözer, D., André, A., Mohamed, S. A. K., Rahimli, F., Nagy, T., Mizsey, P., Deák, C., et al. (2019). Platform molecule removal from aqueous mixture with organophilic pervaporation: Experiments and modelling. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 63(1):138–146.
- Heintz, A. y Stephan, W. (1994). A generalized solution—diffusion model of the pervaporation process through composite membranes part i. prediction of mixture solubilities in the dense active layer using the uniquac model. *Journal of Membrane Science*, 89(1-2):143–151.
- Ison, M., Sitt, J., y Trevisan, M. (2005). Algoritmos genéticos: aplicación en matlab. *Guía de la materia Sistemas Complejos*, 7:2020.
- Ji, L., Shi, B., y Wang, L. (2015). Pervaporation separation of ethanol/water mixture using modified zeolite filled pdms membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(17).
- Jyoti, G., Keshav, A., y Anandkumar, J. (2015). Review on pervaporation: theory, membrane performance, and application to intensification of esterification reaction. *Journal of Engineering*, 2015.
- Li, L., Xiao, Z., Tan, S., Pu, L., y Zhang, Z. (2004). Composite pdms membrane with high flux for the separation of organics from water by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 243(1-2):177–187.
- López-Zamora, S. M., Fontalvo, J., y Gómez-García, M. A. (2013). Pervaporation membrane reactor design guidelines for the production of methyl acetate. *Desalination and Water Treatment*, 51(10-12):2387–2393.
- Marriott, J. y Sørensen, E. (2003). A general approach to modelling membrane modules. *Chemical engineering science*, 58(22):4975–4990.
- Noriega Valencia, M. A. (2010). Remoción de etanol en sistemas de fermentación alcohólica mediante pervaporación. Master's thesis, Universidad Nacional de Colombia-Sede Manizales.
- Qiu, B., Wang, Y., Fan, S., Liu, J., Jian, S., Qin, Y., Xiao, Z., Tang, X., y Wang, W. (2019). Ethanol mass transfer during pervaporation with pdms membrane based on solution-diffusion model considering concentration polarization. *Separation and Purification Technology*, 220:276–282.
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M., y Poling, B. E. (1987). The properties of gases and liquids.
- Sanchez Rendón, J. C. (2020). Metodología para estimación de parámetros y validación de modelos matemáticos de procesos biotecnológicos. Master's thesis, Universidad Nacional de Colombia-Sede Manizales.

- Sarmiento, Á. Z. et al. (2015). Ciencia y tecnología en el plan nacional de desarrollo 2014-2018:“todos por un nuevo país”. Technical report, UN-RCE-CID.
- Schaetzel, P., Vauclair, C., Nguyen, Q. T., y Bouzerar, R. (2004). A simplified solution-diffusion theory in pervaporation: the total solvent volume fraction model. *Journal of Membrane Science*, 244(1-2):117-127.
- Schiffmann, P. y Repke, J.-U. (2011). Design of pervaporation modules based on computational process modelling. In *Computer Aided Chemical Engineering*, volume 29, pages 397-401. Elsevier.
- Selim, A., Tóth, A. J., Haáz, E., Fózér, D., y Mizsey, P. (2020). Comparison of single and double-network pva pervaporation performance: Effect of operating temperature. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 64(3):377-383.
- Slater, C. S., Hickey, P., y Juricic, F. (1990). Pervaporation of aqueous ethanol mixtures through poly (dimethyl siloxane) membranes. *Separation Science and Technology*, 25(9-10):1063-1077.
- Smitha, B., Suhanya, D., Sridhar, S., y Ramakrishna, M. (2004). Separation of organic-organic mixtures by pervaporation—a review. *Journal of membrane science*, 241(1):1-21.
- Szilagyi, B. y Toth, A. J. (2020). Improvement of component flux estimating model for pervaporation processes. *Membranes*, 10(12):418.
- Tang, J., Sirkar, K. K., y Majumdar, S. (2013). Permeation and sorption of organic solvents and separation of their mixtures through an amorphous perfluoropolymer membrane in pervaporation. *Journal of membrane science*, 447:345-354.
- Valentínyi, N. y Mizsey, P. (2014). Comparison of pervaporation models with simulation of hybrid separation processes. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 58(1):7-14.
- Wee, S. L., Tye, C. T., y Bhatia, S. (2010). Process optimization studies for the dehydration of alcohol-water system by inorganic membrane based pervaporation separation using design of experiments (doe). *Separation and Purification Technology*, 71(2):192-199.
- Wijmans, J. G. y Baker, R. W. (1995). The solution-diffusion model: a review. *Journal of membrane science*, 107(1-2):1-21.

4 Simulación y análisis de un sistema de pervaporación dinámica

Resumen

Uno de los mayores inconvenientes en la producción de bioetanol por fermentación, es que presenta inhibición por el mismo etanol (Ji et al., 2015). Debido a esto, se ha propuesto la pervaporación para la remoción *in situ* de etanol durante el proceso de fermentación (Qiu et al., 2019). La pervaporación, ha sido una de las tecnologías de membrana implementadas para mejorar la producción de etanol debido a que no afecta los microorganismos (Moriyama et al., 2018). Además, esta tecnología de membrana tiene alta selectividad de separación y bajo requerimiento energético (Crespo y Brazinha, 2015). Aunque la pervaporación presenta múltiples ventajas frente a los procesos convencionales, es posible mejorar su rendimiento mediante la intensificación del proceso, específicamente, con intensificación dinámica que no requiere mayores ajustes en el diseño de los sistemas ya establecidos. En este capítulo, se estudia la operación dinámica de un módulo de pervaporación para remoción de etanol con una membrana de PDMS. Se analizó el desempeño del sistema al ser operado en estado dinámico de forma periódica con el modelo desarrollado en el capítulo anterior. Las variables estudiadas fueron el tiempo de uso del módulo y el tiempo de recuperación de la membrana. Se compara la densidad de flujo de etanol promedio y la composición de etanol en el permeado promedio del proceso con operación periódica y convencional. Como resultado, se muestran las condiciones de operación periódica para las cuales es posible obtener una mejor productividad y se propone una configuración del módulo de pervaporación para implementar la operación dinámica. Este estudio, no solo analiza un sistema de separación eficiente desde el punto de vista de diseño, sino que también muestra cómo la forma en la que se opera puede mejorar significativamente su productividad.

4.1. Introducción

La tendencia de usar tecnologías de producción sostenibles y recursos renovables está aumentando (Van Hecke et al., 2014) y los biocombustibles han surgido como una alternativa prometedora para la reducción de la dependencia de los combustibles fósiles (Lynd, 2017). El bioetanol es un biocombustible que se ha empleado desde hace años como aditivo de los combustibles de automóviles para reducir el consumo de gasolina, aumentar el nivel de octanaje de los vehículos y reducir la contaminación (Ojapah et al., 2016). Sin embargo, uno de los principales inconvenientes en la producción de bioetanol es que en la fermentación se presenta inhibición por producto, lo que resulta en una limitación para obtener alta

transformación de sustrato y por tanto bajas productividades en la fermentación (Ji et al., 2015). De acuerdo a esto, una forma de aumentar la producción de etanol, es la remoción constante de éste del caldo de fermentación durante el proceso (Qiu et al., 2019). La pervaporación con membranas hidrofóbicas, es una de las aplicaciones con más potencial para la eliminación de etanol *in situ* de la fermentación (Moriyama et al., 2018). El beneficio de esta tecnología de membrana se debe a la alta selectividad de separación, eficiencia y bajo requerimiento energético (Crespo y Brazinha, 2015). Además, no causa ningún efecto nocivo sobre los microorganismos y presenta un buen rendimiento de separación (Moriyama et al., 2018). A pesar de estos beneficios, el uso de la pervaporación a escala industrial no se ha extendido ampliamente (Figueroa Paredes, 2018). Esto indica que, desarrollar una intensificación del proceso promovería el interés para su aplicación ya que además de las ventajas inherentes de la pervaporación se podría mejorar aún más el rendimiento mediante intensificación. Esto resultaría en una disminución del área de membrana y/o el consumo energético del proceso.

La intensificación de procesos se define como un desarrollo de la ingeniería química que conduce a una tecnología más pequeña, más limpia, segura y más eficiente energéticamente (Reay et al., 2013). Existen dos formas principales para intensificar un proceso: la intensificación del equipo como el uso de novedosos reactores, intercambiadores y unidades de transferencia de masa o la intensificación del método de operación como emplear nuevas estrategias de separación, integración de reacción-separación, energías alternativas o métodos de operación y control (Vaghari et al., 2015). Dentro de las opciones anteriores, la operación dinámica es interesante pues consiste en realizar la intensificación del proceso con un cambio en la estrategia de funcionamiento y/o el control del sistema para obtener una mejora sustancial en las eficiencias del proceso (Yan et al., 2018). Un ejemplo particular de una intensificación dinámica es la operación cíclica o periódica, en la cual se operan una o más variables de forma cíclica para hacer que el sistema salga de su punto estable de operación. De esta manera, se puede alcanzar un estado estacionario periódico que en promedio corresponde a la tasa de producción y/o calidad de producto deseada (Baldea y Edgar, 2018). Esta forma de operación permitiría intensificar el proceso de una forma simple porque no requiere cambios en el diseño del equipo. Ya se han llevado a cabo varios trabajos de investigación de operación periódica para la intensificación de procesos como la variación de la temperatura en un reactor CSTR (Sterman y Ydstie, 1990), el cambio de flujo de líquido y vapor en una columna de destilación (Baldea y Edgar, 2018), separación con membranas aplicando REED (Reverse Electro-Enhanced Dialysis) (Prado-Rubio, 2010) y ultrafiltración dinámica aplicando backshock en la membrana (López-Murillo et al., 2021).

Cuando la pervaporación es operada de manera convencional, en algunos casos, la densidad de flujo de los componentes a través de la membrana decae con el tiempo debido a que el polímero se satura, en consecuencia la productividad disminuye (Noriega Valencia, 2010). Debido a esto, es necesario analizar diferentes maneras de mantener el sistema en condiciones

transitorias para aprovechar la mayor productividad que se genera en esta zona. Una forma de investigarlo es con la aplicación de herramientas de simulación computacional, con estas se pueden construir diferentes escenarios de operación para filtrar y evaluar una variedad de opciones de intensificación de forma rápida y eficiente. De esta manera, se puede enfocar la validación experimental sólo en las circunstancias más probables de éxito (Prado-Rubio et al., 2019). En este trabajo, se investiga la operación periódica para un módulo de pervaporación empleado en la remoción de etanol con una membrana de PDMS. Mediante simulaciones en MATLAB[®], se analiza cómo la operación del sistema fuera de la región de estado estable puede maximizar el rendimiento global del sistema. Se establece cómo la productividad de la pervaporación se ve afectada por múltiples condiciones de la operación periódica con el fin de determinar un rango factible de operación dinámica y los beneficios de la misma.

4.2. Metodología

Para realizar el análisis de la operación periódica del módulo de pervaporación se empleó el mejor modelo transitorio obtenido en el capítulo 3. Inicialmente, en la sección 4.2.1, se realiza una descripción del sistema de pervaporación. En la sección 4.2.2, se determinan unas condiciones preliminares de operación periódica para analizar cómo se afecta el proceso a diferentes condiciones de alimentación (T y w_{et}^{ret}) para un tiempo de uso y de recuperación fijos. En la sección 4.2.3, se explica cómo se estudia un amplio rango de condiciones de tiempo de uso y de recuperación mediante un análisis de sensibilidad para una condición específica de alimentación. De esta forma es posible determinar cuando la operación periódica presenta mejor productividad que la operación convencional.

4.2.1. Descripción del sistema

El modelo usado para la simulación de operación dinámica se desarrolló en el capítulo 3, este se muestra en las ecuaciones 4.1 a 4.5. Con la ecuación 4.1 y 4.2 se calcularon las concentraciones de agua y etanol dentro de la membrana para un instante determinado de tiempo. A partir de estas, se puede conocer la concentración total (ecuación 4.3). Finalmente, se obtuvo la densidad de flujo de agua y etanol con las ecuaciones 4.4 y 4.5, respectivamente. Teniendo en cuenta que las entradas del modelo dinámico son temperatura y composición de alimentación y el tiempo, es posible conocer la densidad de flujo en función de estas condiciones de alimento para cada instante de tiempo.

$$C_w^m = 0.5 \cdot H_w^0 \cdot e^{\frac{Q_w}{RT}} \cdot a_w^R \cdot \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \exp \left(- \frac{D_w^0 \frac{C_{sat}}{k_w^0} e^{\frac{-E_w}{RT}} (2k+1)^2 \pi^2 t}{\left(1 + \frac{C_T^m}{k_w^s}\right) \cdot 4a^2} \right) \right) \quad (4.1)$$

$$C_{et}^m = 0.5 \cdot H_{et}^0 \cdot e^{\frac{Q_{et}}{RT}} \cdot a_{et}^R \cdot \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \exp \left(- \frac{D_{et}^0 \frac{C_{sat}}{k_{et}^0} e^{\frac{-E_{et}}{RT}} (2k+1)^2 \pi^2 t}{\left(1 + \frac{C_T^m}{k_{et}^s}\right) \cdot 4a^2} \right) \right) \quad (4.2)$$

$$C_T^m = C_w^m + C_{et}^m \quad (4.3)$$

$$J_w = \frac{D_w^0 \cdot H_w^0}{\delta} \left(\frac{\frac{C_{sat}}{k_w^s}}{1 + \frac{C_T^m}{k_w^s}} \right) \cdot e^{\frac{Q_w - E_w}{R \cdot T}} \cdot a_w^R \quad (4.4)$$

$$J_{et} = \frac{D_{et}^0 \cdot H_{et}^0}{\delta} \left(\frac{\frac{C_{sat}}{k_{et}^s}}{1 + \frac{C_T^m}{k_{et}^s}} \right) \cdot e^{\frac{Q_{et} - E_{et}}{R \cdot T}} \cdot a_{et}^R \quad (4.5)$$

Como se mostró en el capítulo anterior, la operación periódica del módulo de pervaporación se hace con el objetivo de retomar las condiciones originales de la membrana para aumentar la densidad de flujo promedio durante la operación. Por esta razón, se propone simular el efecto de la regeneración de la membrana al cambiar dos variables: el tiempo de uso del módulo y el tiempo de recuperación de la membrana.

4.2.2. Estrategia de operación dinámica

En una operación convencional, el módulo se opera con condiciones de entrada constantes y una vez se alcanza el estado estable la densidad de flujo permanece constante, a menos que se tengan fenómenos de ensuciamiento. Sin embargo, para la operación dinámica se propone suspender temporalmente la operación del equipo con el fin de secar la membrana para recuperar las condiciones iniciales. Después de esto, se enciende nuevamente el módulo para continuar con la obtención del producto. De esta forma, la densidad de flujo recuperará su valor inicial al comenzar cada ciclo el cual es mayor al del estado estable. En el proceso de recuperación de la membrana, el módulo estará apagado y no habrá densidad de flujo

a través de la membrana. En aras de evaluar cuando la operación dinámica es benéfica, es necesario determinar para qué condiciones acopladas de tiempo de uso y tiempo de recuperación el proceso en operación dinámica es mejor que el proceso en operación convencional. Para cumplir con este objetivo, en primera instancia, se requirió conocer cómo la operación periódica afecta el proceso en diferentes condiciones de alimentación. Para eso, fue necesario fijar un tiempo de uso y un tiempo de recuperación y determinar la productividad del sistema a varias composiciones y temperaturas en la alimentación.

Ahora, para evaluar la viabilidad técnica de la operación dinámica propuesta, fue necesario determinar el tiempo que se requiere para secar la membrana. Para tener una estimación de este tiempo, se supuso que todo el contenido de la membrana saturada es agua. El tiempo necesario para el secado se obtuvo de la integración de la función de velocidad de secado que describe el cambio de humedad con respecto al tiempo (McCabe et al., 2007). Para los experimentos analizados en este trabajo, realizados por Noriega Valencia (2010) (ver sección 3.2.1), el área de membrana del módulo fue de 0.0025447 m^2 con un espesor de $1 \cdot 10^{-6} \text{ m}$. Con estas características, al calcular el tiempo de secado se obtuvo un valor menor a un milisegundo al usar aire caliente a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Esto se debe a que la masa de la membrana es muy pequeña por las dimensiones del módulo. Entonces, como el tiempo de secado no es una limitante, el tiempo de recuperación dependerá del tiempo que tome vaciar el módulo para proceder al secado de la membrana. Debido a esto, para los análisis de este estudio se analizó hasta 30 minutos el tiempo de recuperación.

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, se analizó el sistema operado a un tiempo de recuperación de 2 minutos, un lapso muy pequeño pero que permite considerar la dinámica de los elementos del proceso. Además, para el tiempo de uso de la membrana, se tomó un tiempo de 10 minutos porque en este punto se ha alcanzado el 92% del valor de estado estable. Esto hace posible tener un primer panorama de la operación periódica considerando el mayor rango del comportamiento transitorio. Con el tiempo de uso y de recuperación fijos, se realizó la simulación del proceso para 5, 7 y 10% w/w de etanol en el alimento a temperaturas de 25, 30, 35 y $40 \text{ }^\circ\text{C}$, condiciones que pueden presentarse en un proceso de fermentación.

Como en la operación dinámica se opera por ciclos, fue necesario calcular la productividad promedio para la densidad de flujo y la composición con el fin de hacer una comparación con respecto al sistema de pervaporación operado de forma convencional. Para esto, se calculó el área bajo la curva para la densidad de flujo y la composición del proceso dinámico usando la regla compuesta de Simpson de la ecuación 4.6 (Obeso y Velasquez, 2015).

$$\int_a^b f(x)dx \approx \frac{h}{3}(f(a) + 4I + 2P + f(b)) \quad (4.6)$$

Donde: la función f corresponde a la curva de la densidad de flujo o de la composición, $h = \frac{b-a}{n}$ es el ancho de los n intervalos de integración que hay entre a y b . Para calcular I y P se realizan las siguientes sumas:

$$I = \sum_{i=1, \text{ impares}}^{n-1} f(x_i) = f(x_1) + f(x_3) + \dots + f(x_{n-1}) \quad (4.7)$$

$$P = \sum_{i=2, \text{ pares}}^{n-2} f(x_i) = f(x_2) + f(x_4) + \dots + f(x_{n-2}) \quad (4.8)$$

Los valores obtenidos, se dividen por el tiempo del ciclo (tiempo de uso más tiempo de recuperación) para obtenerse finalmente la densidad de flujo de etanol promedio y la composición de etanol en el permeado promedio.

4.2.3. Determinación de la ventana operativa

Una vez se analizó el comportamiento de la operación dinámica en diferentes condiciones de alimentación con el tiempo de uso y de recuperación fijos, fue necesario conocer el comportamiento de la pervaporación en diferentes condiciones de tiempo de uso y de recuperación. Para esto, se requirió fijar las condiciones de alimentación: temperatura y composición. Teniendo en cuenta que la membrana de pervaporación estudiada es para remoción de etanol como se muestra en la figura 4.1, es conveniente tomar como base de análisis unas condiciones operativas similares a las que se presentan en un proceso de fermentación etanólica. Las temperaturas empleadas están en el rango de 20 a 35 °C y la concentración de etanol alcanzada en una fermentación a 30 °C es de 12% v/v para evitar la inhibición de la fermentación (Lin et al., 2012). De acuerdo a esto, para el análisis de sensibilidad del tiempo de uso y tiempo de recuperación de la membrana se tomó la alimentación a 30 °C y 10% w/w de etanol.

Para establecer en qué condiciones es viable la operación periódica, se analizó un rango de 10 a 60 minutos para el tiempo de uso y de 1 a 30 minutos para el tiempo de recuperación. Durante el tiempo de recuperación de la membrana, además del tiempo de secado, debe tenerse en cuenta el tiempo de las operaciones necesarias para dejar el módulo de pervaporación vacío. Por esta razón, aunque el tiempo de secado no es significativo, debe considerarse un amplio rango de tiempo de recuperación. Para determinar en que condiciones es viable la operación periódica, en cada tiempo de uso y de recuperación, se calculó la productividad y la composición promedio de etanol como se explicó anteriormente con la ecuación 4.6.

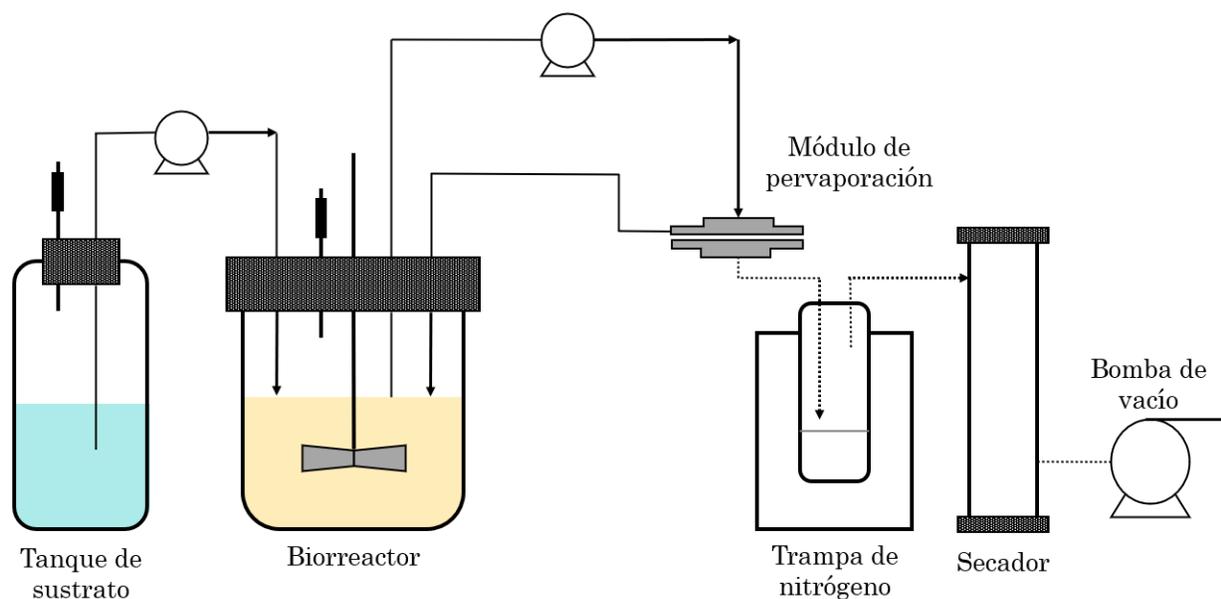


Figura 4.1: Sistema integrado de fermentación-pervaporación para la recuperación de etanol *in situ*. Modificado de Fu et al. (2016)

4.3. Resultados

4.3.1. Análisis de operación periódica

Para ilustrar el sistema dinámico de pervaporación en operación periódica, se determinaron los perfiles dinámicos de la densidad de flujo de etanol y la composición en el permeado a diferentes composiciones de alimento. Para todos los componentes se calculó la densidad de flujo, pero teniendo en cuenta que el objetivo del proceso es la remoción de etanol, se muestra solo la densidad de flujo de etanol y la densidad de flujo total. En la figuras 4.2 y 4.3 se presentan los resultados obtenidos en operación dinámica y mostrando la operación convencional como línea base. Los resultados se reportaron a 30°C porque los perfiles para las demás temperaturas son similares.

En la figura 4.2, se aprecia que con el tiempo de uso del módulo de 10 minutos, se cubre en gran parte el comportamiento transiente que se presenta cuando la membrana está seca. Para todas las composiciones de alimento, la densidad de flujo se aumenta en 85 % al pasar del estado estable a su condición inicial. También se puede observar que la densidad de flujo desciende rápidamente, a los 10 minutos de la pervaporación ya se ha alcanzado el 92 % del valor de estado estable antes de suspender la operación y se observa un comportamiento asintótico. Después, el funcionamiento del módulo se suspende por 2 minutos, de tal forma que se pueda realizar el secado de la membrana y así recuperar las condiciones iniciales.

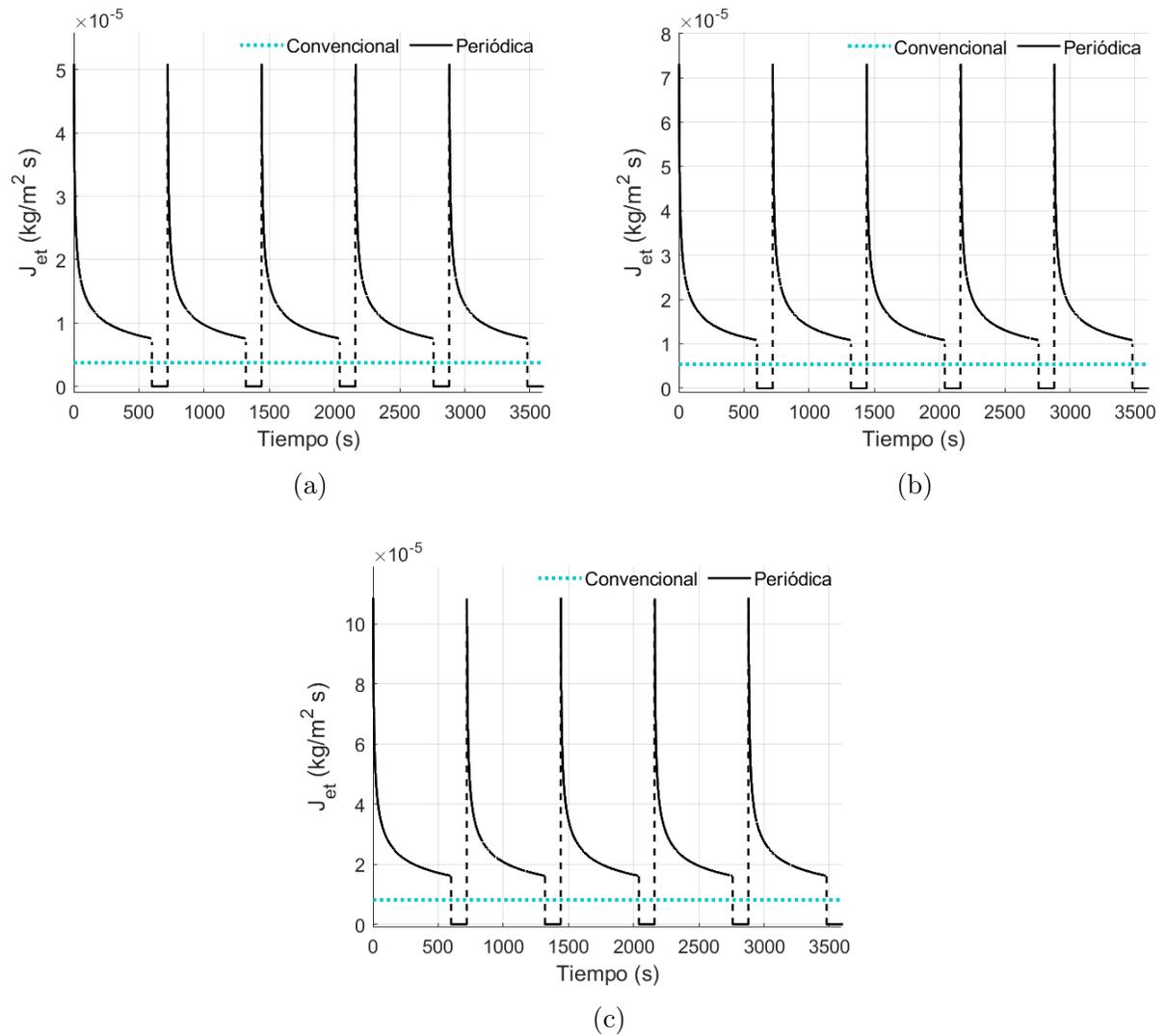


Figura 4.2: Comportamiento dinámico de la densidad de flujo de etanol en operación periódica para un tiempo de uso de 10 minutos y un tiempo de recuperación de 2 minutos (5 ciclos). (a) $5\% w_{et}^F$, (b) $7\% w_{et}^F$, (c) $10\% w_{et}^F$.

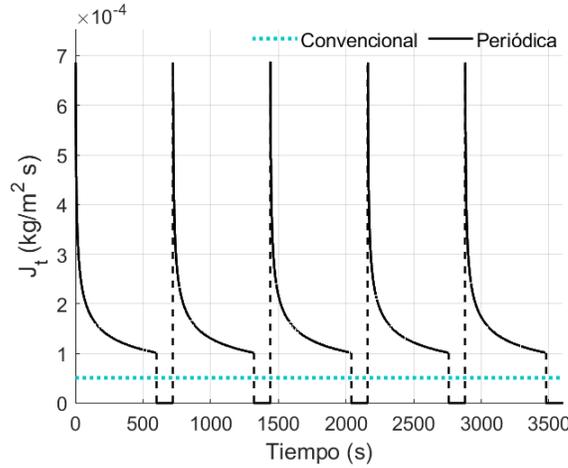


Figura 4.3: Comportamiento dinámico de la densidad de flujo total en operación periódica para un tiempo de uso de 10 minutos y un tiempo de recuperación de 2 minutos (5 ciclos) y $10\% w_{et}^F$.

Estos ciclos se repiten durante el tiempo total de operación. En la figura 4.3, se presenta la densidad de flujo total solo para una composición de $10\% w/w$ de etanol en el alimento pues no se observa diferencia con respecto a las otras dos composiciones de alimento estudiadas ($5\% w/w$ y $7\% w/w$). Esto es debido a que la densidad de flujo de agua, que es el que contribuye en gran medida a la densidad de flujo total no se ve afectado por concentraciones tan bajas de etanol en el alimento. Un cambio del 5 a $10\% w/w$ en etanol implica un incremento del 100% de su composición, mientras que una disminución de 95 a $90\% w/w$ en el agua equivale a una reducción del 5.3% aproximadamente. De acuerdo a esto, la actividad para este componente no va a cambiar de forma significativa y la fuerza impulsora para el transporte de masa permanece aproximadamente constante. En cuanto la densidad de flujo de etanol (figuras 4.2a, 4.2b y 4.2c), sí se presenta un aumento significativo de su valor en función de la composición del alimento. La densidad de flujo inicial incrementa aproximadamente en 112% al aumentar la composición de etanol en el alimento de 5 a $10\% w/w$. Para este cambio de composición, la actividad del etanol aumento lo que permite el incremento de la fuerza impulsora para su transporte.

Al comparar el proceso operado de forma convencional con la operación periódica, es claro que durante todo el tiempo de uso la densidad de flujo que permea la membrana es mayor a la densidad de flujo de estado estable alcanzado en la operación convencional. Este comportamiento se presenta porque, a medida que los componentes pasan por la capa polimérica, los espacios vacíos disponibles para el transporte disminuyen (Noriega Valencia, 2010). En consecuencia, la densidad de flujo decrece hasta que la membrana se satura. En la operación convencional, una vez se alcanza el estado estable aproximadamente a los 250 minutos del inicio del proceso, la densidad de flujo permanece constante durante el tiempo restante de

la pervaporación.

En la figura 4.4, se presenta el comportamiento dinámico para la composición de etanol en el permeado. En este caso, al apagarse el módulo de pervaporación, la composición de etanol en el permeado es cero porque no hay densidad de flujo de ninguno de los componentes. A diferencia de la densidad de flujo, la composición con el tiempo aumenta. Esto se presenta porque la densidad de flujo de etanol disminuye en una menor proporción que la densidad de flujo total. Adicionalmente, como el valor de estado estable es mayor al valor inicial, cuando se induce la operación periódica, la composición promedio de etanol en el permeado siempre será menor a la alcanzada con la operación convencional. Podría pensarse que una concentración más baja en el permeado de etanol no es benéfica. Sin embargo, el propósito del equipo es la remoción de etanol que deberá ser purificado subsecuentemente. Una posibilidad para llevar a cabo la recuperación de etanol en el permeado, es la mezcla de éste con el caldo de la fermentación al finalizar el proceso. Esto podría ser viable porque las concentraciones son similares, la concentración de etanol en el permeado es menor a 15 % w/w y en el fermentador aproximadamente de 10 % w/w .

4.3.2. Productividad promedio de remoción en función de concentración y temperatura

Para poder establecer una comparación adecuada entre el proceso con operación convencional y el proceso con operación periódica, se calculó la productividad promedio, específicamente, la densidad de flujo de etanol promedio y la composición promedio de etanol en el permeado. Para el proceso con operación dinámica se estableció un tiempo de uso de 10 minutos y de recuperación de 2 minutos. Para el tiempo en que el módulo no está en funcionamiento, la productividad es cero. En el proceso operado de forma convencional, la productividad promedio corresponde al valor de estado estable. En la figura 4.5, se muestra la densidad de flujo de etanol promedio de la pervaporación con operación periódica y convencional para diferentes condiciones de alimentación.

En la figura 4.5a, se evidencia que para todas las condiciones de alimentación, la densidad de flujo promedio de la operación periódica fue mayor al de la operación convencional para un tiempo de uso de 10 minutos y 2 minutos de recuperación. Para estas condiciones de ciclo, es posible incrementar 13 veces la densidad de flujo durante el tiempo de uso gracias a que este es mayor en el estado transitorio. Esto hace que se compense el tiempo de recuperación donde no hay densidad de flujo a través de la membrana. En la figura 4.5a, también se puede observar que el efecto de la operación dinámica es mayor a temperaturas más bajas, para una temperatura de 25 °C la densidad de flujo de etanol promedio es 2.7 veces la densidad de flujo de estado estable mientras que para 40 °C la densidad de flujo se duplica. De forma

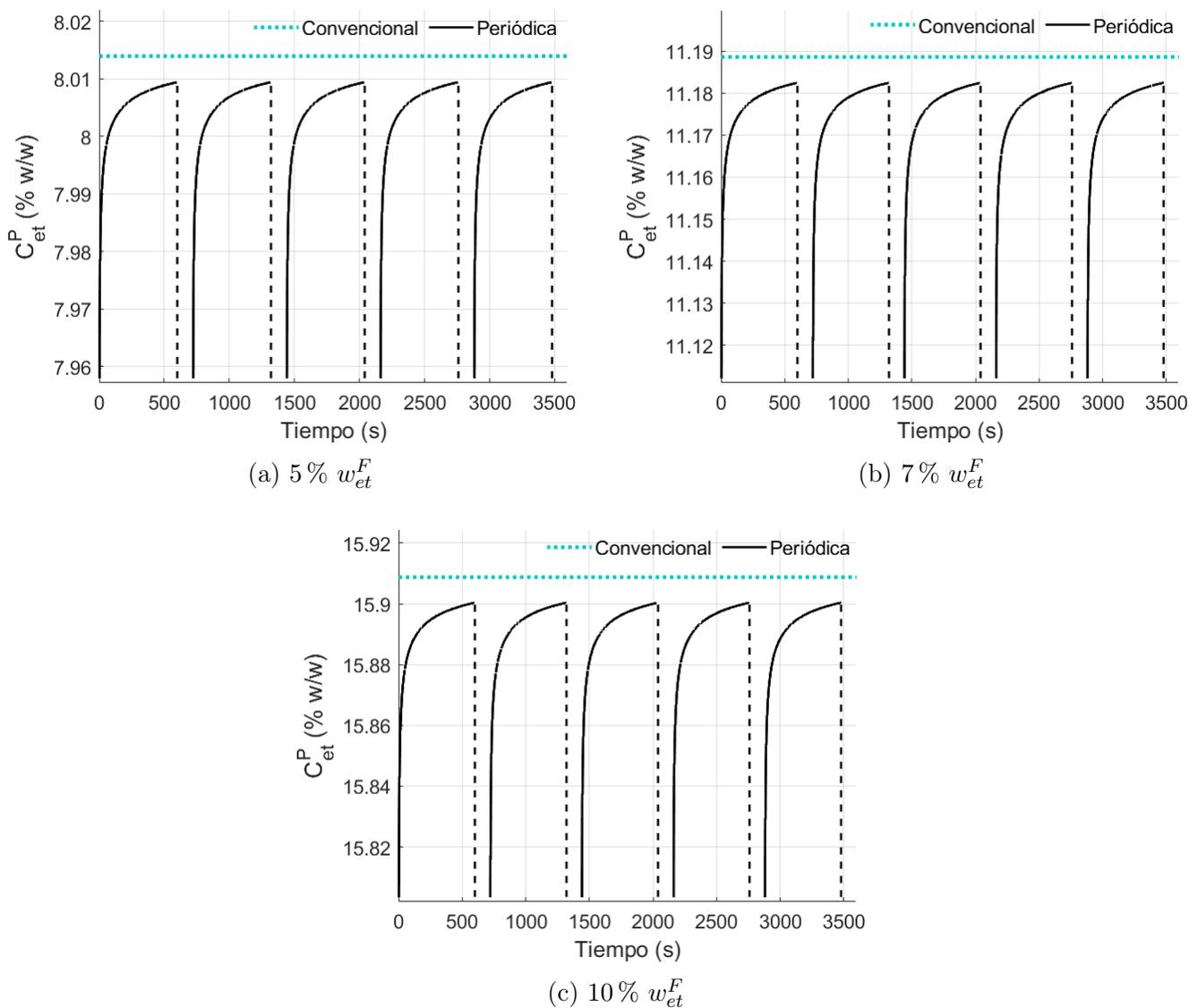


Figura 4.4: Comportamiento dinámico de la composición de etanol en el permeado en operación periódica para un tiempo de uso de 10 minutos y un tiempo de recuperación de 2 minutos (5 ciclos). (a) 5% w_{et}^F , (b) 7% w_{et}^F , (c) 10% w_{et}^F .

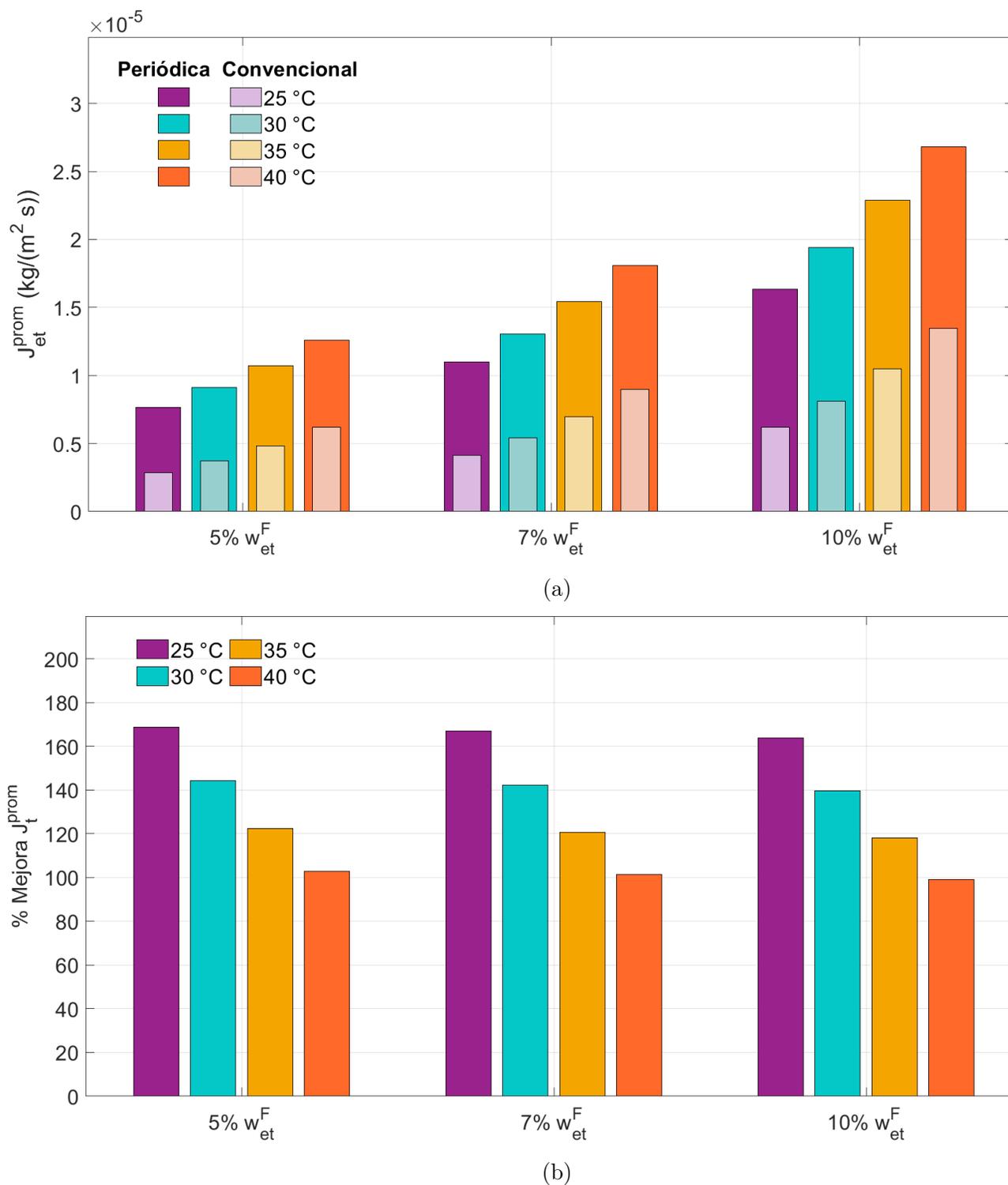


Figura 4.5: Comparación de la densidad de flujo de etanol promedio para la operación periódica y la operación convencional para un tiempo de uso de 10 minutos y un tiempo de recuperación de 2 minutos. (a) Densidad de flujo, (b) Porcentaje de mejoramiento relativo de la densidad de flujo por operación dinámica

general, con el aumento de la temperatura, la densidad de flujo promedio aumenta porque la movilidad de las cadenas poliméricas en la membrana incrementa generándose más espacio libre en el polímero (Selim et al., 2020). Además, un aumento en la temperatura conduce a una mayor presión de vapor en los componentes mejorando la fuerza impulsora para el transporte. En cuanto a la composición de etanol en el alimento, pasar de 5 a 10 % w/w duplica la densidad de flujo de etanol para todas las temperaturas, lo cual se explica porque su actividad aumenta considerablemente al duplicar su composición en el alimento.

En la figura 4.5b, se muestra el porcentaje de mejora relativo de la densidad de flujo de etanol promedio por operación periódica con respecto a la operación convencional. En el caso en que la temperatura de alimentación es más baja (25 °C), se obtiene un incremento de la densidad de flujo de etanol promedio alrededor de 165 % para todas las composiciones de alimento. Con el aumento de la temperatura, este porcentaje disminuye. Cuando la temperatura del alimento es de 40 °C, la densidad de flujo de etanol promedio se mejoró aproximadamente en un 100 %. Esto se presenta porque, debido a que a la fuerza impulsora es mayor para las temperaturas altas, la diferencia entre la densidad de flujo inicial y la densidad de flujo de estado estable es mayor a temperaturas bajas, por lo cual operar en estado transiente en esta condición genera mayores ventajas.

En la figura 4.6, se muestra la composición promedio alcanzada en todas las condiciones de alimentación. Se evidencia que la composición es mayor para el proceso operado de forma convencional en todas las condiciones estudiadas, ya que en el estado transitorio la condición inicial es menor a la de estado estable. Cabe resaltar que el objetivo del sistema es eliminar la inhibición de etanol mediante la remoción *in situ* de etanol, la cual no depende de la concentración de etanol en el permeado.

En la figura 4.6a, se muestra que la composición permanece casi constante con el cambio de temperatura. Cuando la temperatura se incrementa de 25 a 40 °C, la composición promedio aumenta menos del 1 %. En este rango de temperatura, las presiones de vapor del agua y del etanol son aproximadamente constantes, por tanto no se genera un transporte más selectivo de alguno de los componentes. Para el cambio en la composición de etanol en el alimento, la composición promedio de etanol en el permeado aumenta. Al cambiar de 5 a 10 % w/w de etanol en la alimentación la composición del permeado aumentó aproximadamente de 8 % a 16 %, es decir, se incrementó en un 100 %. Esto indica que, el aumento de etanol en el alimento genera un aumento en su actividad, mejorando así la composición en el permeado.

En la figura 4.6b, se muestra el porcentaje de mejoramiento de la composición de etanol en el permeado de operación periódica con respecto a la operación convencional. Se puede observar que no hubo una mejora con la operación dinámica, pues el porcentaje de mejora es negativo debido a que es mayor la composición promedio alcanzada con la operación

convencional. Para todos los casos, este fue de alrededor de -17 %, sin embargo, el menor porcentaje de mejora en la densidad de flujo de etanol promedio fue de 100 %. Por lo tanto, la disminución en la composición promedio de etanol en el permeado es de una proporción significativamente menor al aumento que se alcanzó en la densidad de flujo.

4.3.3. Análisis de sensibilidad - ventana operativa

Para determinar en qué condiciones la productividad global del sistema mejora con operación dinámica, es necesario analizar el tiempo de recuperación. Como en el tiempo de recuperación la densidad de flujo es cero, se afecta la densidad de flujo de etanol promedio del proceso. Esto hace necesario encontrar los tiempos de uso y recuperación del módulo para hallar la factibilidad de la operación periódica. Para establecer una ventana operativa, se realizó un análisis de sensibilidad del tiempo de uso y el tiempo de recuperación. De esta manera, es posible analizar el balance entre condiciones de operación (trade-off) y por tanto determinar la zona donde es factible la operación periódica. Este análisis, se hizo para unas condiciones fijas de alimentación (i.e. 30 °C y 10 % *w/w* de etanol), emulando un caldo de fermentación. En la figura 4.7, se muestra la respuesta para la densidad de flujo de etanol promedio para diferentes valores de tiempo de uso y tiempo de recuperación.

En la figura 4.7a, se puede observar que para la mayoría de las condiciones analizadas en el tiempo de uso y tiempo de recuperación, se presenta una mejora con respecto al proceso convencional representado por el plano horizontal. Sin embargo, existe una zona (morada) en que la operación periódica no es favorable en comparación al proceso convencional. La zona donde no es favorable aplicar la operación periódica, queda ubicada bajo el plano del proceso convencional y está delimitada por dos condiciones. La primera se da cuando el tiempo de recuperación es alto, de acuerdo a los resultados obtenidos, cuando el tiempo de recuperación sea de 1800 segundos (30 minutos), el tiempo de uso deberá ser mayor a los 1680 segundos (28 minutos) para que el proceso de operación periódica alcance mayores valores de densidad de flujo promedio. Por lo tanto, aún cuando el sistema tenga un tiempo de recuperación muy alto, es posible hacer que la operación periódica mejore la densidad de flujo promedio aumentando el tiempo de uso. La segunda condición que delimita la zona de no factibilidad, se presenta cuando el tiempo de uso es bajo, específicamente para un tiempo de uso de 600 segundos (10 minutos). Para esta condición, solo se presentará una mejora si el tiempo de recuperación es menor a 1140 segundos (19 minutos).

La forma de la superficie de la figura 4.7, indica que la densidad de flujo no presenta la misma sensibilidad al tiempo de uso que al tiempo de recuperación, evidencia de la no linealidad del sistema. Puede verse, que el cambio de la densidad de flujo es más grande para los cambios en el tiempo de recuperación. Esto se da porque en el tiempo de recuperación, la densidad de flujo es cero afectando en mayor medida a la densidad de flujo promedio.

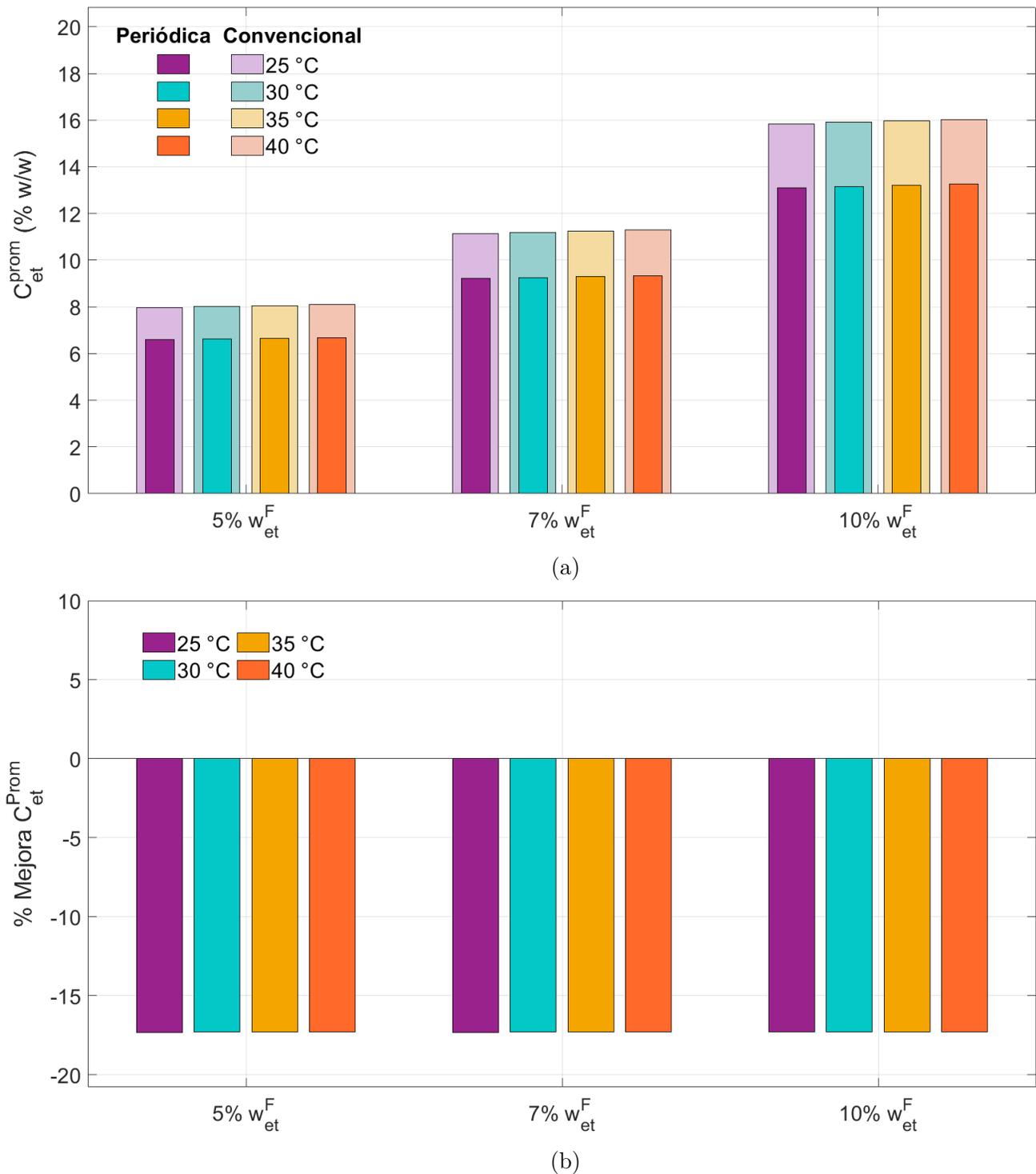


Figura 4.6: Comparación de la composición de etanol en el permeado promedio para la operación periódica y la operación convencional para un tiempo de uso de 10 minutos y un tiempo de recuperación de 2 minutos. (a) Composición, (b) Porcentaje de mejoramiento relativo de la composición por operación dinámica

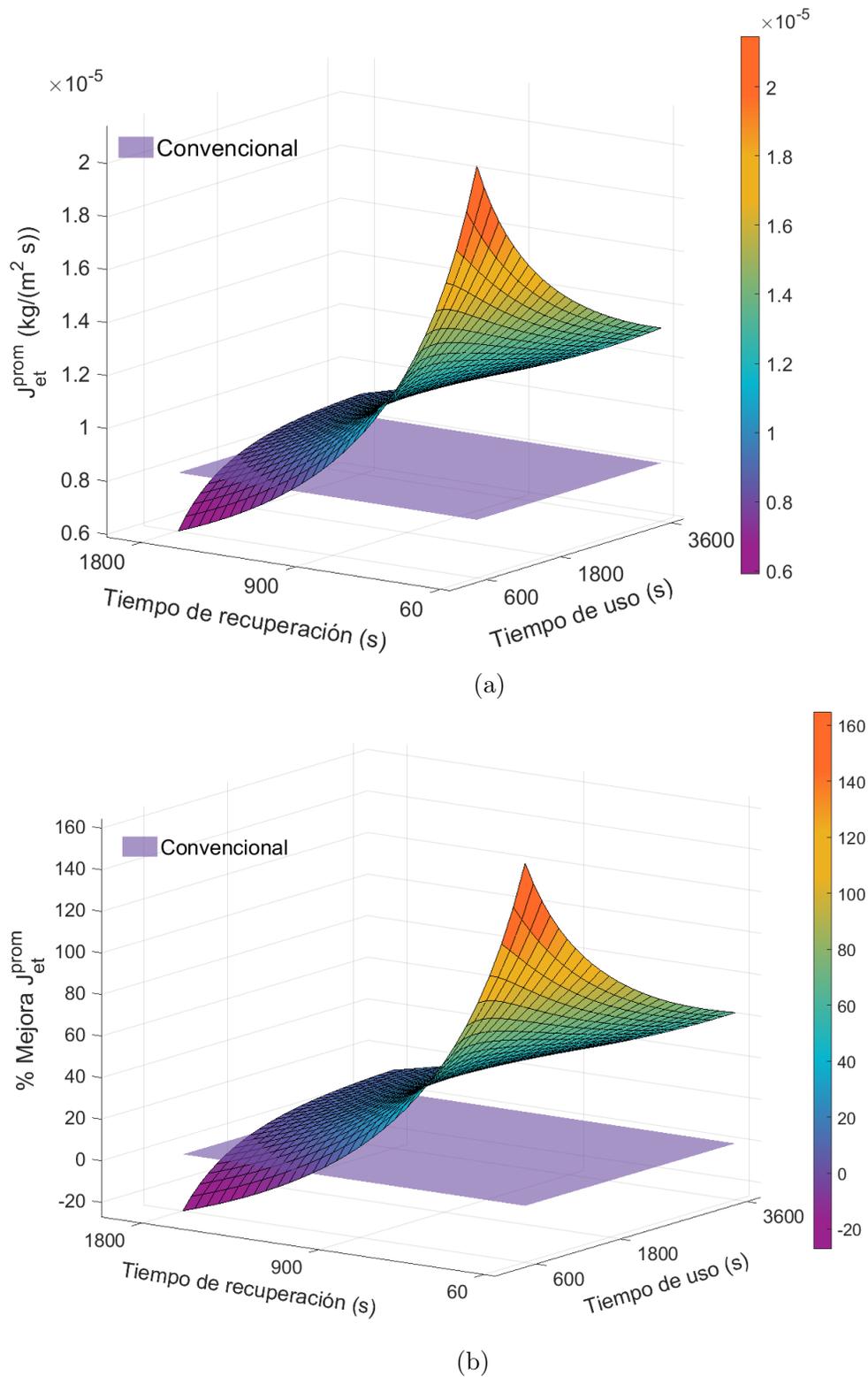


Figura 4.7: Análisis de sensibilidad de la densidad de flujo de etanol promedio con el tiempo de recuperación y tiempo de uso para $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 10% w/w de etanol en el alimento. (a) Densidad de flujo, (b) Porcentaje de mejoramiento relativo de la densidad de flujo por operación dinámica

Por otro lado, al variar el tiempo de uso, la densidad de flujo cambia en menor proporción porque, con el módulo encendido el valor mínimo que puede tomar la densidad de flujo es el de estado estable, lo cual hace que la densidad de flujo promedio no disminuya tanto como con el tiempo de recuperación.

En la figura 4.7b, puede observarse más fácilmente el efecto de la operación periódica mediante el porcentaje de mejora con respecto al proceso convencional. Para la zona naranja, donde se tienen tiempos de recuperación y de uso bajos, la densidad de flujo promedio alcanzado es casi el triple que en el proceso convencional. La mejor productividad se obtuvo para un tiempo de uso de 600 segundos y un tiempo de recuperación de 60 segundos. En estas condiciones la densidad de flujo de etanol promedio alcanzado aumentó en un 165 %. Inclusive, para un tiempo de recuperación alto (1800 segundos) con un tiempo de uso alto (3600 segundos), aún la densidad de flujo promedio es 11 % mayor que en el proceso convencional. Por lo tanto, existe un balance entre el tiempo de uso y tiempo de recuperación que permite a diferentes condiciones mejorar el proceso convencional. Además, al operar el sistema de pervaporación por un tiempo más prolongado, también es posible mejorar la densidad de flujo. Por ejemplo, para un tiempo de uso de 3600 segundos y un tiempo de recuperación de 60 segundos, la mejora en la densidad de flujo fue de un 63 % aproximadamente. Esto indica que hay múltiples condiciones operativas que permiten que la operación periódica sea factible, lo cual es ventajoso porque puede adaptarse a la producción de etanol que se tenga en la fermentación batch.

Para la composición de etanol en el permeado, también se realizó el análisis de sensibilidad. En la figura 4.8, se muestran los resultados obtenidos. Como se había visto en la figura 4.4, con la operación periódica no se alcanza la composición del proceso convencional porque el punto inicial es menor al de estado estable. En la figura 4.8a, se observa que para todos los valores de tiempo de uso y tiempo de recuperación, la composición de etanol en el permeado es menor al plano que representa el proceso convencional, lo que es congruente con la figura 4.4. En la zona donde el tiempo de recuperación es de 60 segundos y el tiempo de uso de 3600 segundos, la composición del proceso periódico es tan solo 0.28 % menor que la densidad de flujo del proceso convencional. Sin embargo, si se tiene un tiempo de recuperación alto, aunque el tiempo de uso también lo sea, la composición es 5.3 % menor que en el proceso convencional, es decir, disminuye en un 30 % aproximadamente.

Para determinar de forma más precisa cuál es la magnitud de la reducción en la composición con la operación periódica, se determinó el porcentaje de mejora de este proceso con respecto al convencional. En la figura 4.8b se presentan los resultados obtenidos. En la región donde el tiempo de recuperación es alto y el tiempo de uso es bajo, se obtiene una reducción de la composición del 75 % con respecto al proceso convencional. Esto era de esperarse porque el módulo no estaría en funcionamiento la mayor parte del tiempo. Por el contrario, en la zona

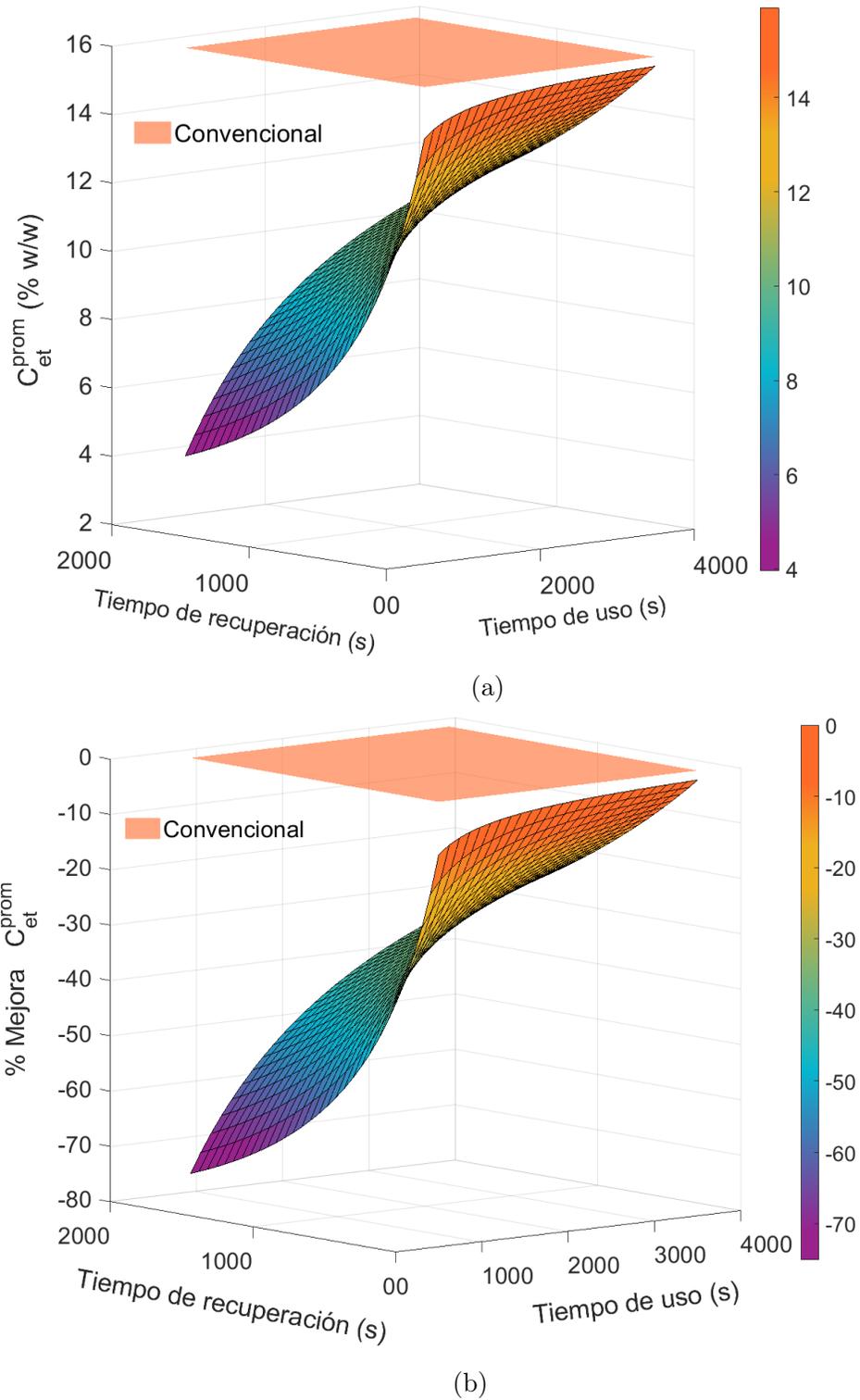


Figura 4.8: Análisis de sensibilidad de la composición de etanol promedio en el permeado con el tiempo de recuperación y tiempo de uso para $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $10\% w/w$ de etanol en el alimento. (a) Composición, (b) Porcentaje de mejoramiento relativo de la composición por operación dinámica

donde el módulo presenta mayor tiempo de uso, la composición solo se reduce en un 1.7 %. De acuerdo a esto, no será posible obtener una mejora en cuanto a la composición de etanol en el permeado implementando la operación periódica. Sin embargo, se debe tener en cuenta que para la fermentación lo importante es la cantidad de etanol que se retire para evitar la inhibición, es decir, la densidad de flujo de etanol.

Basado en los análisis presentados, se puede proponer como funcionaría un prototipo de pervaporación periódica. Como en el tiempo de recuperación se requiere realizar el secado de la membrana que permita recobrar su estado original, se propone la configuración mostrada en la figura 4.9. Allí se muestra un módulo de pervaporación con una membrana tubular que tiene la capa selectiva en la parte externa del cilindro (i.e. hollow-fiber). Para implementar la operación dinámica, después de un tiempo corto de operación (e.g. 10 minutos), se suspende el flujo de alimentación proveniente del biorreactor y se mantiene habilitada la salida de retenido. El líquido de retenido del módulo se drena por gravedad hacia el fermentador mientras se mantiene el vacío de 10 mbar para secar la membrana. Después, para evitar la entrada de oxígeno al biorreactor y aumentar la velocidad del proceso de drenado, se alimenta el CO_2 producido en la fermentación desde un acumulador con purga a una presión mayor a la presión del módulo. Para el sistema integrado, en función de la productividad mejorada de la fermentación, se determina la cantidad de etanol que se extraerá teniendo en cuenta la ventana de funcionamiento. Esto no es una tarea trivial pues debería existir un punto óptimo de remoción, se debe considerar el balance entre los costos de la remoción y la mejora generada con el sistema integrado. De esta forma, sería posible determinar si es más factible una remoción parcial o total del etanol. A continuación, se puede programar una secuencia automatizada de apertura y cierre de las válvulas para la extracción de etanol.

El etanol del permeado generado en la pervaporación puede ser recuperado por destilación. Esto es conveniente porque se reduce el volumen de las vinazas y permite obtener agua de alta calidad que puede ser reutilizada en el proceso. Otra alternativa para la separación del permeado, es alimentarlo a la columna de rectificación empleada en la separación del caldo de fermentación. De este modo, puede evitarse el uso de una unidad extra de destilación.

En algunas investigaciones se ha analizado la operación dinámica en sistemas con membranas y en cada uno de ellos, la forma de operación periódica que genera mejoras es diferente. Prado-Rubio (2010), investigó la recuperación de lactato de un fermentador con un sistema denominado Reverse Electro-Enhanced Dialysis (REED) donde se aplicaba la inversión de corriente para disminuir el ensuciamiento de las membranas y mejorar la separación. Se determinó que, con tiempos de inversión de corriente mayores a 20 minutos se puede aumentar la recuperación en un 54 % con respecto al proceso con Donnan Dialysis. Para el presente estudio, realizar el secado de la membrana de forma cíclica, incrementó la densidad de flujo de etanol promedio en un 165 % con tiempos de recuperación y de uso bajos, aunque también

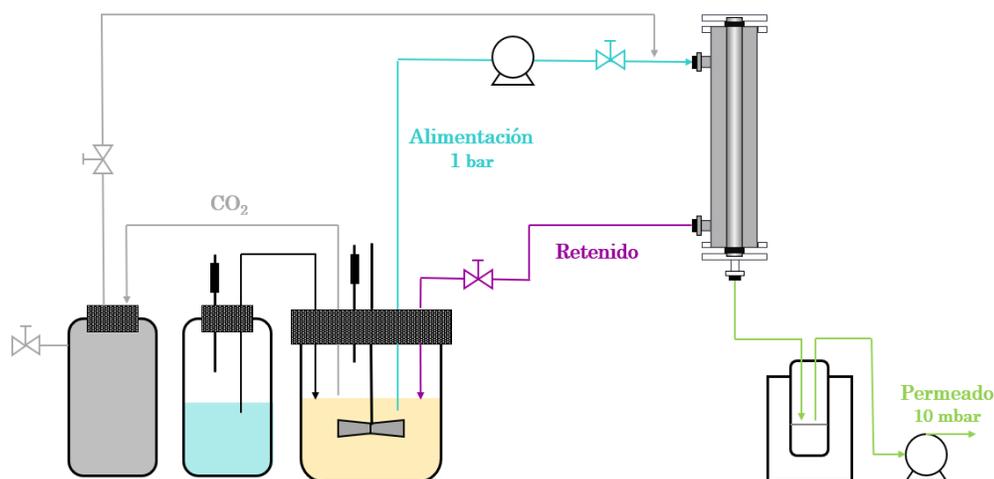


Figura 4.9: Configuración propuesta del módulo de pervaporación para operación periódica en un sistema de fermentación con remoción de etanol *in situ*.

se demostró que es posible mejorar considerablemente el rendimiento del estado estable si se tienen tiempos de uso y tiempos de recuperación altos. En López-Murillo et al. (2021), se investigó la operación dinámica en un sistema de ultrafiltración aplicando backshock y se logró disminuir el Molecular Weight Cut-off hasta 74 veces sin disminuir el flujo de la membrana. Esto demuestra el gran potencial que tiene el uso de la operación dinámica en la intensificación de procesos de separación con tecnología de membranas.

4.4. Conclusiones

En este estudio se determinó como puede implementarse operación dinámica en un módulo de pervaporación para la remoción de etanol. En primera instancia, se analizó para una condición de operación particular el comportamiento de la productividad del sistema (densidad de flujo de etanol y composición de etanol en el permeado promedio) para una condición específica de operación periódica. Después, se determinó cómo las condiciones de alimentación, temperatura y composición de etanol afectaban el rendimiento del sistema. Finalmente, se implementó un análisis de sensibilidad para determinar la productividad del sistema para diferentes tiempos de uso y de recuperación del módulo de pervaporación.

La densidad de flujo de cada componente decae con el tiempo, lo que permite que al recuperarse la membrana se pueda incrementar la densidad de flujo a la condición inicial y aprovechar así la respuesta del estado transitorio para mejorar la densidad de flujo promedio. En cambio, la composición de etanol en el permeado aumenta con el tiempo, por lo que implementar la operación periódica disminuye el valor promedio obtenido en comparación

con el proceso convencional. Sin embargo, la composición de etanol en el permeado no afecta el objetivo del proceso que es la remoción de etanol *in situ* del fermentador.

Se evidenció que para las menores temperaturas de alimento la operación periódica presenta mejoras más significativas en la densidad de flujo de etanol promedio. La densidad de flujo de etanol promedio con operación periódica es 2.7 veces la densidad de flujo con operación convencional a 25 °C, mientras que a 40 °C la densidad de flujo promedio se duplicó. Con respecto a la composición de alimento, el porcentaje de mejora de la densidad de flujo de etanol es aproximadamente constante en todas las composiciones analizadas. En el caso de la composición de etanol en el permeado, el cambio con la operación periódica no depende de la temperatura ni de la composición del alimento, en todas las condiciones el porcentaje de mejora fue el mismo.

Para una temperatura de 30 °C y una composición de etanol de 10% *w/w* en el alimento, se demostró que, para lograr un mayor aumento en la densidad de flujo de etanol promedio usando operación periódica se requieren tiempos de uso y de recuperación bajos. Específicamente, para una condición de 1 minuto de recuperación y 10 minutos de uso se puede incrementar en un 165% la densidad de flujo de etanol promedio con respecto a la operación convencional. Para esta misma condición, la composición de etanol en el permeado disminuyó en un 1.7%. Una composición baja de etanol en el permeado no afecta el propósito de la operación periódica que es la remoción de etanol para evitar la inhibición. Este objetivo, esta relacionado directamente con la densidad de flujo de etanol, no con la composición en el permeado. Cabe resaltar que utilizar membranas con una selectividad mayor, podría incrementar considerablemente la densidad de flujo del componente que se desea remover y por lo tanto aumentar su composición en el permeado. Así, al aplicar una operación dinámica, podría incrementarse también la calidad de la separación.

Se propuso una configuración para implementar la operación periódica en el módulo de pervaporación. Al emplear el CO_2 producido en la fermentación para recuperar las condiciones iniciales del módulo no se requeriría una modificación mayor en su diseño y solo se intensificaría desde el punto de vista operativo.

Nomenclatura

a	Mitad del espesor de la membrana ($\delta/2$)
a_i	Actividad del componente i
C_i	Concentración del componente i dentro del polímero (kg/m^3)
C_i^0	Concentración inicial del componente i en la membrana (kg/m^3)
C_{sat}	Concentración de saturación del polímero (kg/m^3)
C_T^m	Concentración total de la membrana (kg/m^3)
D_i	Coefficiente de difusión de Fick (m^2/s)
D_i^0	Constante de difusión de Fick (m^2/s)
E_i	Energía de activación del componente i para la permeación (J/mol)
H_i	Coefficiente de la Ley de Henry (kg/m^3)
H_i^0	Constante de Henry (kg/m^3)
J_i	Densidad de flujo del componente i ($kg/m^2 \cdot s$)
k_i^s	es la constante de promoción para la difusión del componente i (kg/m^3).
Q_i	Calor de solubilidad de i en el polímero (J/mol)
R	Constante de los gases ideales ($J/(mol \cdot K)$)
t	Tiempo (s)
T	Temperatura (K)

Subíndices

et	Etanol
w	Agua

Letras griegas

δ	Espesor de la membrana (m)
----------	--------------------------------

Bibliografía

- Baldea, M. y Edgar, T. F. (2018). Dynamic process intensification. *Current opinion in chemical engineering*, 22:48–53.
- Crespo, J. y Brazinha, C. (2015). Fundamentals of pervaporation. In *Pervaporation, vapour permeation and membrane distillation*, pages 3–17. Elsevier.
- Figuroa Paredes, D. A. (2018). Optimización de procesos híbridos destilación/membranas.
- Fu, C., Cai, D., Hu, S., Miao, Q., Wang, Y., Qin, P., Wang, Z., y Tan, T. (2016). Ethanol fermentation integrated with pdms composite membrane: An effective process. *Bioresource technology*, 200:648–657.
- Ji, L., Shi, B., y Wang, L. (2015). Pervaporation separation of ethanol/water mixture using modified zeolite filled pdms membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(17).
- Lin, Y., Zhang, W., Li, C., Sakakibara, K., Tanaka, S., y Kong, H. (2012). Factors affecting ethanol fermentation using *saccharomyces cerevisiae* by4742. *Biomass and bioenergy*, 47:395–401.
- López-Murillo, L. H., Grisales-Díaz, V. H., Pinelo, M., y Prado-Rubio, O. A. (2021). Ultrafiltration intensification by dynamic operation: Insights from hybrid modelling. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, page 108618.
- Lynd, L. R. (2017). The grand challenge of cellulosic biofuels. *Nature biotechnology*, 35(10):912–915.
- McCabe, W. L. S. et al. (2007). *Operaciones unitarias en Ingeniería Química/Warren L. McCabe, Julian C. Smith, Peter Harriot; TR. Alejandro Carlos Piombo Herrera*. Number 660.2842 M333O.
- Moriyama, N., Nagasawa, H., Kanezashi, M., y Tsuru, T. (2018). Pervaporation dehydration of aqueous solutions of various types of molecules via organosilica membranes: Effect of membrane pore sizes and molecular sizes. *Separation and Purification Technology*, 207:108–115.
- Noriega Valencia, M. A. (2010). Remoción de etanol en sistemas de fermentación alcohólica mediante pervaporación. Master's thesis, Universidad Nacional de Colombia-Sede Manizales.
- Obeso, V. y Velasquez, J. (2015). *Análisis numérico. Notas de clase*. Universidad del Norte.
- Ojapah, M. M., Zhao, H., y Zhang, Y. (2016). Effects of ethanol on combustion and emissions of a gasoline engine operating with different combustion modes. *International Journal of Engine Research*, 17(9):998–1011.

- Prado-Rubio, O. A. (2010). *Integration of Bioreactor and Membrane Separation Processes: A Model Based Approach: Reverse Electro-Enhanced Dialysis process for lactic acid fermentation*. PhD thesis.
- Prado-Rubio, O. A., Fontalvo, J., y Woodley, J. M. (2019). 8. conception, design, and development of intensified hybrid-bioprocesses. In *Process Intensification*, pages 211–241. De Gruyter.
- Qiu, B., Wang, Y., Fan, S., Liu, J., Jian, S., Qin, Y., Xiao, Z., Tang, X., y Wang, W. (2019). Ethanol mass transfer during pervaporation with pdms membrane based on solution-diffusion model considering concentration polarization. *Separation and Purification Technology*, 220:276–282.
- Reay, D., Ramshaw, C., y Harvey, A. (2013). *Process Intensification: Engineering for efficiency, sustainability and flexibility*. Butterworth-Heinemann.
- Selim, A., Tóth, A. J., Haáz, E., Fózér, D., y Mizsey, P. (2020). Comparison of single and double-network pva pervaporation performance: Effect of operating temperature. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 64(3):377–383.
- Sterman, L. E. y Ydstie, B. E. (1990). The steady-state process with periodic perturbations. *Chemical Engineering Science*, 45(3):721–736.
- Vaghari, H., Eskandari, M., Sobhani, V., Berenjian, A., Song, Y., y Jafarizadeh-Malmiri, H. (2015). Process intensification for production and recovery of biological products. *American Journal of Biochemistry & Biotechnology*, 11(1):37.
- Van Hecke, W., Kaur, G., y De Wever, H. (2014). Advances in in-situ product recovery (ispr) in whole cell biotechnology during the last decade. *Biotechnology advances*, 32(7):1245–1255.
- Yan, L., Edgar, T. F., y Baldea, M. (2018). Dynamic process intensification of binary distillation via periodic operation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(15):5830–5837.

5 Conclusiones y Recomendaciones

5.1. Conclusiones

En esta tesis se evaluó el modelado e intensificación dinámica de un sistema de pervaporación. Se desarrolló el modelo termodinámico necesario para predecir el equilibrio en la interfaz alimento-membrana. Se ajustaron dos modelos, uno para una membrana selectiva al agua (PVA) y otro para una membrana selectiva al etanol (PDMS). Debido a que la membrana empleada en pervaporación es polimérica, se empleó el modelo de Flory-Huggins y se realizó el ajuste de parámetros en MATLAB[®]. Se encontró que las estimaciones podían cambiar considerablemente dependiendo del enfoque de la optimización debido a la naturaleza altamente no lineal de las ecuaciones. Por lo tanto, se analizaron diferentes funciones objetivo y métodos de optimización. Se estableció que, para una región limitada de operación, como fue el caso de la membrana de PDMS, el ajuste de los parámetros se facilitaba considerablemente porque el equilibrio tenía una tendencia monótonica para esa región. Para los dos casos analizados, se calcularon los intervalos de confianza de los parámetros y de los predictores y se determinó que los ajustes logrados presentan una gran certeza numérica en sus parámetros y que los modelos tenían alto poder predictivo.

Para la predicción de la densidad de flujo a través de la membrana, se propuso una estrategia de estimación de parámetros en dos etapas para facilitar la obtención del modelo dinámico. Primero, se especificó el modelo de estado estable partiendo de una aproximación a la forma lineal de la ecuación de la densidad de flujo. De esta forma, se redujo en 4 la cantidad de parámetros a estimar. Después, para la determinación del modelo dinámico, se ajustaron 7 parámetros. Para ello, se analizaron tres estimaciones con diferentes enfoques de la zona de búsqueda de los parámetros empleando varios algoritmos de optimización de MATLAB[®]. Se determinó que, el modelo que presentaba mejor ajuste seguía una tendencia lógica que permitía analizar la transferencia de masa en operación periódica, aunque su capacidad predictiva fuera limitada.

Para el sistema de remoción de etanol con la membrana de PDMS, el modelo se ajustó a la tendencia de los datos experimentales, es decir, se pudo predecir que la densidad de flujo decae con el tiempo. Esto es determinante porque es un indicio clave para establecer que la operación periódica puede funcionar. Se estableció que, un aumento en la temperatura genera un incremento de la densidad de flujo total pero no afecta la composición de etanol

en el permeado. También se evidenció que el incremento en la composición de etanol en el alimento aumenta la densidad de flujo de etanol y su composición en el permeado, pero no afecta la densidad de flujo de agua.

Para determinar el efecto de la operación periódica en el módulo de pervaporación, se empleó el modelo transitorio manipulando el tiempo de uso y tiempo de recuperación. El efecto en el incremento de la densidad de flujo de etanol promedio alcanzado con la operación periódica es mayor cuando la temperatura de alimento es menor, pero no se ve afectado por la composición del alimento. Para el caso de la composición de etanol en el permeado, se evidenció que el porcentaje de mejora no cambia con la temperatura o la composición del alimento. En la mayoría del rango analizado de tiempo de uso y de recuperación, la densidad de flujo de etanol promedio aumentó con respecto al valor de estado estable de la operación convencional y se logró la mejor productividad para los menores tiempos de uso y de recuperación. Por el contrario, la composición en el permeado de etanol disminuyó en todas las condiciones estudiadas con respecto al valor del estado estable de la operación convencional.

A partir de los análisis de sensibilidad de la operación dinámica con el tiempo de uso y el tiempo de recuperación, se planteó una posible configuración para el módulo de pervaporación integrado a la fermentación para la remoción de etanol. Se propuso el uso de CO_2 para eliminar el líquido de retenido en cada ciclo de la operación dinámica y eliminar los componentes de la membrana a manteniendo el vacío.

5.2. Recomendaciones

De acuerdo a lo investigado en esta tesis, se proponen las siguientes recomendaciones para ser consideradas en un trabajo futuro:

- En la estimación de parámetros de modelos altamente no lineales, es conveniente reducir la zona operativa para la cual se va a realizar el ajuste con el fin de facilitar la estimación de los parámetros. Esto se puede hacer considerando que en la mayoría de los procesos la región de operación es limitada.
- Tener una mayor disponibilidad de datos experimentales enfocados en la zona que se quiere modelar, permitiría un mejor ajuste del modelo con parámetros estimados que puedan interpretarse físicamente.
- Para el modelo de transporte de masa, considerar un enfoque más complejo que tenga en cuenta las fuerzas de fricción entre los componentes puede contribuir al ajuste de los datos experimentales. En futuros trabajos, se puede analizar el modelo de Maxwell-

Stefan en lugar de la ley de Fick si se cuenta con un número considerable de datos experimentales.

- Para lograr mejores resultados en la implementación de la operación periódica y en el sistema de pervaporación en general, se recomienda el uso de membranas altamente selectivas para así aumentar la calidad de la separación y obtener un mayor beneficio en la operación dinámica.
- Para la remoción de etanol *in situ* en un trabajo futuro se deben evaluar múltiples aspectos como la cantidad de etanol que debe extraerse, las diferentes alternativas de purificación del permeado y el balance entre el costo de la operación integrada y el aumento de la productividad.
- Para una etapa posterior y evaluación de la tecnología integrada, se debe considerar la presencia de inhibidores, subproductos y el punto de operación óptimo del sistema integrado, analizando como el rendimiento de la fermentación puede verse afectado por la operación periódica.

Lo investigado en esta tesis, permite plantear varias áreas de estudio para los sistemas de pervaporación, entre ellas el modelado de estado transitorio a partir de modelos más rigurosos, desarrollo de experimentos para la obtención de datos en estado transitorio, análisis de diferentes configuraciones de la operación periódica y posibles sistemas de control para su implementación.