

# ANÁLISIS DE UNA CELDA DE PERVAPORACIÓN PARA EL SISTEMA IPA-AGUA

## PERVAPORATION'S CELL CALCULATION TO THE SYSTEM IPA-WATER

Yovanny Morales Hernández\*

Lina Paola Moreno Delgado\*\*

Daniel Felipe Torres Tello\*\*\*

Recibido: 1 de agosto de 2016

Aceptado: 16 de noviembre de 2016

### Resumen

La celda de pervaporación es el módulo donde ocurren los fenómenos de transferencia de masa, proceso que va desde el retentato en fase líquida, hasta el permeato en fase vapor. Este artículo analiza el comportamiento de la transferencia de materia para la mezcla binaria isopropil alcohol-agua. Se calculó y comparó el flux de materia de cada componente para analizar la selectividad con la membrana sílica. El flux molar obtenido del agua fue de 0.0248 kmol/m<sup>2</sup>h para una mezcla con 15 % de agua, lo que permite establecer que la membrana inorgánica es selectiva al agua.

**Palabras clave:** celda de pervaporación, permeato, permeabilidad, retentato.

### Abstract

The pervaporation cell is considered as the module where the mass transfer phenomena occur from the retentate in liquid phase to the permeate in vapor phase. This document allows to observe the behavior of the material transfer for the binary mixture isopropyl alcohol-water. The material flux of each component was calculated to make a comparison between them, in order to analyze the selectivity with the silica membrane. Finally, the molar flux obtained for the water was 0.0248 kmol/m<sup>2</sup>h for a mixture with 15 % of water, which allows to establish that the inorganic membrane is selective to water.

**Keywords:** pervaporation cell, permeability, permeate, retentate.

---

\* Ingeniero químico. Docente investigador, grupo de investigación Procesos de Separación no Convencionales-GPS, Fundación Universidad de América, Bogotá, Colombia. yovanny.morales@profesores.uamerica.edu.co

\*\* Estudiante de Ingeniería química. Coinvestigador grupo de investigación Procesos de Separación no Convencionales-GPS, Fundación Universidad de América, Bogotá, Colombia. lina.moreno@estudiantes.uamerica.edu.co

\*\*\* Estudiante de Ingeniería química. Coinvestigador grupo de investigación Procesos de Separación no Convencionales-GPS, Fundación Universidad de América, Bogotá, Colombia. daniel.torres2@estudiantes.uamerica.edu.co

## INTRODUCCIÓN

La pervaporación es la separación selectiva de una mezcla en fase líquida por vaporización parcial, en la que se emplea una membrana inorgánica o polimérica. Las membranas inorgánicas se caracterizan por tener una alta selectividad, buena permeabilidad y elevada estabilidad química, pero son costosas y presentan baja resistencia mecánica (Hunger et ál., 2012); por su parte, las membranas poliméricas tienen un costo asequible, son fáciles de fabricar, pero no tienen resistencia química, ni térmica (Basile et ál., 2015). En los módulos de pervaporación, los componentes que permean la membrana se separan debido a la diferencia de solubilidad en el material de la membrana y a la diferencia de velocidades de difusión de los componentes que pasan a través de esta (Fontalvo y Gómez, 2010).

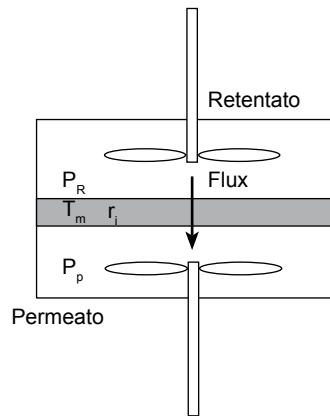
Las celdas de pervaporación son la simplificación de las etapas de pervaporación. Estas celdas permiten evaluar el comportamiento de las membranas en diferentes condiciones de operación. Para la solución de estas etapas no se tiene en cuenta el fenómeno de polarización por concentración y temperatura, debido a que la celda opera de manera isotérmica (Rubio, 2014). Igualmente, para que se cumpla el modelo de solución-difusión se debe aplicar un vacío en la interfaz permeato-membrana para que haya una sorción eficaz de los componentes a través de la membrana.

En este artículo se expone de manera precisa el procedimiento para el cálculo de una celda de pervaporación con una membrana de cerámica de sílice (usada en este estudio) para la mezcla binaria isopropil alcohol-agua. Al principio, se realiza una breve explicación de las ecuaciones que rigen la transferencia de masa sobre una superficie homogénea, usando el modelo solución-difusión y haciendo una inducción al modelo termodinámico a utilizar. Posteriormente, se muestra el algoritmo para el cálculo de la celda de pervaporación. De igual forma, se realiza una comparación entre los resultados obtenidos con dos softwares diferentes usados para este análisis: Matlab® y Excel®; con este último software, se realizó el cálculo del flux de los compuestos para cada fracción molar. Finalmente, se muestra el análisis de los resultados obtenidos con respecto al comportamiento de la transferencia de masa.

## MÉTODOS

### Desarrollo matemático

Se toma como ejemplo el cálculo de una celda de pervaporación, correspondiente al ejercicio 2.2.7 de la obra de Fontalvo y Gómez (2010), *Intensificación de procesos utilizando tecnologías de membranas*. Los autores usan una celda de pervaporación como la representada en la figura 1. En el retentato y el permeato el sistema se encuentra perfectamente mezclado, de tal forma que no existen gradientes de composición y temperatura en cada celda. El retentato contiene una mezcla de IPA con una concentración del 5 % en peso (15 % molar) de agua a 70 °C. Los autores reportan una permeabilidad de 0.222 y 0.001664 kmol/m<sup>2</sup>\*h\*bar para el agua y el IPA, respectivamente, usando membranas cerámicas de sílice. La presión en el retentato es de 1.013 bar y en el permeato es de 10 mbar.



**Figura 1.** Celda de pervaporación.

Fuente: Fontalvo y Gómez-García (2010).

Como se sabe, el gradiente del potencial químico o de las fugacidades en los dos lados de la membrana es conocido como la fuerza impulsora; con esta fuerza se da la transferencia de masa de los componentes a través de la membrana. Se han planteado diferentes ecuaciones que describen el transporte de materia a partir de la ley de Fick (Fontalvo y Gómez, 2010). El modelo que aquí se sigue para el cálculo de la celda de pervaporación parte de la relación entre las presiones parciales en cada lado de la membrana con sus fugacidades (fuerza impulsora), dadas por el equilibrio líquido-vapor en las interfaces retentato-membrana y permeato-membrana, y un coeficiente de transporte, llamado permeabilidad, que es dependiente de cada membrana, de su espesor y de la temperatura a la que se somete la pervaporación. Con la ecuación 1, basada en la ley de Fick, se obtiene la fugacidad:

$$J_i = \Gamma_i (f_i^R - f_i^P) \quad (1)$$

La fugacidad en el retentato es la misma fugacidad en el líquido, debido a que el retentato se encuentra en la misma fase de la alimentación; de manera que la fugacidad del retentato y la fugacidad en el permeato en fase vapor se calculan de la siguiente forma:

$$f_i^R = \gamma_i x_i P_i^0 \quad (2)$$

$$f_i^P = \phi_i y_i P^P \quad (3)$$

Reemplazando las ecuaciones 2 y 3 en la ecuación 1 y asumiendo que el vapor es gas ideal, debido al vacío aplicado en la interfaz permeato-membrana, se obtiene la siguiente expresión:

$$J_i = \Gamma_i (\gamma_i x_i P_i^0 - y_i P^P) \quad (4)$$

Como se mencionó anteriormente, para el caso de la celda de pervaporación se desprecian los fenómenos de resistencia a la transferencia de masa y calor. No obstante, no es posible aplicar solamente la ecuación 4 para la solución del sistema, ya que se desconoce la fracción molar en el permeato. La fracción molar en el vapor se calcula por medio de la relación entre el flux del componente y la sumatoria de los flux de los componentes presentes en el sistema (Rubio, 2014).

$$y_i = \frac{J_i}{\sum_i J_i} \quad (5)$$

El flux de cada componente se evalúa por medio de la solución simultánea de las ecuaciones 4 y 5, empleando el método de iteración de Newton Raphson. Por otro lado, los coeficientes de actividad en la fase líquida se calculan a través del modelo termodinámico de UNIFAC-EVL, seleccionado a partir de los árboles de decisión establecidos para la elección del método de cálculo de propiedades físicas (Carlson, 1996).

El método UNIFAC-EVL (*functional-group activity coefficients*) es usado para el cálculo de los coeficientes de actividad en mezclas líquidas a partir de la predicción del equilibrio líquido-vapor. Este modelo tiene en cuenta las interacciones intermoleculares, la forma y el tamaño de cada partícula. Cuando se emplea UNIFAC como modelo matemático para evaluar los coeficientes de actividad, la energía combinatorial y la residual se obtienen a partir de parámetros para cada especie definidos por este modelo. Entre los parámetros se encuentran el volumen molecular relativo, el área molecular relativa y el parámetro de interacción binario. Cada uno de ellos se determina a partir de las unidades funcionales de cada molécula que conforma el compuesto (Smith, van Ness y Abott, 1996).

A continuación, se muestra el procedimiento para el cálculo de los coeficientes de actividad por medio de UNIFAC-EVL. Para la mezcla IPA y agua se considera la siguiente tabla con los  $R_k$  y  $Q_k$ :

**Tabla 1.** Parámetros de subgrupo IPA-agua

Grupo	$R_k$	$Q_k$
CH <sub>3</sub>	0.9011	0.848
CH	0.4469	0.540
OH	1.000	1.200
H <sub>2</sub> O	0.9200	1.400

Fuente: Smith et ál. (1996).

Una vez consultados los parámetros de subgrupo, se calcula las siguientes expresiones:

$$r_i = \sum_k v_k R_k \quad (6)$$

$$q_i = \sum_k v_k Q_k \quad (7)$$

$$e_{ki} = \frac{v_k Q_k}{q_i} \quad (8)$$

$$\tau_{mk} = \exp \frac{-a_{mk}}{T} \quad (9)$$

$$S_k = \sum_m \theta_m \tau_{mk} \quad (10)$$

$$\theta_k = \frac{\sum_i x_i q_i e_{ki}}{\sum_j x_j q_j} \quad (11)$$

$$B_{ik} = \sum_m e_{mi} \tau_{mk} \quad (12)$$

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (13)$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (14)$$

Los coeficientes de actividad no solo dependen de las propiedades de los subgrupos  $R_k$  y  $Q_k$ , sino también de las interacciones entre subgrupos similares a un grupo principal. Todos los grupos que corresponden al grupo principal se consideran idénticos con respecto a las interacciones del grupo (Smith et ál., 1996). Las interacciones entre grupos se muestran en la tabla 2.

**Tabla 2.** Parámetros de interacción entre los grupos  $a_{mk}$

Grupo	1	3	4	5	7	9	13	15
1 CH <sub>2</sub>	0.00	61.13	76.50	986.50	1318.0	476.4	251.50	255.70
3 ACH	-11.12	0.00	167.00	636.10	903.60	25.77	32.14	122.8
4 ACCH <sub>2</sub>	-69.70	-146.80	0.00	803.20	695.00	-51.10	213.10	-49.29
5 OH	156.40	89.60	25.82	0.00	353.50	84.00	28.06	42.70
7 H <sub>2</sub> O	300.00	362.30	377.60	-229.1	0.00	-195.4	540.50	168.00
9 CH <sub>2</sub> CO	26.76	140.10	365.80	164.50	472.50	0.00	-103.6	-174.2
13 CH <sub>2</sub> O	83.36	52.13	65.69	237.70	-314.7	191.10	0.00	251.50
15 CNH	24.82	-22.31	223.00	-150.0	-448.2	394.6	-56.08	0.00

Fuente: Smith et ál. (1996).

Posteriormente, se calcula los coeficientes de actividad de cada componente en la mezcla a partir del coeficiente de actividad combinatorial y residual:

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left( 1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right) \quad (15)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[ 1 - \sum_k \theta_k \frac{B_{ik}}{S_k} - e_{ki} \ln \frac{B_{ik}}{S_k} \right] \quad (16)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (17)$$

Finalmente, se diseña un algoritmo para describir el procedimiento de cálculo de la celda de pervaporación.

## RESULTADOS

### Implementación en Matlab

Antes de obtener la solución simultánea de las ecuaciones 4 y 5 por el método de Newton Raphson multivariable, fue necesario realizar en Matlab diferentes programas, con el fin de calcular la presión de saturación de cada componente y el coeficiente de actividad a partir de las composiciones en fase líquida (dadas por el problema y usando el método de UNIFAC-EVL, descrito anteriormente). Los códigos de programación fueron desarrollados en Matlab R2012b.

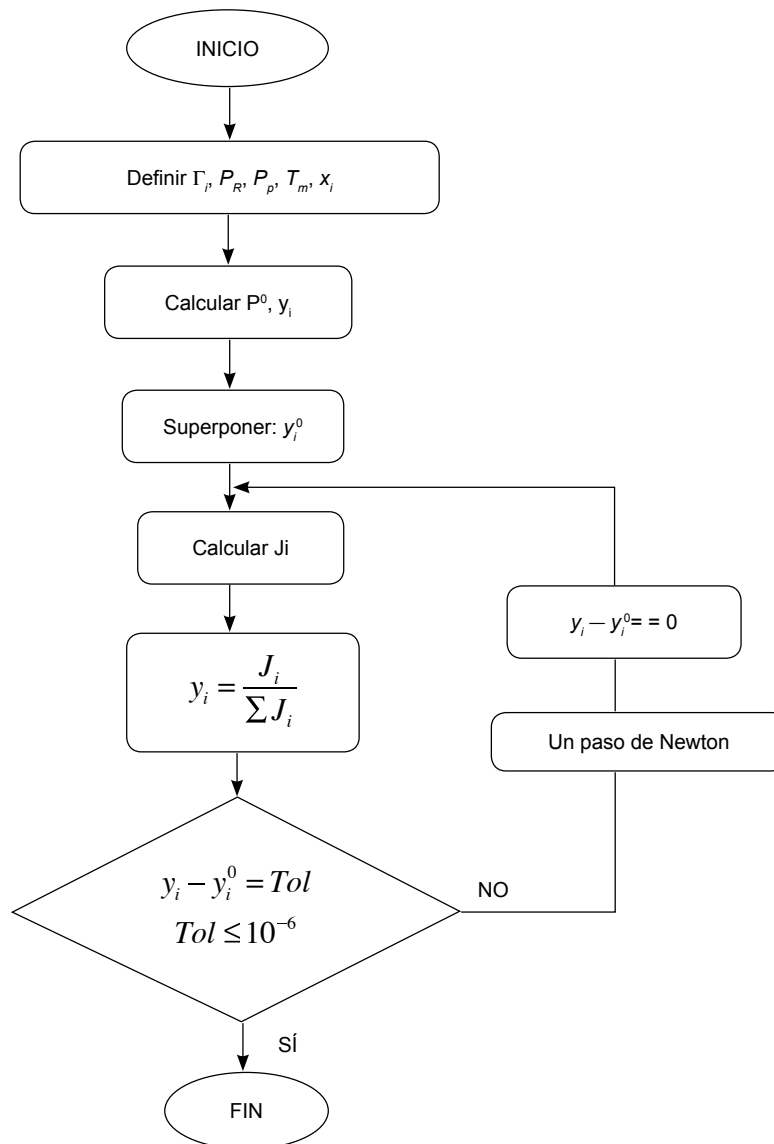


Figura 2. Algoritmo para la solución de la celda de pervaporación.

Fuente: adaptado de Rubio (2014).

El método de Newton es un método de optimización iterativo basado en la aproximación de la función a optimizar por medio de la serie de Taylor, que se describe por medio de la ecuación 18:

$$X_1 = X_0 + (-J^{-1}) * f(X_0) \quad (18)$$

Donde J es la Jacobiana de una matriz "a", la cual se describe de la siguiente manera:

$$Jf(a) = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1}(a) & \frac{\partial f_2}{\partial x_2}(a) \dots \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_N}(a) \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1}(a) & \frac{\partial f_2}{\partial x_2}(a) \dots \dots & \frac{\partial f_2}{\partial x_N}(a) \\ \frac{\partial f_M}{\partial x_1}(a) & \frac{\partial f_M}{\partial x_2}(a) \dots \dots & \frac{\partial f_M}{\partial x_N}(a) \end{bmatrix} \quad (19)$$

Los parámetros de entrada son: temperatura de la celda, 70 °C; presión en el permeato, 10 mbar; composición de agua en la mezcla, 0.15, e IPA, 0.85. Las cifras de la permeabilidad son 0.222 y 0.001664 kmol/m<sup>2</sup>h bar para el agua y el IPA, respectivamente (además valores de la composición en el vapor y el flux de cada componente). Teniendo en cuenta que la membrana tiene alta afinidad con el agua (membrana hidrofílica), se espera que por parte de la celda de pervaporación haya un alto grado de recuperación de agua en fase vapor, por ello el supuesto de la fracción vaporizada de 0.77 para el agua y de 0.23 para el IPA.

Al resolver el método de Newton multivariado se obtienen las composiciones en el permeato y los flux que describen el transporte de materia a través de la membrana, lo que cumple satisfactoriamente con el procedimiento descrito por el algoritmo que describe el cálculo de la celda de pervaporación (ver figura 2). En la tabla 3 se observan con más detalle los resultados obtenidos por Matlab en la celda de pervaporación para el sistema binario IPA-AGUA.

**Tabla 3.** Resultados obtenidos en Matlab

$x_{AGUA}$	$x_{IPA}$	$y_{AGUA}$	$y_{IPA}$	$J_{AGUA}$ (kmol/m <sup>2</sup> h)	$J_{IPA}$ (kmol/m <sup>2</sup> h)
0.1500	0.8500	0.9569	0.0341	0.0248	0.0009

### Implementación en Excel

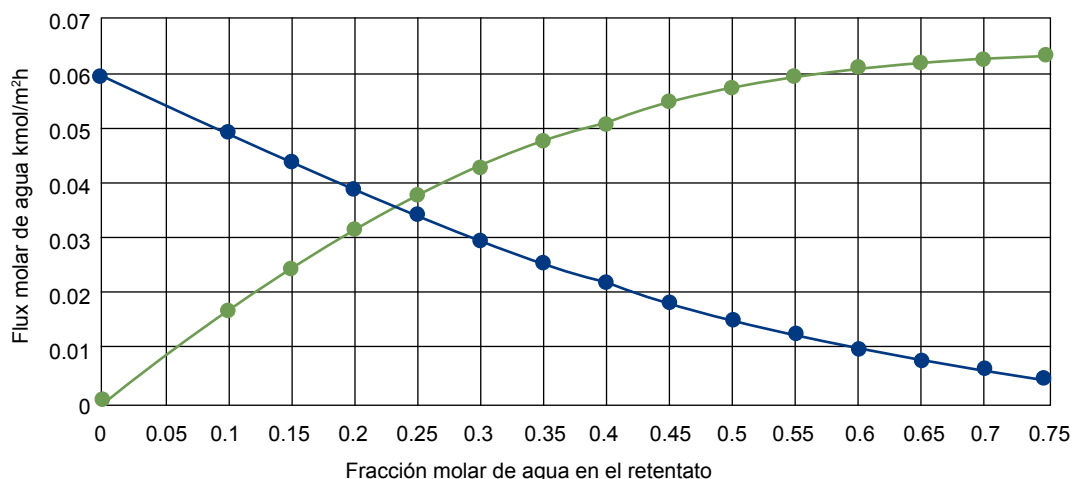
Para el cálculo de la celda de pervaporación en Excel 2016, se tuvo en cuenta el procedimiento mostrado por el algoritmo en la figura 2 y se utilizó el método numérico de Newton para resolver simultáneamente las ecuaciones 4 y 5. La plantilla de cálculo de la celda de pervaporación se muestra en el anexo 2. En la tabla 4 se pueden observar los resultados obtenidos en Excel para la celda de pervaporación implicada en el problema.

**Tabla 4.** Resultados obtenidos en Excel

$x_{AGUA}$	$x_{IPA}$	$y_{AGUA}$	$y_{IPA}$	$J_{AGUA}$ (kmol/m <sup>2</sup> h)	$J_{IPA}$ (kmol/m <sup>2</sup> h)
0.1500	0.8500	0.9659	0.0340	0.0248	0.0007

Como lo muestra la tabla 4, se obtienen prácticamente los mismos resultados en Excel y en Matlab, lo que indica que el método utilizado es congruente con las especificaciones que plantea el problema.

En Excel se tomaron diferentes fracciones molares y se hallaron los flux y las fracciones molares en el permeato para cada fracción molar en el retentato, con el fin de evaluar el comportamiento de las interfaces de la membrana. La figura 3 muestra la relación entre las composiciones de agua alimentadas, el flux de agua en unidades de ( $\text{kmol}/\text{m}^2\text{h}$ ) y el flux de IPA en unidades de ( $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$ ).



**Figura 3.** Relación entre el flux de IPA ( $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$ ), flux de agua ( $\text{kmol}/\text{m}^2\text{h}$ ) y composición de agua en el retentato a permeabilidad constante.

En la figura 3 se puede observar que al aumentar la composición de agua en el retentato el flux de agua en  $\text{kmol}/\text{m}^2\text{h}$  aumenta a través de la membrana y, por ende, disminuye el flux en  $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$  del isopropil alcohol. Esto indica que la membrana tiene una alta selectividad y alta afinidad con el compuesto que se desea separar, que en este caso es el agua. Se obtiene una selectividad de 160.51 para el agua, con respecto a  $5.8 \times 10^{-3}$  perteneciente al isopropil alcohol. A partir de esto se puede inferir que el componente difundido a través de la membrana cerámica de sílice es el agua, es decir, se obtiene una mayor cantidad de agua en la zona del permeato.

## COMENTARIOS

Existe un alto grado de separación para la mezcla binaria isopropil alcohol-agua cuando se usa la membrana de cerámica de sílice, lo que proporciona una alta recuperación de la fracción vaporizada de agua en el permeato. El resultado esperado por algoritmo diseñado, usado con el fin de manifestar el procedimiento realizado para el cálculo de la celda de pervaporación, es satisfactorio para los dos softwares de cálculo empleados; así, entre Matlab® R2012b y Excel® 2016 se presenta muy poca variabilidad. Para mejorar la transferencia de masa del compuesto que se desea separar de la mezcla se deben manejar fracciones elevadas de este, teniendo en cuenta que el área de la membrana y los costos de capital aumentarán si se busca cierto grado de remoción.

Al observar los resultados obtenidos por Fontalvo y Gómez (2010) para el caso de estudio, se puede comprobar que el comportamiento de los fluxes de cada compuesto es el mismo con respecto a la fracción de agua presente en la mezcla, es decir, el flux del agua incrementa, mientras que el flux del isopropil-alcohol disminuye.



**REFERENCIAS**

- Basile, A., Figoli, A., y Khayet, M. (eds.). (2015). *Pervaporation, vapour permeation and membrane distillation: principles and applications*. EE. UU.: Woodhead Publishing.
- Carlson, E. (1996). Don't gamble with physical properties for simulations. *Chemical Engineering Progress*, 92(10), 35-46.
- Fontalvo, J., y Gómez-García, M. (2010). *Intensificación de Procesos Utilizando Tecnología de Membranas*. Manizales: Editorial Blanecolor Ltda.
- Hunger, K., Schmeling, N., Tanh, H., Janiak, C., Staudt, C., y Kleinermanns, K. (2012) Investigation of cross-linked and additive containing polymer materials for membranes with improved performance in pervaporation and gas separation. *Membranes*, 2(4), 727-763.
- Rubio, J. (2014) *Simulación de un proceso híbrido de destilación asistido por membranas, aplicado a soluciones azeotrópicas binarias* (tesis de pregrado). Facultad de Ingeniería Química, Universidad de América, Bogotá D. C., Colombia.
- Smith, J., van Ness, H., y Abbott, M. (1996). *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*. México: McGraw-Hill.

**ANEXOS****Anexo 1. Nomenclatura usada en el artículo**

<b>Símbolo</b>	<b>Nombre</b>	<b>Unidades</b>
$f_i^R$	Fugacidad de i en el retentato	Adimensional
$f_i^P$	Fugacidad de i en el permeato	Adimensional
$f(X_0)$	Función inicial	Adimensional
$J_i$	Flux molar de i compuesto	kmol/m <sup>2</sup> h
$Jf(a)$	Jacobiano de la matriz "a"	Adimensional
$P_i^0$	Presión de saturación de i	bar
$P^P$	Presión del permeato	bar
$P^R$	Presión del retentato	bar
$x_i$	Composición del componente i en el retentato	Adimensional
$Tm$	Temperatura de la celda	°C
$y_i$	Composición del componente i en el permeato	Adimensional
$y_i^0$	Fracción vaporizada especificada	Adimensional
$\gamma_i$	Coefficiente de actividad	Adimensional
$\gamma_i^C$	Coefficiente de actividad combinatorial	Adimensional
$\gamma_i^R$	Coefficiente de actividad residual	Adimensional
$\Gamma_i$	Permeabilidad molar	kmol/m <sup>2</sup> hbar
$\phi_i$	Coefficiente de fugacidad	Adimensional

**Anexo 2. Plantilla para el cálculo de la celda de pervaporación para el sistema IPA-AGUA en Excel**

XA R	XB R	YA	YB	YA°	YB°	JA°	JB°	YA	YB	JA	JB	objetivo	JA (kg/m <sup>2</sup> h)	error
0	1	0	1	0	1	0	0,000992607	0	1	0	0,000992607	0	0,059655684	0
0.1	0.9	2.803458557	1.009709233	0.949697688	0.050302312	0.017299611	0.000916304	0.949697592	0.050302408	0.017299612	0.000816663	-9.60804E-08	0.04908085	-9.96513E-05
0.15	0.85	2.598662404	1.020682554	0.965972846	0.034027154	0.024840789	0.000875037	0.96597284	0.03402716	0.024840789	0.000728615	-6.15883E-09	0.043789748	-0.000146422
0.2	0.8	2.427533138	1.035525201	0.974115698	0.025884302	0.031448389	0.000835665	0.974115695	0.025884305	0.031448389	0.000645487	-2.24379E-09	0.038793793	-0.000190162
0.25	0.75	2.279169391	1.054659911	0.979039869	0.020960131	0.037272436	0.000797961	0.979039868	0.020960132	0.037272436	0.000567353	-1.91791E-10	0.034097897	-0.000230608
0.3	0.7	2.146636639	1.07891555	0.982347865	0.017652135	0.042401737	0.000761931	0.982347865	0.017652135	0.042401737	0.000494237	-2.56922E-10	0.029703663	-0.000267694
0.35	0.65	2.025412926	1.109569741	0.984719102	0.015280898	0.046889672	0.000727635	0.984719102	0.015280898	0.046889672	0.000426153	-6.95921E-11	0.025611772	-0.000301483
0.4	0.6	1.912517771	1.14846843	0.98649143	0.01350857	0.050770331	0.000695228	0.986491388	0.013508612	0.050770331	0.000363104	-4.15178E-08	0.02182256	-0.000332124
0.45	0.55	1.805980665	1.198247541	0.987851003	0.012148997	0.05406842	0.000664928	0.987851499	0.012148501	0.054068419	0.000305095	4.96224E-07	0.018336214	-0.000359833
0.5	0.5	1.704528721	1.262713661	0.988910223	0.011089777	0.056805655	0.00063701	0.988910499	0.011089501	0.056805655	0.000252127	2.75915E-07	0.015152847	-0.000384883
0.55	0.45	1.607390636	1.347496892	0.989738119	0.010261881	0.059005319	0.00061181	0.989737681	0.010262319	0.05900532	0.000204202	-4.38634E-07	0.012272526	-0.000407608
0.6	0.4	1.514179909	1.461201445	0.990377548	0.009622452	0.06069606	0.000589725	0.990377456	0.009622544	0.06069606	0.000161319	-9.20776E-08	0.009695296	-0.000428406
0.65	0.35	1.424833351	1.617522266	0.990858681	0.009141319	0.06191575	0.000571216	0.990858642	0.009141358	0.06191575	0.000123481	-3.93562E-08	0.007421187	-0.000447735
0.7	0.3	1.339595641	1.839358451	0.991200856	0.008799144	0.06271633	0.000556764	0.991200624	0.008799376	0.06271633	9.06858E-05	-2.31125E-07	0.005450217	-0.000466078
0.75	0.25	1.259052761	2.167363861	0.991419951	0.008580049	0.063170856	0.000546709	0.991419813	0.008580187	0.063170857	6.29352E-05	-1.36361E-07	0.003782403	-0.000483773

