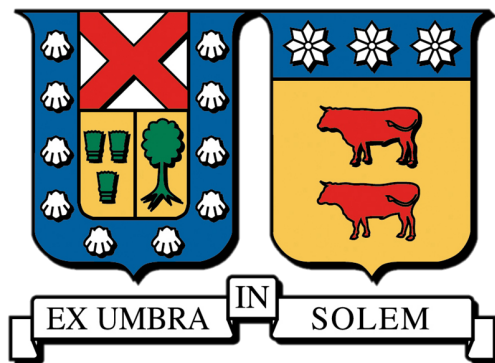


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL



**Optimización dinámica de procesos de separación
en salares: Aplicación de esquemas simultáneos
con colocación ortogonal para control predictivo**

Matías Alonso Farías Utreras

Tesis para optar al título de Ingeniero civil químico, magister en ciencias de la ingeniería

Profesor Guía: Dr. Daniel Navia

Profesor Guía: Dr. Gonzalo Núñez

Profesor Correferente: M.Sc. Karla Pérez

Enero 2026



**CONSTANCIA DE VALIDACIÓN Y CONFIDENCIALIDAD DE
MONOGRAFÍA A REPOSITORIO ACADÉMICO**

1.- IDENTIFICACIÓN DEL TRABAJO ACADÉMICO

Tipo de monografía (marcar una opción): Memoria o trabajo de título Tesis de Postgrado

Título del trabajo: Optimización dinámica de procesos de separación en salares: Aplicación de esquemas simultáneos con colocación ortogonal para control predictivo

Nombre del candidato: Matías Alonso Farías Utreras

Carrera / Grado: Ingeniería civil química, Magister en ciencias de la ingeniería mención química

Campus: Casa Central **Departamento:** Departamento de ingeniería química y ambiental

2.- VALIDACIÓN DEL PROFESOR GUÍA/DIRECTOR DE TESIS

Yo, Daniel Navia López, en mi calidad de profesor(a) guía/director(a) del trabajo académico mencionado anteriormente

DEJO CONSTANCIA que:

- He revisado esta versión del documento y corresponde a la versión final aprobada del trabajo.
- El trabajo cumple con los requisitos académicos y de formato establecidos por la institución.

3.- EVALUACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD POR PROPIEDAD INDUSTRIAL (marcar una opción)

El trabajo **NO contiene** información que amerite confidencialidad y puede ser publicado de inmediato en repositorio con acceso abierto.

El trabajo **CONTIENE** información con potenciales implicancias de propiedad industrial o intelectual y requiere un periodo de confidencialidad (**embargo**) por (**marcar una opción**):

6 meses 12 meses 2 años 3 años 5 años 10 años

Fundamentación de la necesidad de confidencialidad (obligatorio si se solicita embargo):

4.- FIRMAS

Profesor(a) guía o director(a) de memoria o tesis:

Fecha: 27/03/2026

Firma: 
Daniel Navia López (27 mar. 2026, 16:15:21 ADT)

Daniel Navia López

Estudiante o Candidato(a):

Fecha: 27/03/2026_ Firma: 
Matías Alonso Farías Utreras (27 mar. 2026, 16:15:21 ADT)

Este formulario debe ser insertado como página 2 de la memoria o tesis, completado y firmado por estudiante y profesor(a) antes de la entrega en portal PRISMA de Biblioteca USM.










CONSTANCIA_DE_VALIDACION_Y_CONFIDENCIALIDAD_DE_MONOGRAFIA_A_REPOSITARIO_ACADEMICO

Informe de auditoría final

2026-03-27

Fecha de creación:	2026-03-27
Por:	daniel navia (daniel.navia.lopez@gmail.com)
Estado:	Firmado
ID de transacción:	CBJCHBCAABAAMetsTHwPXM3im_PxtZaAVknzS5iW133

Historial

-  daniel navia (daniel.navia.lopez@gmail.com) ha creado el documento.
2026-03-27 - 19:11:52 GMT
-  El documento se ha enviado por correo electrónico a daniel.navia@usm.cl para su firma.
2026-03-27 - 19:11:56 GMT
-  El documento se ha enviado por correo electrónico a matias.fariasu@sansano.usm.cl para su firma.
2026-03-27 - 19:11:56 GMT
-  daniel.navia@usm.cl ha visualizado el correo electrónico.
2026-03-27 - 19:13:18 GMT
-  El firmante daniel.navia@usm.cl firmó con el nombre de Daniel Navia López
2026-03-27 - 19:15:29 GMT
-  Daniel Navia López (daniel.navia@usm.cl) ha firmado electrónicamente el documento.
Fecha de firma: 2026-03-27 - 19:15:31 GMT. Origen de hora: servidor.
-  matias.fariasu@sansano.usm.cl ha visualizado el correo electrónico.
2026-03-27 - 21:13:38 GMT
-  El firmante matias.fariasu@sansano.usm.cl firmó con el nombre de Matías Alonso Farias Utreras
2026-03-27 - 21:15:19 GMT
-  Matías Alonso Farias Utreras (matias.fariasu@sansano.usm.cl) ha firmado electrónicamente el documento.
Fecha de firma: 2026-03-27 - 21:15:21 GMT. Origen de hora: servidor.

Resumen

La búsqueda de soluciones a problemas energéticos a nivel mundial ha obligado a la humanidad a generar nuevas formas de generación y almacenamiento eléctrico, las cuales deben ser más limpias y eficientes que las alternativas actuales. Las más sonadas a nivel mundial son las baterías de litio, que usan este metal para almacenar una gran cantidad de energía en un bajo peso y espacio, que las hacen ideales para la transición a la electromovilidad.

Debido a lo anterior, la demanda mundial de Litio ha aumentado en los últimos años, por lo que el poder explotar este mineral es de vital importancia a nivel nacional. Este metal se encuentra principalmente disuelto en salares, por lo que la legislación actual no permite su explotación a menos que se devuelva el caudal de agua extraído de manera íntegra, cosa que los procesos actuales no aseguran.

Considerando la problemática anterior, se propone utilizar un proceso de destilación por membrana para poder cristalizar las sales de interés sin perder el solvente y poder explotar de manera directa los salares nortinos.

En el presente documento se muestra un método de modelación y simulación dinámica enfocada a la destilación por membrana para la cristalización y recuperación de sales específicas. Para esto, se obtuvieron datos de un montaje experimental de destilación por membrana.

Para el controlador dinámico, se hicieron los balances diferenciales de materia y energía del proceso, basándose en una salmuera simplificada compuesta de cloruro de sodio y agua, la cual se trató en un montaje a escala de laboratorio.

Para la modelación dinámica se propone una estrategia de resolución mediante colocación ortogonal debido a que el problema propuesto corresponde a un sistema DAE, lo cual demanda demasiados recursos computacionales si se quiere resolver mediante un integrador clásico. El sistema se simuló y optimizó para un tiempo de operación de 28 [min], para el cual se obtuvo un óptimo de temperaturas y flujos de 0.3 [ml/min] y 50[°C] máxima y 29 [°C] de mínima en un tiempo de optimización de 0.62 [s], donde 0.91 [s] fueron ocupados en la optimización y un valor promedio de la función objetivo de 30.13 [J/m³].

Abstract

The search for solutions to global energy problems has forced mankind to generate new forms of electricity generation and storage, which must be cleaner and more efficient than current alternatives. The most popular worldwide are lithium batteries, which use this metal to store a lot of energy in a low weight and space, making them ideal for the transition to electromobility.

Due to the above, the world demand for lithium has increased in the last few years, so being able to exploit this mineral is of vital importance at a national level. This metal is mainly dissolved in salt flats, so the current legislation does not allow its exploitation unless the extracted water flow is returned in full, something that current processes do not ensure.

Considering the above problems, it is proposed to use a membrane distillation process to crystallize the salts of interest without losing the solvent and to be able to directly exploit the northern salt flats.

This paper shows a dynamic modeling and simulation method focused on membrane distillation for the crystallization and recovery of specific salts. For this purpose, data were obtained from an experimental setup of membrane distillation.

For the dynamic controller, the differential balances of matter and energy of the process were made, based on a simplified brine composed of sodium chloride and water, which was treated in a laboratory-scale setup.

For the dynamic modeling, an orthogonal collocation resolution strategy is proposed because the proposed problem corresponds to a DAE system, which demands too many computational resources if it is to be solved by means of a classical integrator. The system was simulated and optimized for an operating time of 28 [min], for which an optimum of temperatures and flows was obtained of 0.3 [ml/min] and 50[°C] maximum y 29 [°C] minimum in a computation time of 0.62 [s] and a specific energy consumption of 30.13 [J/m³].

"The chemists are a strange class of mortals, impelled by an almost insane impulse to seek their pleasures amid smoke and vapors, soot and flame, poisons and poverty; yet among all these evils I seem to live so sweetly that may I die if I were to change places with the Persian King"

-Johann Joachim Becher

Agradecimientos

Este trabajo no pudo haber sido posible sin el apoyo incondicional de mi familia, especialmente de mis padres, Miguel y Rosa, quienes confiaron en mí tanto como yo confío en ellos, aunque tuvieran sus grandes razones para dudar. A mis tíos y abuelos, que han sido un pilar fundamental en mi desarrollo, tanto personal como profesional.

A mis amigos, tanto con los que partí, como los que se hicieron en el camino. Los oriundos de mi tierra, Daniel "Negro", Felipe "el pope", Gustavo, Manuel, Cindy, Nicolas, Byron, Luis, Andrés "Don Nah" y Víctor "Juanito", quienes siempre han estado ahí, incluso cuando no tenían por qué estarlo.

A los amigos que hice en el camino, Joaquín, Álvaro, Daniel, Felipe "poup" Zepeda, Nicolas, Emanuel, Javiera, Cristóbal, Sebastián "tatu" y Luciano "Chano" Silva. Por quienes mi experiencia en la universidad fue memorable. Gracias por la compañía y por esta bonita comunidad.

A mis primeros colegas, tanto de CIAC como de Química, quienes me enseñaron que realmente Dios los hace y ellos se juntan. Especialmente Martín, Esteban, Sebastián, Lucas, Carlos y Andrés, quienes más que colegas en ciencia fueron y son compañeros en el infortunio de dedicarse en esta hermosa carrera.

A don Patricio Reveco, a quién la palabra amigo le queda corta. Un guía cuando debe serlo, un gurú en los tiempos complejos pero un amigo todo el tiempo. Si estoy terminando esto, es porque él creyó en mí desde el inicio de mi carrera.

Índice

Resumen	3
Agradecimientos	5
Índice	6
Índice de tablas	6
Índice de figuras	7
Simbología	8
Introducción	10
Objetivos	10
Antecedentes	12
Marco Teórico	22
Desarrollo	34
Resultados	40
Discusión	47
Conclusiones	48
Recomendaciones	48
Bibliografía	49
Anexo A: Datos experimentales	52
Anexo B. Determinación de K_{ps} de cloruro de sodio a 25°C	53
Anexo C: Algoritmo de selección de variables	54
Anexo D: Flowsheet	55
Anexo E: Teorema II de Vaschy-Buckingham	56

Índice de tablas

Tabla 1.- Comparación entre las configuraciones de MD (Pramanik, Thangavadivel, Shu, & Jegatheesan, 2016)	18
Tabla 2.- Principales usos de la cristalización por membranas	19
Tabla 3.- Grupos adimensionales relevantes para el proceso	26
Tabla 4.- Tabla resumen de grados de libertad	37
Tabla 5.- Condiciones de operación para la simulación	41
Tabla 6.- Valores iniciales de variables de proceso	41

Eliminó: Resumen → 1 ¶

Agradecimientos → 3 ¶

Índice → 4 ¶

Índice de tablas → 4 ¶

Índice de figuras → 5 ¶

Simbología → 6 ¶

Introducción → 8 ¶

Objetivos → 8 ¶

Antecedentes → 9 ¶

Marco Teórico → 19 ¶

Desarrollo → 30 ¶

Resultados → 37 ¶

Discusión → 45 ¶

Conclusiones → 46 ¶

Recomendaciones → 46 ¶

Bibliografía → 47 ¶

Anexo A: Datos experimentales → 50 ¶

Anexo B. Determinación de K_{ps} de cloruro de sodio a 25°C → 51 ¶

Anexo C: Algoritmo de selección de variables → 52 ¶

Anexo D: Flowsheet → 53 ¶

Anexo E: Teorema II de Vaschy-Buckingham → 54 ¶

Eliminó: Tabla 1.- Comparación entre las configuraciones de MD (Pramanik, Thangavadivel, Shu, & Jegatheesan, 2016) → 15 ¶

Tabla 2.- Principales usos de la cristalización por membranas → 16 ¶

Tabla 3.- Grupos adimensionales relevantes para el proceso → 23 ¶

Tabla 4.- Tabla resumen de grados de libertad → 33 ¶

Tabla 5.- Condiciones de operación para la simulación → 36 ¶

Tabla 6.- Valores iniciales de variables de proceso → 36 ¶



Índice de figuras

Figura 1.- Proyección de la demanda mundial de Litio, recuperado de (Comisión Chilena del Cobre, 2024)	12
Figura 2.- Distribución del uso del Litio en el mercado mundial. Recuperado de (Comisión Chilena del Cobre, 2024)	13
Figura 3.- Producción de carbonato de Litio equivalente en Chile. Recuperado de (Comisión Chilena del Cobre, 2024)	13
Figura 4.- Diagrama esquemático de los tipos de membrana, recuperado de (Baker, 2002)	15
Figura 5.- Diagrama simplificado de destilación por membrana por contacto directo, recuperado de (Alkudhiri, Darwish, & Hilal, 2012)	16
Figura 6.- Diagrama simplificado de destilación por membrana por Air gap, recuperado de (Alkudhiri, Darwish, & Hilal, 2012).....	17
Figura 7.- Diagrama simplificado de destilación por membrana por arrastre de gas, recuperado de (Alkudhiri, Darwish, & Hilal, 2012).....	17
Figura 8.- Diagrama simplificado de destilación por membrana por vacío, recuperado de (Alkudhiri, Darwish, & Hilal, 2012).....	17
Figura 9.- diagrama simplificado de proceso de recuperación de carbonato de calcio, recuperado de (Drioli, Curcio, Criscuoli, & Di Profio, 2004).....	19
Figura 10.- Fenómenos de transporte asociados a la cristalización por membrana, recuperado de (Días & Zamora, 2022)	22
Figura 11.- Diagrama fenomenológico y de resistencias a transferencia de masa, recuperado de (Alkudhiri, Darwish, & Hilal, 2012).....	23
Figura 12.- Diagrama ilustrativo de la difusión de Knudsen, recuperado de (Dongari, Sharma IITK, & Durst, 2009).....	24
Figura 13.- Diagrama ilustrativo de la difusión molecular, recuperado de (Dongari, Sharma IITK, & Durst, 2009).....	24
Figura 14.- Diagrama fenomenológico y de resistencia a la transferencia de energía, recuperado de (Alkudhiri, Darwish, & Hilal, 2012).....	25
Figura 15.- Diagrama de sistema experimental (Días & Zamora, 2022)	34
Figura 16.- Diagrama simplificado de sistema experimental, recuperado de (Días & Zamora, 2022).....	35
Figura 17.- Temperatura de la línea 2 en el tiempo.	42
Figura 18.- Temperatura de la línea 4 en el tiempo.	42
Figura 19.- Temperaturas experimentales, recuperado de (Días & Zamora, 2022).....	43
Figura 20.- Convergencia de la variable de operación F1.....	44
Figura 21.- Convergencia de la variable de operación F3.....	44
Figura 22.- Convergencia de la variable T1.	45
Figura 23.- Convergencia de la variable T3.	45
Figura 24.- Gráfica de SEEC en el tiempo.	46
Figura 25.- Flujo de agua en el tiempo.....	46

Eliminó: Ilustración 1.- Proyección de la demanda mundial de Litio, recuperado de (Comisión Chilena del Cobre, 2024)→ 9¶
Ilustración 2.- Distribución del uso del Litio en el mercado mundial. Recuperado de (Comisión Chilena del Cobre, 2024)→ 10¶
Ilustración 3.- Producción de carbonato de Litio equivalente en Chile. Recuperado de (Comisión Chilena del Cobre, 2024)→ 10¶
Ilustración 4.- Diagrama esquemático de los tipos de membrana, recuperado de (Baker, 2002)→ 12¶
Ilustración 5.- Diagrama simplificado de destilación por membrana por contacto directo, recuperado de (Alkudhiri, Darwish, & Hilal, 2012)→ 13¶
Ilustración 6.- Diagrama simplificado de destilación por membrana por Air gap, recuperado de (Alkudhiri, Darwish, & Hilal, 2012)→ 13¶
Ilustración 7.- Diagrama simplificado de destilación por membrana por arrastre de gas, recuperado de (Alkudhiri, Darwish, & Hilal, 2012)→ 14¶
Ilustración 8.- Diagrama simplificado de destilación por membrana por vacío, recuperado de (Alkudhiri, Darwish, & Hilal, 2012)→ 14¶
Ilustración 9.- diagrama simplificado de proceso de recuperación de carbonato de calcio, recuperado de (Drioli, Curcio, Criscuoli, & Di Profio, 2004)→ 15¶
Ilustración 10.- Diagrama fenomenológico y de resistencias a transferencia de masa, recuperado de (Alkudhiri, Darwish, & Hilal, 2012)→ 20¶
Ilustración 11.- Diagrama ilustrativo de la difusión de Knudsen, recuperado de (Dongari, Sharma IITK, & Durst, 2009)→ 20¶
Ilustración 12.- Diagrama ilustrativo de la difusión molecular, recuperado de (Dongari, Sharma IITK, & Durst, 2009)→ 21¶
Ilustración 13.- Diagrama fenomenológico y de resistencia a la transferencia de energía, recuperado de (Alkudhiri, Darwish, & Hilal, 2012)→ 22¶
Ilustración 14.- Diagrama de sistema experimental→ 30¶
Ilustración 15.- Diagrama simplificado de sistema experimental→ 31¶
Ilustración 16.- Concentración de sal en el tiempo en la línea 1.→ 37¶
Ilustración 17.- Concentración de sal en el tiempo en la línea 2.→ 38¶
Ilustración 18.- Temperatura de la línea 2 en el tiempo.→ 38¶
Ilustración 19.- Temperatura de la línea 4 en el tiempo.→ 39¶
Ilustración 20.- Control aplicado del flujo de entrada a la membrana.→ 39¶
Ilustración 21.- Control aplicado al flujo de salida del permeado.→ 40¶
Ilustración 22.- Control aplicado de la temperatura de entrada a la membrana.→ 40¶
Ilustración 23.- Control aplicado de la temperatura de entrada al permeado.→ 41¶
Ilustración 24.- Convergencia de la variable de operación F1.→ 42¶
Ilustración 25.- Convergencia de la variable de operación F3.→ 42¶
Ilustración 26.- Convergencia de la variable T1.→ 43¶
Ilustración 27.- Convergencia de la variable T3.→ 43¶
Ilustración 28.- Gráfica de SEEC en el tiempo.→ 44¶
Ilustración 29.- Flujo de agua en el tiempo→ 44¶

Simbología

Símbolo	Descripción	Unidad	Simb.	Descripción	Unidad
A_i	Parámetro de Antoine	[-]	A_s	Área de transferencia	[m ²]
a_{wi}	Coefficiente de actividad del agua en la línea i	[-]	B_i	Parámetro de Antoine	[K]
B_m	Coefficiente de destilación de membrana	[kg/m ² Pa]	C_i	Parámetro de Antoine	[K]
COP	Factor de eficiencia térmica	[-]	Cp_i	Calor específico de la línea i	[J/kgK]
D_{AB}	Difusividad de la especie A en B	[m ² /s]	D_{in}	Diámetro interno de las fibras	[m]
D_{out}	Diámetro externo de las fibras	[m]	d_p	Diámetro promedio de la molécula	[m]
e	Eficiencia de las bombas	[-]	F_i	Flujo en la corriente i	[kg/s]
Fr_i	Flujo de iones i al permeado	[kg/s]	h_s	Coefficiente de transferencia de calor en salmuera	[W/m ² K]
h_p	Coefficiente de transferencia de calor en permeado	[W/m ² K]	IAP	Producto iónico neto	[kg ² m ⁻⁶]
J_w	Flujo superficial de agua	[kg/m ²]	k_m	Conductividad térmica de membrana	[W/mK]
k_b	Constante de Boltzmann	[J/K]	k_c	Constante cinética de cristalización	[kg/m ³ s]
k_m	Coefficiente de transferencia de materia	[m/s]	K_n	Número de Knudsen	[-]
k_{ps}	Constante de solubilidad	[(kg/m ³) ⁿ]	L_c	Largo característico	[m]
L_d	Largo de las fibras	[m]	M_c	Masa en la coraza	[kg]
M_d	Masa en tanque de destilado	[kg]	M_f	Masa en las fibras	[kg]
M_t	Masa en el tanque	[kg]	N_f	Número de fibras	[-]
Nu	Número de Nusselt	[-]	P_{air}	Presión del aire en la membrana	[Pa]
P_{avg}	Presión promedio entre las caras de la membrana	[Pa]	PD_{wa}	Difusividad del vapor de agua en aire	[m ² /s]
Pr	Número de Prandtl	[-]	$PM(i)$	Peso molecular de la especie i	[g/mol]
P^o_i	Presión de saturación en la línea i	[Pa]	Q	Flujo de calor	[W]
Q_i	Flujo de calor en la cara i	[W]	R	Constante de los gases	[J/mol]
Re	Número de Reynolds	[-]	r_f	Cinética de cristales	[kg/m ³ s]
r_p	Radio del poro	[m]	Sc	Número de Schmidt	[-]
Sh	Número de Sherwood	[-]	SEEC	Consumo energético específico	[J/m ³]
T_i	Temperatura en la línea i	[K]	T_{wi}	Temperatura en la superficie de la membrana en cara i	[K]
U	Coefficiente global de transferencia de calor	[W/m ² K]	V	Volumen de la membrana	[m ³]

Símbolo	Descripción	Unidad	Simb.	Descripción	Unidad
V_i	Caudal volumétrico en la línea i	[m ³ /s]	w_j^i	Composición de la especie j en la corriente i	[-]
x_{ij}	Fracción molar de la especie i en la corriente j	[-]	γ_i	Coefficiente estequiométrico	[-]
ΔH^{lv}	Entalpia de vaporización	[J/kg]	ΔH_{Rx}	Entalpia de formación	[J/kg]
δ	Grosor de la membrana	[m]	δ_{mi}	Espesor de capa límite másica	[m]
δ_{Ti}	Espesor de capa límite térmico	[m]	ϵ	Porosidad	[-]
η_k	Camino libre de colisión	[m]	μ	Función Heaviside	[-]
μ_i	Viscosidad dinámica	[Pa·s]	Π	Operador productorio	[-]
π	Número pi	[-]	ρ_i	Densidad	[kg/m ³]
Σ	Operador sumatorio	[-]	σ	Diámetro de colisión de partícula	[m]
τ	Tortuosidad	[-]	τ_i	Tiempo adimensional	[-]



Introducción

El litio se considera el metal del futuro por su ligereza, alta conductividad eléctrica y capacidad para almacenar energía eficientemente. Su uso en baterías de iones de litio ha revolucionado la movilidad eléctrica y ha permitido el almacenamiento masivo de energía proveniente de fuentes renovables, como la solar y la eólica. Debido a esto, la explotación del metal ha adquirido una importancia significativa a nivel mundial en las últimas décadas.

Chile tiene una posición destacada en la producción mundial de litio, siendo el tercer mayor productor después de Australia y China, además de tener las mayores reservas de este mineral, las cuales están concentradas en el salar de Atacama y Parinacota, los cuales tienen una reserva de más de 13.000.000 de toneladas de este metal (Cabello, 2022).

La explotación del litio en Chile es fundamental para la economía, siendo uno de los principales exportadores a nivel global. La creciente demanda y explotación de este recurso trae consigo desafíos de sostenibilidad ambiental y conflictos con comunidades por el impacto en los recursos hídricos y el medio ambiente. Esto debido a que los métodos actuales de explotación de sales no recuperan el agua al concentrar las soluciones, lo que desemboca en la pérdida irrecuperable de los salares y la biosfera circundante a estos.

En Chile, la minería no metálica presenta un mercado creciente, en 2022 se produjeron más de 13.000.000 toneladas de productos no metálicos, de los cuales, el 2,3 % son compuestos de litio (Chile, Sociedad química y minera de Chile, 2022) a pesar de las restricciones de la legislación.

En este proyecto, se propone buscar condiciones operacionales que mejore la eficiencia del proceso de cristalización por membranas, minimizando el consumo eléctrico específico (SEEC), y que esta herramienta permita realizar modificaciones en tiempo real, mediante la resolución eficiente de un problema de optimización dinámica, utilizando enfoque simultáneo y diferenciación automática, en problema de optimización compuesto por un sistema DAE, derivado a partir de un modelo mecanístico del proceso en estudio a partir de una salmuera que simula la presente en el salar de Atacama. La propuesta generada espera un aumento significativo en el mineral extraído, debido a que el método de explotación permite recuperar y devolver el solvente, estando así acorde a la normativa ambiental nacional vigente.

Es importante destacar que esta tesis es teórica, el montaje y datos experimental fueron proporcionados por el proyecto del advanced mining technology center (AMTC) bajo el proyecto Fondef ID20I10103. De este mismo proyecto se tomó el modelo fenomenológico que se usó como base para el planteo del problema de optimización no lineal.

Objetivos

Objetivos generales:

Optimizar las condiciones operacionales del proceso de cristalización por membranas, con el fin de aumentar la eficiencia usando el consumo eléctrico específico (SEEC) como función a minimizar en un problema de optimización dinámica basado en un modelo DAE, que permite realizar modificaciones en tiempo real.

Objetivos específicos:

Resolver un modelo fenomenológico de destilación por membrana que no utilice bases de datos termodinámicos, determinando variables algebraicas, diferenciales y de control.

Dio formato

Dio formato

Dio formato

Dio formato

Eliminó: la destilación por membrana para cristalizar sales de interés y recuperar el agua de esta

Comentado [DN1]: En este proyecto de tesis, no se propone la destilación por membrana, si no que se propone buscar condiciones operacionales que mejore su eficiencia (SEEC), y que esta herramienta permita realizar modificaciones en tiempo real, mediante la resolución eficiente de un problema de optimización dinámica, utilizando enfoque simultáneo y diferenciación automática, en problema de optimización compuesto por un sistema DAE, derivado a partir de un modelo mecanístico del proceso en estudio.

Comentado [DN2R1]: Cambia tu redacción de este párrafo tomando la idea que te indico en el comentario anterior. Indicando que el modelo utilizado se basa en un trabajo previo, y que el desarrollo de la tesis está asociado a su implementación en un algoritmo de optimización operacional dinámica.

Eliminó: La implementación de la tecnología de destilación por membranas implica un aumento significativo en la producción y exportación de compuestos de litio. Posicionando al País como potencia económica....

Eliminó: ¶

Con formato: Título I

Eliminó: Generar y controlar un modelo dinámico de destilación por membranas, tomando como función a optimizar el consumo energético específico del proceso

Eliminó: Desarrollar

Eliminó: la

Resolver un problema de optimización operacional mediante el método de colocación ortogonal.

Validar el modelo obtenido mediante datos experimentales.

Eliminó: Modelar la operación de cristalización por membranas...



Antecedentes

La crisis climática ha obligado a la humanidad a buscar opciones y soluciones sustentables y sostenibles a largo plazo. Una de estas es el reemplazo de motores de combustión interna por motores eléctricos los cuales no emiten gases de efecto invernadero y contaminantes atmosféricos. Además, se busca reemplazar las plantas termoeléctricas por plantas de energías renovables no convencionales, las cuales, al no poder producir energía de manera sostenida, necesitan un sistema de almacenamiento eficiente.

Tanto la transición energética de los vehículos como la masificación de las redes de almacenamiento son auxiliadas por la tecnología de baterías ion litio, las cuales son una tecnología de almacenamiento de alta densidad energética. Estas baterías fueron introducidas en 1976 y han sido constantemente mejoradas hasta las versiones actuales, que utilizan óxidos de metales de transición con litio para su estructura como cátodos activos, sales de litio disueltas en un solvente orgánico como electrolitos y grafito como ánodo activo (Yang, Yang, Yang, & Zhou, 2023).

Debido al creciente mercado automotriz, la demanda mundial de carbonato de litio se ha disparado, lo cual representa una gran oportunidad para la industria chilena, quien es el segundo productor de litio después de Australia (Chile, Sociedad química y minera de Chile, 2022). En 2023 la demanda mundial alcanzó a 920 mil toneladas de carbonato de litio, lo cual representa un aumento en un 27% respecto al año anterior. Se espera que esta alcance un total de 1.404 millones de toneladas para el año 2025. El principal factor de este aumento corresponde a la masificación de las baterías de litio. En la figura 1 se presenta la demanda proyectada de litio a nivel mundial en los próximos años (Comisión Chilena del Cobre, 2024).



Figura 1- Proyección de la demanda mundial de Litio, recuperado de (Comisión Chilena del Cobre, 2024)

El principal uso a nivel mundial para el litio corresponde a la manufactura de baterías de ion litio, lo cual es un 84% de la demanda total de este elemento. De esto, el 62% corresponde al uso por el segmento focalizado de los automóviles. Sin embargo, la industria de este metal considera como fuente de consumo, además de las anteriormente nombradas, los sistemas de almacenamiento de energía en baterías, principalmente electrónicos y usos químicos e

Comentado [DN6]: Falta cita de este párrafo

Comentado [DN7]: Falta cita a esto

Eliminó: el siguiente gráfico

Comentado [DN9]: Esta es una "Figura" no ilustración ni gráfico. Cambiar para todo el documento!

Eliminó: Ilustración

Eliminó:

industriales, tal como se muestra en la figura 2, los cuales son sustancialmente menores relacionados al sector automotriz.

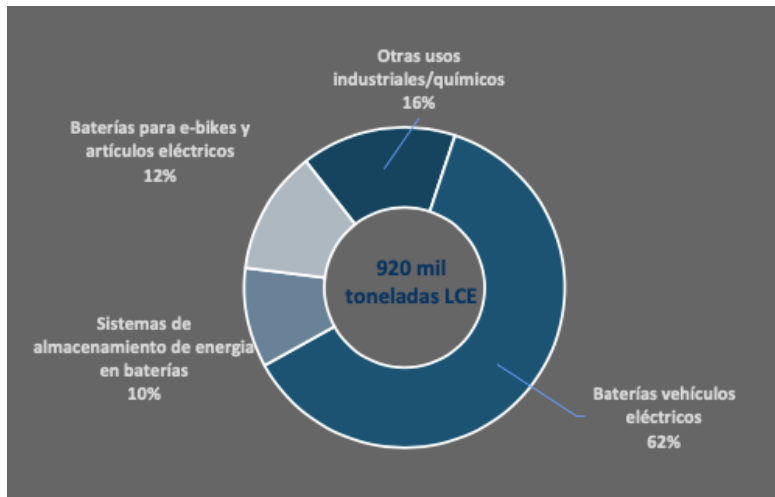


Figura 2.- Distribución del uso del Litio en el mercado mundial. Recuperado de (Comisión Chilena del Cobre, 2024)

Al considerar el panorama nacional, la producción de litio alcanzó las 270.947 toneladas de LCE (carbonato de litio equivalente) en 2023, lo que representa un aumento del 4.3% respecto al periodo anterior y de un 120.5% respecto al año 2020. Para el 2025 se proyecta una producción de 285.000 toneladas de este material (Comisión Chilena del Cobre, 2024). En la figura 3 se observa la producción estimada de carbonato de litio.



Figura 3.- Producción de carbonato de Litio equivalente en Chile. Recuperado de (Comisión Chilena del Cobre, 2024)

Si bien Chile posee las mayores reservas de litio a nivel mundial, aproximadamente el 36%, los principales yacimientos de litio se encuentran en salares, los cuales están protegidos bajo el decreto supremo 90/2000 del ministerio secretaría general de la presidencia, por lo que la

Comentado [DN10]: Esta Figura no se referencia en el texto. La regla es: Se justifica una figura si en el texto se nombra al menos una vez. Por ejemplo, decir en el párrafo de arriba "...principalmente electrónicos y usos químicos e industriales, los cuales son sustancialmente menores relacionados al sector automotriz, tal como se muestra en Figura 2". Hacer esto para el resto del documento!

Comentado [DN11R10]: Si no hay referencia a las Figuras en el texto, se eliminarán en la siguiente versión del documento.

Eliminó: Ilustración

Comentado [DN12]: Falta cita de este párrafo

Eliminó: .

Eliminó: Ilustración

explotación de este mineral implica el retorno del caudal de agua retirado. Esto es un problema debido a que la explotación de este recurso es mediante lagunas de concentración.

Actualmente, la principal técnica de extracción de litio corresponde a la evaporación por piscinas solares, esto es, tomar un volumen de salmuera y dejarlo en una piscina poco profunda para que el solvente se evapore. Esto permite que, al evaporar la mayor parte del solvente, precipitan las sales disueltas, dejando atrás los cristales de litio, junto con otras sales que deben ser purificadas mediante otros procesos físicos o químicos.

Si bien este método tiene la ventaja de ser muy económico, presenta problemas logísticos y legislativos, debido a que se pierde totalmente el solvente de forma irrecuperable, lo cual incumple la legislación actual respecto al uso de recursos hídricos (decreto supremo 90). (Vera, Torres, Galli, Changes, & Flexer, 2023) Además de esto, las sales disueltas en el medio no tienen una diferencia de solubilidades lo suficientemente alta. Esto implica la precipitación simultánea de más de una especie, lo que baja la pureza del producto y obliga a un tratamiento de purificación posterior, aumentando los costos asociados del proceso.

Debido a lo anterior, se han probado tecnologías nuevas para que permitan explotar el litio bajo las regulaciones nacionales, dentro de estas, las más prometedoras corresponden a las tecnologías de separación por membranas, especialmente la cristalización por membrana, la cual, además de ser eficiente térmicamente al no necesitar grandes diferencias de temperaturas para operar, permite la recuperación total del permeado, lo cual lo hace viable desde un punto de vista técnico en territorio nacional.

Tecnología de membranas:

Una membrana semipermeable se define como un medio poroso que permite el paso selectivamente de ciertos compuestos afines a la membrana mientras retiene el paso de otros a través de ella (Baker, 2002). Las membranas pueden ser clasificadas según su morfología y simetría dentro de su estructura, estas pueden ser:

1. Simétricas: La separación de los poros están uniformemente distribuidos estas pueden ser:
 - Membranas de microporos isotrópicos: Es muy similar a un filtro tanto en estructura como en funcionamiento. Es una estructura rígida altamente vacía con poros interconectados aleatoriamente distribuidos, sin embargo, a comparación de los filtros convencionales, estos poros son extremadamente pequeños, con un diámetro máximo del orden de los 10 [µm].
 - Membranas densas no porosas: Consisten en un film denso por el cual el permeado es transportado por difusión bajo una fuerza impulsora de un gradiente presión, concentración o potencial eléctrico.
 - Membranas cargadas eléctricamente: Pueden ser densas o microporsas, no obstante, por lo general caen en esta última clasificación. Estas membranas tienen iones fijos en las paredes de los poros, permitiendo el paso de las especies con cargas opuestas, mientras rechaza el paso de las especies con el mismo tipo de carga.
2. Asimétricas: Consisten en una fina superficie soportada por una estructura mucho más densa y porosa. Estas pueden ser clasificadas según:
 - Membranas Loeb-Sourirajan: Presentan una distribución no uniforme de diámetro de poros, aumentando la resistencia a la transferencia de materia según se avance en el grosor de la membrana.

Eliminó: , su costo marginal es 0

- Membrana compuesta de película delgada: Es una membrana microporosa recubierta por la delgada capa de un polímero.
- Membrana de soporte líquido: Esta membrana está formada por una matriz polimérica la cual separa un sistema poroso relleno de un líquido.

Las morfologías de las membranas se ilustran claramente en la figura 4.

Con formato: Normal, Sangría: Izquierda: 0,5 cm, Sin viñetas ni numeración

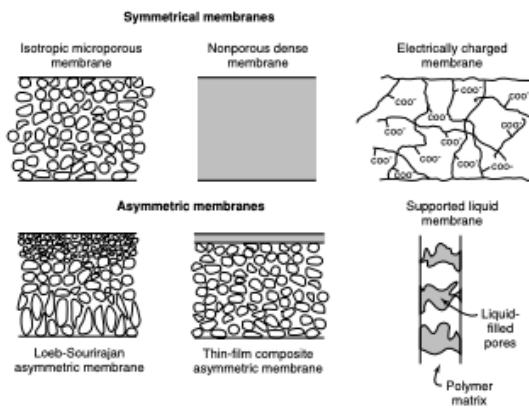


Figura 4.- Diagrama esquemático de los tipos de membrana, recuperado de (Baker, 2002)

Respecto a las operaciones con membranas, estas se pueden clasificar en dos grandes grupos principales dependiendo de la fuerza impulsora: procesos mecánicos o de osmosis y los procesos térmicos o de destilación.

Eliminó: Ilustración

Eliminó: los tipos de operaciones con membrana

Comentado [DN14]: REvisar la redacción, no se entiende lo que escribiste!

Eliminó: ,

Eliminó: los

Los procesos mecánicos con membranas funcionan a partir de una diferencia de presión entre las dos caras de la membrana, lo cual genera un desplazamiento del solvente mientras que detiene el paso de compuestos disueltos. Cuando se disuelve un soluto en agua, esta empieza a generar una presión adicional distinta a la presión hidrostática, la cual depende netamente de la cantidad de soluto disuelto y no del tipo de soluto. Esta presión adicional se le conoce como presión osmótica, la cual es la fuerza impulsora en el caso de los procesos de osmosis y la resistencia a la transferencia en los procesos de osmosis inversa.

Los procesos de desalinización de osmosis utilizan una solución concentrada de algún gas, principalmente amoníaco, y la ponen en contacto con una solución de saturación menor, con esto, el solvente tiende a moverse a la solución saturada y una vez esta haya absorbido el solvente, se elimina el soluto mediante un aumento en la temperatura.

Los procesos de osmosis inversa utilizan bombas de alta presión para desplazar el solvente de manera artificial. Si bien la presión osmótica que se debe romper es relativamente baja (alrededor de 1 [atm] en soluciones de mar (Jiang, Li, & Ladewig, 2017)), se debe trabajar a altas presiones para romper la resistencia mecánica de las membranas, lo cual genera la falla y rotura frecuente de los módulos, generando una gran cantidad de desechos sólidos industriales y paradas de plantas no programadas.

Por otro lado, los procesos térmicos aprovechan una diferencia de temperatura entre las caras de la membrana para evaporar parte del solvente en la superficie de la membrana, aprovechando los cambios en la actividad del solvente producido por las variaciones de la concentración de los solutos (Alkhudhiri, Darwish, & Hilal, 2012). Si bien se tiene que agregar cierta cantidad de energía al sistema para propiciar la transferencia, las propiedades de la mezcla agua-sales hacen que el punto de ebullición sea menor.

La cristalización por membrana es el acople de un proceso de destilación por membrana y sobresaturación de la solución de trabajo. Debido a que la cristalización es una consecuencia de sobresaturar una solución, el principal foco de estudio corresponde a la destilación por membrana.

La primera patente asociada a una tecnología de destilación por membranas fue en los años 60's, en la cual se describía una membrana de goma de silicona la cual permite el paso de vapor mientras retiene las sales presentes en la alimentación (Estados Unidos de America Patente nº 441.591, 1965). La tecnología se diseñó para recuperar el agua, como competencia directa a las técnicas mecánicas que estaban apareciendo, pero los avances realizados en las técnicas mecánicas redujeron los costos de operación lo suficiente para que las técnicas térmicas no sean viables como operación de recuperación de agua. Estos procesos tienden a generar cristales en las membranas, lo cual es una alternativa viable para la cristalización selectiva de compuestos en salmueras.

Actualmente, existen cuatro tipos de configuraciones para la destilación por membranas,

1. Destilación por contacto directo de la membrana (DCMD): en esta configuración (Ver figura 5), la solución caliente de alimentación está en contacto directo con una cara de la membrana, lo que permite que el vapor atraviese la membrana. La alimentación no puede atravesar la membrana debido a su naturaleza hidrofóbica, por lo que la membrana cumple con ser la interfase del proceso. La DCMD es la configuración más simple y es la más empleada en procesos alimenticios y como concentrador. Debido a lo anterior, el estudio se centrará en este tipo de operación (Calabro, Lin Jiao, & Drioli, 1994).

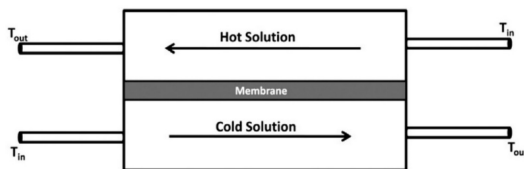


Figura 5.- Diagrama simplificado de destilación por membrana por contacto directo, recuperado de (Alkhudhiri, Darwish, & Hilal, 2012)

2. Destilación por Air Gap (AGMD): En esta configuración (Ver figura 6), la alimentación caliente mantiene contacto directo con la membrana, no obstante, se forma una capa de aire entre la membrana y el flujo de permeado. El vapor atraviesa la membrana y el aire para condensar en el permeado frío. Este diseño es concebido para minimizar las pérdidas de calor por conducción en la membrana, sin embargo, se crea una resistencia adicional a la transferencia de materia, lo cual es una desventaja. Por lo general esta

Comentado [DN15]: Ver Figura 5, lo mismo para Figura 6, 7 y 8

Eliminó:

Eliminó: Ilustración

configuración se utiliza para recuperar compuestos volátiles de soluciones (García-Payo, Izquierdo-Gil, & Fernández-Pineda, 2000).

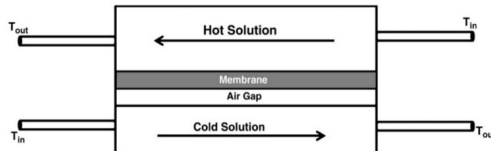


Figura 6.- Diagrama simplificado de destilación por membrana por Air gap, recuperado de (Alkhudhiri, Darwish, & Hilal, 2012)

Eliminó: Ilustración

- Destilación por arrastre de gas (SGMD): En esta configuración (Ver figura 7), se utiliza una corriente de gas inerte para mover las moléculas de vapor que atraviesan la membrana para condensar fuera del módulo de destilación. Al igual que en la configuración anterior, existe una barrera de gas para reducir las pérdidas de calor, pero esta no es estática, lo que mejora el coeficiente de transferencia de materia. La principal desventaja de esta configuración es que un pequeño volumen de permeado difunde en un gran volumen de gas, por lo que se requerirá de un condensador más grande en el proceso (Khayet M., 2011).

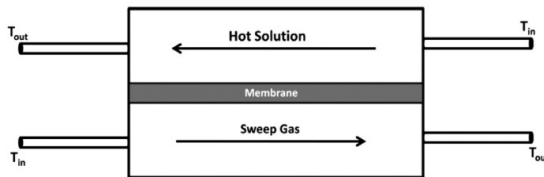


Figura 7.- Diagrama simplificado de destilación por membrana por arrastre de gas, recuperado de (Alkhudhiri, Darwish, & Hilal, 2012)

Eliminó: Ilustración

- Destilación por vacío (VMD): en esta configuración (Ver figura 8), se utiliza una bomba para formar vacío por el lado del permeado, este debe condensar fuera del módulo de membrana. En comparación a las otras configuraciones, las pérdidas de calor son despreciables, lo cual es una gran ventaja, no obstante, es la que más energía demanda (Mengual Cabezon & Kayet Souhaimi, 1999).

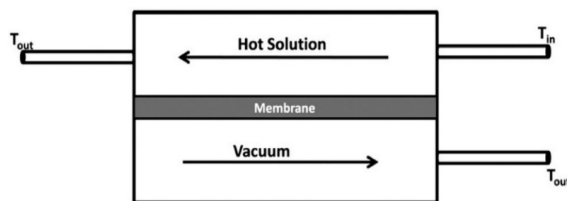


Figura 8.- Diagrama simplificado de destilación por membrana por vacío, recuperado de (Alkhudhiri, Darwish, & Hilal, 2012)

Eliminó: Ilustración

En la tabla número 1 se resumen las principales ventajas y desventajas de cada una de las configuraciones presentadas:

Eliminó: siguiente

Tabla 1.- Comparación entre las configuraciones de MD (Pramanik, Thangavadivel, Shu, & Jegatheesan, 2016)

Eliminó: ¶

Configuración	Ventajas	Desventajas
DCMD	<ol style="list-style-type: none"> 1. Alto flujo de permeado 2. Diseño y operación simple 3. Se puede recuperar calor internamente 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Eficiencia térmica baja 2. Fuerte impacto de temperatura y concentraciones. 3. Alta probabilidad de contaminar el permeado.
AGMD	<ol style="list-style-type: none"> 1. Se puede usar salmuera para enfriar 2. Alta eficiencia térmica 3. Se puede recuperar calor internamente 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Baja recuperación de permeado 2. Alto impacto*
SGMD	<ol style="list-style-type: none"> 1. Alt transferencia de masa 2. Baja pérdidas por calor 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Difícil recuperación de energía 2. Se necesita un condensador más grande 3. Se generan gases contaminantes
VMD	<ol style="list-style-type: none"> 1. Alto flujo de permeado 2. Menos pérdidas de calor conductivas 3. Bajas capas térmicas y de concentración 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Que se moje el poro de la membrana 2. Difícil recuperación térmica

¶
¶
¶
¶

Industrialmente, los procesos de destilación por membranas son utilizados para concentrar de manera rápida soluciones de compuestos poco volátiles. Debido a las ventajas asociadas a las concentraciones máximas de tratamiento (alrededor de 70.000 [ppm]), este proceso se aplica en la purificación de aguas industriales en procesos farmacéuticos, químicos y textiles, además del tratamiento de purgas en torres de enfriamiento (Drioli, Curcio, Criscuoli, & Di Profio, 2004).

Cristalización por membranas

Por otro lado, si el proceso de destilación logra concentrar lo suficiente las sales disueltas y acoplar a este un tanque para cristalizar, se lleva a cabo la cristalización por membranas (MC). Es importante hacer hincapié que la destilación debe operarse bajo condiciones tales que no se generen el ensuciamiento de la membrana por los cristales (Pramanik, Thangavadivel, Shu, & Jegatheesan, 2016). Debido a lo anterior, se debe instalar el cristizador en un módulo aparte a las membranas, según lo expuesto en la figura 9.

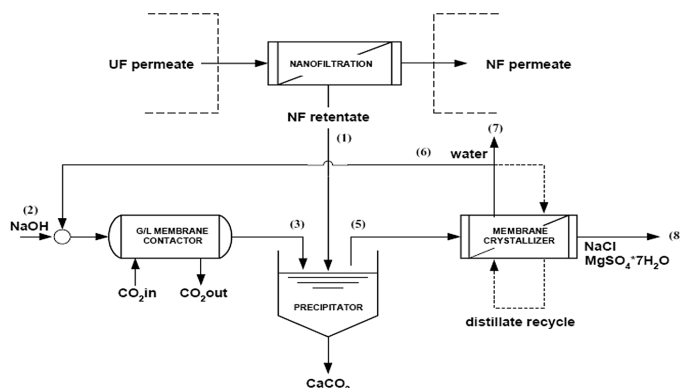


Figura 9.- diagrama simplificado de proceso de recuperación de carbonato de calcio, recuperado de (Drioli, Curcio, Criscuoli, & Di Profio, 2004)

Eliminó: Ilustración

La cristalización es un proceso físico en el cual un soluto escapa de una fase acuosa formando estructuras cristalinas sólidas que presentan una menor energía libre bajo determinadas condiciones. Este proceso depende principalmente de la temperatura y la concentración de las especies en solución y posibles sales a formar y tiene como fuerza impulsora la solubilidad de las especies en solución.

Si la diferencia de solubilidades entre posibles sales a precipitar es lo suficientemente alta, se favorecerá la formación de la sal más insoluble antes que cualquier otra, generando un producto de alta pureza. Este tipo de precipitación se conoce como precipitación fraccionada (Petrucci, 1985).

Debido a la naturaleza simple de esta operación, suele ser la piedra angular en procesos de minería no metálica, debido a que permite la recuperación y formación de sales de interés con un alto porcentaje de recuperación en relación a la alimentación. Sin embargo, si la formación de cristales es súbita y rápida, estos presentarán impurezas debido a la impregnación de los cristales, esto es, restos de la solución saturada atrapada al interior de la estructura cristalina. Este problema puede ser fácilmente solucionado al acoplar una centrífuga o secador para eliminar los restos acuosos en el producto.

El cristizador consiste en un tanque lleno de solución con un sistema de recirculación acoplado a un intercambiador de calor. En este equipo, los cristales deben mantenerse en suspensión mediante un flujo volumétrico de la solución.

La cristalización por membrana se utiliza actualmente en dos grandes ámbitos, la recuperación de recursos disueltos y para el tratamiento de aguas, estudios recientes muestran que se puede recuperar Bario y Estroncio a partir del rechazo de la osmosis inversa (Macedonio , y otros, 2013).

Por otro lado, el uso de la cristalización por membranas es altamente utilizada como pretratamiento para aguas residuales urbanas, debido a que, a partir de estos, se puede hacer precipitar Estruvita y sales de nitrato (Zhao , Xu, Shang, & Chen, 2013), las cuales, además de ser nutrientes de alto valor comercial, previene el ensuciamiento y malgaste de las tuberías del proceso ya que estas sales tienden a precipitar si la concentración de fosfatos es mayor a 100 [ppm] (Bonmati & Flotast, 2003).

En la [tabla número 2](#) se presenta una recopilación de procesos de cristalización por membranas, en la cual aparece tanto la solución de alimentación, la especie a recuperar, la configuración de las membranas y alguna conclusión relevante al caso de estudio planteado.

Comentado [DN16]: Tabla 2

Eliminó: adjunta,

Tabla 2.- Principales usos de la cristalización por membranas

Alimentación	Producto	Configuración	Conclusiones
Agua desde lagos salados. (Hickenbottom & Cath, 2014)	Minerales en general	DCMD	La DCMD fue efectiva para concentrar las aguas, sin embargo, el rendimiento fue comprometida debido al ensuciamiento de las membranas y la

			humidificación de los poros.
Agua de mar. (Quist-Jensen , Macedonia, & Drioli, 2016)	Epsomita	DCMD	La recuperación de agua fue mayor al 90%.
Salmuera de Osmosis Inversa. (Quist-Jensen , Macedonia, & Drioli, 2016)	Bario y estroncio	DCMD	Una recuperación del 54% y 64% de Bario y Estroncio en la forma de Barita y Celestita respectivamente.
Aguas Residuales. (Ali, Quist-Jensen, Macedonio , & Drioli, 2015)	Sales en general	DCMD	Se pueden recuperar 16.4 [kg] de NaCl por metro cubico de agua. El flujo de permeado aumentó un 340% cuando la temperatura de la alimentación subió desde 35 a 55 [°C].
Aguas Residuales que contienen diferentes concentraciones de Arsénico. (Criscuoli, Bafaro, & Drioli, 2013)	Arsénico	VMD	Se removió un 100% del arsénico, se demostró que la recuperación no depende de la concentración inicial del metal.
Solución de etilenglicol del 20 al 60%. (Mohammadi & Akbarabadi, 2005)	Etilenglicol	DCMD	Aumentar el flujo de alimentación más allá de 0.67 [L/min] no tiene efecto en el flujo de permeado.
Efluentes de la regeneración de resinas de intercambio iónico. (Gryta, 2007)	Óxidos de hierro	MD	Se detectó un alto grado de ensuciamiento en la membrana debido a que los óxidos se depositaban en esta.

<p>Aguas residuales. (El-Bourawi, y otros, 2007)</p>	<p>Amoniaco</p>	<p>VMD</p>	<p>Se logró una remoción del 90% del amoniaco, los principales factores a considerar fueron la temperatura, la presión de vacío, la concentración inicial y el pH.</p>
<p>Agua pura y ácido húmico. (Srisurichan, Jiraratananon, & Fane, Humic acid fouling in the membrane distillation process, 2005)</p>	<p>Ácido húmico</p>	<p>DCMD</p>	<p>La presencia de iones Ca^{+2} afectó el flujo de permeado ya que formaba un complejo con los ácidos, resultando en coágulos en un lado de la membrana. Al tratar la membrana con una solución 0.1 [M] de NaOH, se recuperó el 100% de permeado.</p>
<p>Jugo de Naranja. (Alves & Coelho, 2006)</p>	<p>Agua</p>	<p>DCMD</p>	<p>Se recuperó entre 30×10^3 y 108×10^3 [kg/m²h] de permeado con una temperatura de entrada entre 25 y 45 [°C]</p>

Dio formato: Inglés (americano)

Código de campo cambiado

Dio formato: Inglés (americano)

Marco Teórico

El proceso de destilación por membrana es un acople de dos fenómenos de transporte, un cambio de fase debido a la ebullición y un fenómeno difusivo, regidos por la misma fuerza impulsora, en este caso, el gradiente térmico (Ver figura 10). Toda la modelación se basó en el trabajo previo realizado en el proyecto Fondef ID2010103 (Días & Zamora, 2022); el cual fue modificado para evitar el uso de bases de datos termodinámicas.

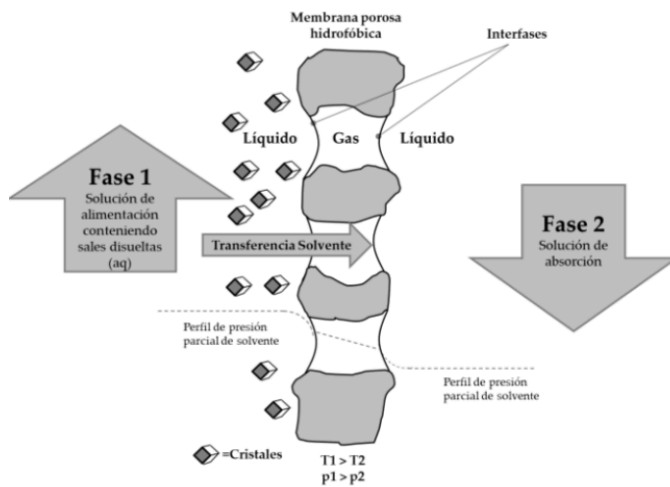


Figura 10.- Fenómenos de transporte asociados a la cristalización por membrana, recuperado de (Días & Zamora, 2022)

Destilación

La ebullición es un proceso térmico, en el cual, un líquido cambia de fase debido a la igualación de la presión de saturación con la presión externa. Para entender la presión de saturación, se debe entender el sistema líquido puro como un equilibrio termodinámico, en este caso, un equilibrio del líquido con su vapor en estado gaseoso, por lo que, al ser un equilibrio químico, se puede plantear una constante de equilibrio a partir de las actividades de las especies en el medio, según la relación (Chang, 2002):

$$A_{(l)} \leftrightarrow A_{(g)}; \quad k_q = \frac{a(A_{(g)})}{a(A_{(l)})}$$

Dónde k_q es la constante de equilibrio y "a" la actividad de la especie. La actividad se define como la concentración efectiva de este en un medio, esto considera no solo la distribución espacial de los solutos sino también las interacciones intermoleculares entre ellos. Este parámetro depende, entre otras cosas, de la concentración y tipo de especies disueltas, de la naturaleza del solvente, de la presión de operación y la temperatura del medio, por lo que generalmente se prefiere un aproximación que depende de las condiciones de operación antes que un cálculo teórico exacto.

Si bien la constante de equilibrio está determinada directamente por los coeficientes de actividad de las especies, al tomar ciertas consideraciones se puede evitar el cálculo de estos. La

Comentado [DN17]: Creo que es necesario indicar que el modelo del proceso se basa en un trabajo previo (citarlo)

Comentado [DN18]: Para la descripción de un modelo, es necesario presentar un diagrama para hacer referencia a cada una de las partes que se está modelando. Hacerlo!

Con formato: Conservar con el siguiente

Con formato: Descripción, Centrado

Eliminó: (Reveco & Ollino, 2010):

Comentado [DN20]: 1) Son Variables, no parámetros (parámetros son elementos invariantes como la constante universal de los gases). Cambiar esto en todo el documento. 2) Evitar ambigüedades tales como "esta variable", es mucho mejor redactarlo así. "La actividad se define como" aunque suene redundante, no lo es.

Eliminó: Est

Eliminó: e parámetro



actividad de un líquido puro siempre se iguala a 1, mientras que la actividad de un gas a bajas presiones se aproxima a la presión parcial de este gas. Si se supone que cualquier gas incondensable no difunde en el líquido, la constante de equilibrio queda determinada solo por la presión parcial del vapor, la cual se denomina presión de saturación o presión de vapor.

La constante de equilibrio de una reacción depende principalmente de la temperatura con la cual se está trabajando, por lo que la presión de saturación de un gas también dependerá de esta. Gracias a experimentos con sistemas líquido-vapor, se determinó una fórmula semiempírica para determinar la presión de vapor, la cual se conoce como la ecuación de Antoine, la cual relaciona estas variables según la expresión (1.1) (Chang, 2002):

$$p^{\circ}(T) = 10^{A_i - \frac{B_i}{C_i - T}} \quad (1.1)$$

Dónde A, B y C son parámetros experimentales que depende exclusivamente de la especie con la que se trabaja. Si bien esta expresión es útil para los compuestos puros, cuando se trabajan con mezclas esta presión tiende a desviarse de la idealidad, por lo cual se debe ajustar considerando un parámetro adicional, el cual se conoce como coeficiente de actividad, el cual se calcula mediante un balance de energía libre de Gibbs. Para mezclas electrolíticas, se prefiere la ecuación de Pitzer, la cual determina la energía libre de Gibbs a partir de las molalidades de las especies iónicas disueltas según (Pitzer, 1973) tal como se muestra en la ecuación (1.2):

$$\frac{c^E}{w_w RT} = -A_{\phi}(Ib^{-1}) \ln(1 + bI^{1/2}) + 2 \sum_c \sum_a m_c m_a [B_{ca} + (\sum_c m_c z_c) C_{ca}] + 2 \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} [\phi_{cc'} + \sum_a m_a \Psi_{cc'a}] + 2 \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} [2\phi_{aa'} + \sum_c m_c \Psi_{caa'}] \quad (1.2)$$

A partir de esta ecuación, el coeficiente de actividad puede ser determinado con la derivada de este con respecto a la molalidad. Sin embargo, debido a la alta complejidad computacional de la expresión, se utilizará un modelo de actividad tipo Margules determinado empíricamente para el rango de trabajo de la mezcla problema (cloruro de sodio en agua) (Sarti & Gostoli, 1986).

Transferencia de materia.

Para modelar la transferencia de materia de las moléculas de vapor por la membrana, se utiliza un coeficiente de destilación, el cual depende del mecanismo de difusión que esté ocurriendo en el sistema.

Para el caso de estudio de una membrana de contacto directo, el dominio puede ser dividido en tres regiones, representadas por resistencias térmicas en la figura 11.

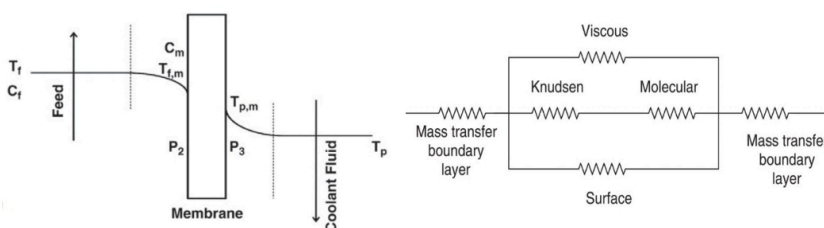


Figura 11. Diagrama fenomenológico y de resistencias a transferencia de masa, recuperado de (Alkhudhiri, Darwish, & Hilal, 2012)

La difusión es un fenómeno físico en el cual una partícula se mueve desde un lugar a otro debido a un gradiente de potencial químico, el cual, en este caso, es producido por un gradiente térmico.

Comentado [DN21]: Molalidades! Está mal redactado!

Eliminó: d

Comentado [DN22]: "... tal como se muestra en la ecuación (1.2)" Nombrar la ecuación por su número, y evitar ambigüedades tales como "en la siguiente expresión" o "según:..."

Comentado [DN23]: Qué mezcla? El sistema en estudio de NaCl y agua? No queda claro, ya que no se define esta particularidad en tu introducción.

Eliminó: Ilustración

Eliminó: 10

El recorrido de la partícula es un movimiento Browniano, lo cual es aleatorio pero restringido debido a la existencia de otras partículas en el medio fluido (Bird, 2002). Para el sistema estudiado, existen tres resistencias a la transferencia de materia en el sistema planteado, una resistencia asociada a la capa límite de materia en las zonas fluidas y las resistencias asociadas a la difusión en la membrana. Al analizar el mecanismo de difusión del sistema, se encuentran tres tipos de difusión predominante, las cuales son:

- A. Difusión de Knudsen: en este tipo de difusión, las moléculas de vapor tienden a ordenarse, por lo que las colisiones tienden a ser principalmente con las paredes de las membranas mientras se desprecian las colisiones entre partículas. Ocurre cuando el tamaño del poro (l_p) es menor que el camino libre recorrido promedio (λ) de las partículas (Ver figura 12).

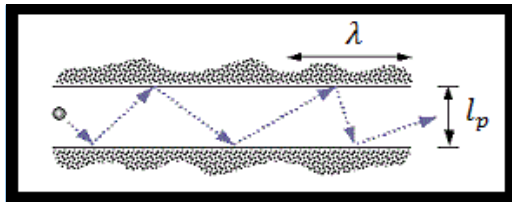


Figura 12.- Diagrama ilustrativo de la difusión de Knudsen, recuperado de (Dongari, Sharma IITK, & Durst, 2009)

- B. Difusión molecular: En este tipo de difusión, las colisiones ocurren tanto entre partículas como entre partículas y paredes con igual probabilidad, por lo que no se pueden despreciar el aporte de estos en el coeficiente. Ocurre principalmente cuando el camino libre recorrido (λ) es menor que el tamaño del poro (l_p). (Ver figura 13)

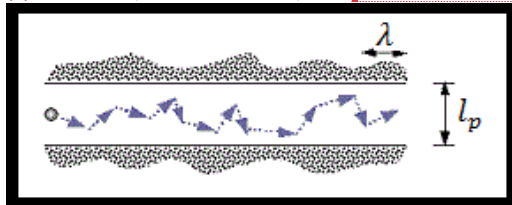


Figura 13.- Diagrama ilustrativo de la difusión molecular, recuperado de (Dongari, Sharma IITK, & Durst, 2009)

- C. Flujo de transición: Estado intermedio entre una difusión de Knudsen y una difusión molecular, es caracterizado por choques tanto entre las paredes y las moléculas sin observar una predominancia entre un mecanismo u otro.

Para determinar el tipo de difusión, se utiliza el número de Knudsen, el cual es la relación entre el camino libre de colisión (η_k), el cual es, como su nombre lo indica, cuanta distancia puede recorrer una molécula de vapor sin que ocurra una colisión, con el diámetro de las membranas a utilizar, según la ecuación (1.3):

Dio formato: Subíndice

Comentado [DN24]: Qué es "lambda" y "lp" no se definen en la nomenclatura, ni en el documento.

Eliminó: Ilustración

Eliminó: 11

Dio formato: Subíndice

Eliminó: Ilustración

Eliminó: 12

Eliminó: o u

Eliminó: expresión



$$Kn = \frac{\eta k}{d_p} = \frac{k_b T_{avg}}{\sqrt{2 P_{avg}} \pi \sigma^2} \quad (1.3)$$

Dónde k_b es la constante de Boltzmann y σ es el diámetro de las moléculas. A partir del valor de este número, se puede discernir el tipo de difusión y la constante de destilación de la membrana según la [ecuación \(1.4\)](#) (Khayet, Velazquez, & Mengual, Modelling mass transport through a porous partition: effect of pore size distribution, 2004):

Eliminó: expresión

$$B_m = B_m(Kn, PD_{wa}) = \begin{cases} \left(\frac{2r_p \epsilon}{3\tau \delta} \left(\frac{8PM(H_2O) \cdot 10^{-3}}{\pi RT_{avg}} \right)^{0.5} \right)^{-1} ; & Kn > 1 \\ \left(\left(\frac{2r_p \epsilon}{3\tau \delta} \left(\frac{8PM(H_2O) \cdot 10^{-3}}{\pi RT_{avg}} \right)^{0.5} \right)^{-1} + \left(\frac{\epsilon PD_{wa} PM(H_2O) \cdot 10^{-3}}{\tau \delta RT_{avg} P_{air}} \right)^{-1} \right)^{-1} ; & 0.1 < Kn < 1 \\ \frac{\epsilon PD_{wa} PM(H_2O) \cdot 10^{-3}}{\tau \delta RT_{avg} P_{air}} ; & Kn < 0.1 \end{cases} \quad (1.4)$$

Transferencia de calor

Si bien la destilación es un proceso difusivo de transferencia de materia, este está limitado por la transferencia de energía del sistema. Al analizar el dominio, se observa que existen dos mecanismos principales de transferencia de calor en la superficie de la membrana, estos corresponden a la conducción y los cambios de estado, mientras que en la superficie externa, hay un mecanismo convectivo.

Comentado [DN26]: limitado

Eliminó: a

Para el caso de estudio de una membrana de contacto directo, el dominio puede ser dividido en tres regiones, representadas por resistencias térmicas [en la figura 14](#).

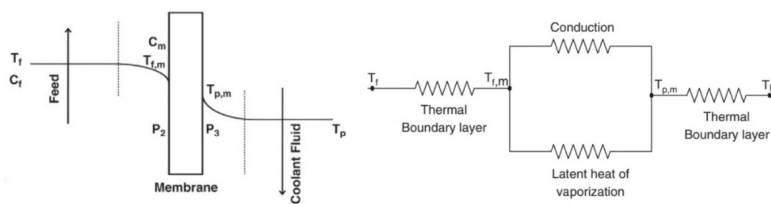


Figura 14. Diagrama fenomenológico y de resistencia a la transferencia de energía, recuperado de (Alkudhiri, Darwish, & Hilal, 2012)

Eliminó: Ilustración

Eliminó: 13

Eliminó: ¶
¶

Tanto la región que representa la cara asociada a la alimentación como la del permeado presentan una transferencia convectiva de calor, determinada por la resistencia térmica de la capa límite del fluido. El flujo de calor se modela según la ley de Newton ([ecuación \(1.5\)](#)):

$$Q = h(T_i - T_{i,m}), \quad (1.5)$$

Siendo “ h ” el coeficiente de transferencia de calor por convección. La transferencia térmica a través de la membrana es descrita por dos fenómenos acoplados, la conducción térmica y un calor latente asociado a un cambio de fase en el fluido. El calor por conducción se modela según la ley de Fourier de transferencia de calor, la cual dicta que el flujo es proporcional al gradiente de las temperaturas, según [la ecuación \(1.6\)](#):

Eliminó: S

$$Q_c = -k \nabla T, \quad (1.6)$$

Dónde “ k ” corresponde a la conductividad térmica del medio. Al modelar la membrana como un sólido homogéneo, el gradiente de temperaturas se aproxima a la diferencia entre las



temperaturas de las caras dividido por el grosor de la membrana, transformando la expresión en [la ecuación \(1.7\)](#):

$$Q_c = \frac{k}{\delta} (T_{f,m} - T_{p,m}), \quad (1.7)$$

Por otro lado, el calor sensible es directamente proporcional al flujo de agua evaporada, J_w , por lo que este puede ser modelado [según la ecuación \(1.8\)](#),

$$Q_L = J_w \cdot \Delta H^{lv}, \quad (1.8)$$

Dónde ΔH^{lv} corresponde a la entalpía de vaporización [de la especie a destilar](#). Cabe destacar que estos balances son superficiales, dejando el balance independiente del dominio a trabajar. A partir de estas definiciones, calor total a través de la membrana como la suma de estos. Al aplicar la ley de conservación de la energía en estado estacionario, los calores en la membrana deben ser los mismos, por lo que se pueden plantear las ecuaciones de igualdad [\(1.9\) y \(1.10\)](#), (Imdadm & Matsuura, 2005):

$$Q = Q_f = Q_m = Q_p, \quad (1.9)$$

$$Q = h_f(T_f - T_{f,m}) = \frac{k_m}{\delta} (T_{f,m} - T_{p,m}) + J_w \Delta H^{lv} = h_p(T_{p,m} - T_p), \quad (1.10)$$

Dónde el subíndice “f” hace referencia a las fibras, “m” a la membrana y “p” al permeado del sistema, al poner dos subíndices en la misma variable indica que se encuentra en la interfase entre ambos dominios. Simplificando todo mediante un coeficiente global de transferencia de calor “U”, la expresión del calor transferido esta dado por [la expresión \(1.11\)](#),

$$Q = U(T_f - T_p), \quad (1.11)$$

Fenómenos interfaciales

Las condiciones de operación, junto con la geometría y materiales de construcción de los equipos, cambian radicalmente el cómo ocurren los fenómenos de transferencia de materia y energía. Para poder modelar correctamente estos fenómenos, se utilizaron números adimensionales los cuales permitan cuantificar las resistencias asociadas a las capas límites en cada caso dejando a los problemas independiente de la geometría.

Un número o grupo a dimensional es una relación entre las fuerzas impulsoras y de resistencia asociados a los fenómenos de transferencia en un proceso. Estos son útiles al momento de describir el proceso y escalarlo ya que abstraen las ecuaciones, desembocando en un problema netamente matemático que puede ser interpretado en el medio físico. Para el caso de estudio, los grupos a dimensionales relevantes son descritos en la [tabla número 3](#).

Tabla 3.- Grupos adimensionales relevantes para el proceso

Grupo adimensional	Descripción	Formulación
Número de Reynolds (Re)	Relaciona Fuerzas inerciales de un fluido con las fuerzas viscosas	$Re = \frac{\rho v L_c}{\mu}$
Número de Prandtl (Pr)	Relaciona la difusión térmica con la difusión de momento en un fluido	$Pr = \frac{\mu c_p}{k}$
Número de Schmidt (Sc)	Relaciona las fuerzas viscosas en un fluido con la difusión de masa en el mismo	$Sc = \frac{\mu_i}{\rho_i D_{AB}}$

Eliminó: s como

Comentado [DN27]: Cuál especie??? No queda claro esto. Revisar redacción!

Eliminó: según

Eliminó: r

Eliminó: siguiente

Número de Knudsen (Kn)	Relaciona el camino libre de colisiones de una partícula con el largo característico de una membrana	$Kn = \frac{k_b T_{avg}}{\sqrt{2} P_{avg} \pi \sigma^2}$
Número de Nusselt (Nu)	Relaciona el flujo de calor convectivo en la superficie de un fluido con el flujo conductivo dentro del mismo.	$Nu = \frac{hl}{k}$
Número de Sherwood (Sh)	Relaciona la transferencia de masa por convección y difusión en una interfase	$Sh = \frac{k_m L_c}{D_{AB}}$

Si bien se pueden definir otros grupos adimensionales, estos son derivados a partir de estos seis principales, lo cual es demostrado según el teorema Π de Vaschy-Buckingham (Anexo E). Por lo que es impertinente nombrar el resto de los grupos.

Dependiendo de las condiciones y la geometría del sistema, se pueden determinar estos grupos a partir de correlaciones pertinentes. Con esto, se determinó el coeficiente de transferencia de calor se determinó a partir de la correlación específica de Nusselt para el proceso de destilación por membrana en flujo laminar (Con un $Re < 2100$) (ecuación (1.12)) (Srisurichan, Jiratananon, & Fane, Mass Transfer Mechanisms and transport resistance in direct contact membrane distillation process, 2006).

$$Nu = 3.36 + \frac{0.036 \cdot Re \cdot Pr \left(\frac{L_c}{L}\right)}{\left(1 + 0.0011 \cdot Re \cdot Pr \left(\frac{L_c}{L}\right)\right)^{0.8}}, \quad (1.12)$$

Por otro lado, para determinar el coeficiente de transferencia de materia se utilizaron dos correlaciones diferentes par el número de Sherwood, dependiendo del dominio a trabajar. Para la transferencia desde el medio fluido hacia la membrana, se utilizó la correlación para flujo laminar (ecuación (1.13)) (Yun, Ma, Zhang, Fane, & Li, 2006), mientras que en las fibras, se utilizó una correlación de lecho poroso que considera un factor de empaquetamiento (ecuación (1.14)) (Kurokawa, Kuroda, Takahashi, & Ebara, 1990)

$$Sh = 1.86 \cdot \left(Re \cdot Sc \cdot \frac{L_c}{L}\right)^{1/3}, \quad (1.13)$$

$$Sh = (0.53 - 0.58\phi)(Re^{0.53})Sc^{0.33}, \quad (1.14)$$

Polarización

Al mover el solvente de un líquido a otro en una membrana, se empiezan a concentrar localmente las especies iónicas, lo cual propicia el fenómeno de polarización en la misma. Esto es la acumulación y transferencia de las especies iónicas a través de la membrana mediante un proceso difusivo (Khayet, Matsuura, Mengual, & Qtaishat, 2006). Este flujo puede ser explicado por el gradiente de concentraciones presente en ambas caras de la membrana, lo cual genera una diferencia de potencia químico y un posterior flujo molecular de las especies. Estos flujos pueden ser modelados mediante la ley de Fick de difusión, la cual determina que el flujo es proporcional al gradiente de las concentraciones, según la ecuación (1.15),

$$J_i = -D_{ab} \nabla C_i, \quad (1.15)$$

A partir de esta ley, se puede hacer un balance diferencial de materia en una fibra y encontrar la relación entre el flujo de agua y el flujo de iones según las ecuaciones (1.16); (1.17) y (1.18):

Eliminó: expresión



$$\frac{J_r w_{f,i}}{\rho_f} = D_{f,i} \frac{dw_{f,i}}{dr}, \quad (1.16)$$

$$\frac{J_r w_{p,i}}{\rho_p} = D_{p,i} \frac{dw_{p,i}}{dr}, \quad (1.17)$$

$$J_w \cdot A_m = J_r \cdot A_r, \quad (1.18)$$

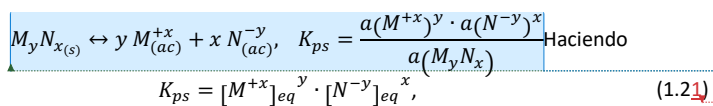
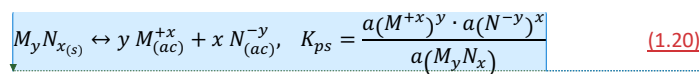
Dónde “ J_r ” es el flujo superficial de iones, “ A_m ” es el área de transferencia de agua y “ A_r ” la superficie de transferencia de iones. Debido a la complejidad de implementar estos balances en un sistema dinámico, se determinaron experimentalmente porcentajes de permeados, por lo que estos flujos se determinarán según [la ecuación \(1.19\)](#):

$$Fr_i = F_{in} \cdot \%r, \quad (1.19)$$

Cristalización

Para modelar el fenómeno de cristalización adecuadamente, se acoplarán dos fenómenos para determinar el inicio de la formación de cristales y el crecimiento de los [cristales formados](#). Para determinar el inicio de [la cristalización de la sal más insoluble](#), se calculará el punto equivalente de saturación de la mezcla. Esto ocurre cuando la concentración de los solutos es mayor a la solubilidad máxima a la temperatura de operación, esta concentración está definida por la constante de equilibrio de producto de solubilidades, K_{ps} .

Al igual que con la presión de saturación, la precipitación de una sal se puede considerar como un equilibrio químico, solo que, a diferencia de esta última, la especie está en equilibrio con los iones que la conforman, según la expresión [\(1.20\)](#).



Este al ser intrínsecamente una constante de equilibrio, tiene una dependencia directa con la temperatura, la cual tiene una dependencia con la temperatura tipo Arrhenius, según la expresión [\(1.22\)](#).

$$K_{ps}(T) = K_{ps_0} \exp\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right), \quad (1.22)$$

Dónde “ $K_{ps,0}$ ” es la constante a [25\[°C\] \(298 \[K\]\)](#). Para determinar el grado de saturación de una solución acuosa, se utiliza el producto iónico ([IAP](#)), el cual se define como la productoria de las concentraciones de los iones disueltos elevados al coeficiente estequiométrico de la disolución (γ), según la expresión [\(1.23\)](#):

$$IAP = \prod_{i=1}^n [x]^{\gamma_i}, \quad (1.23)$$

Como el [IAP](#) considera las concentraciones en cualquier momento del proceso, este tendrá distintos valores a lo largo del avance de la reacción. Al comparar el valor del producto con el K_{ps} , se puede determinar el estado de la solución, la cual puede ser.

1. Solución instaurada: El producto iónico es menor que el K_{ps} , por lo que no hay formación de cristales.

Comentado [DN28]: Ojo que tu no simulaste esta parte, en tus resultados, así que es mejor que lo indiques, ya sea en esta parte o en el desarrollo del modelo aplicado del siguiente capítulo

Comentado [DN29]: Cristales formados

Eliminó: r

Comentado [DN30]: Qué precipitación?

Eliminó: precipit

Comentado [DN31]: Agrrgarla como ecuación (1.20), para poder referenciarla en el documento

Movió (inserción)[4]

Tabla con formato

Comentado [DN32]: Agrrgarla como ecuación (1.20), para poder referenciarla en el documento

Movió hacia arriba[4]: $M_y N_{x(s)} \leftrightarrow y M_{(ac)}^{+x} + x N_{(ac)}^{-y}, \quad K_{ps} = \frac{a(M^{+x})^y \cdot a(N^{-y})^x}{a(M_y N_x)}$

Eliminó: 0

Comentado [DN33]: ojo que sería $1/298 + 1/T$

Eliminó: 1

Comentado [DN34]: Ojo: 298K

Comentado [DN35]: (IAP),

Eliminó: 2

Comentado [DN36]: Mejor: "como el IAP considera..."

Eliminó: parámetro

- Solución saturada: El producto iónico es igual al K_{ps} . Con esto, se logra el equilibrio químico, no obstante, no hay presencia de cristales en el sistema.
- Solución sobre saturada: El producto iónico es mayor al K_{ps} , por lo que existe la formación de cristales. Se busca llegar a este punto para la operación.

Cuando la solución está sobresaturada, se forman pequeños cristales en el medio, los cuales son inestables en su concepción y vuelven a disolverse, lo que genera una mayor saturación y la formación de cristales de mayor tamaño en el tiempo. Este fenómeno es conocido como la maduración de Ostwald (Ostwald ripening) y es la razón por la cual se debe sobresaturar una solución para que los cristales puedan precipitar.

En términos cuantitativos, la cinética de la reacción se define como la variación en la concentración de las especies químicas en el tiempo, la cual se rige por la ley universal de velocidades según [la expresión \(1.24\)](#) (Reveco & Ollino, 2010):

$$r = -\frac{1}{\gamma} \frac{d[x]}{dt} = k[x]^n [y]^m, \quad (1.24)$$

Comentado [DN37]: qué es gamma en el denominador???

Eliminó: 3

Donde k es la constante cinética de la reacción, la cual es dependiente de la temperatura, m y n son denominados órdenes de reacción, los cuales cuantifican la probabilidad de colisiones entre partículas y " γ " el [coeficiente estequiométrico de la especie x](#). La ley de velocidades contempla, como modelo, que las reacciones dependerán solo de las concentraciones de los reactivos, obviando las posibles colisiones con otras especies o productos.

No obstante, la cristalización depende de la cantidad de puntos de nucleación n que existan en el medio (puntos en el espacio donde se empiecen a formar los cristales). Estos puntos dependen de la cantidad de partículas con tamaño 0 (parámetro hipotético relacionado al fenómeno de Ostwald) que participen en el medio, lo cual en si tiene una dependencia con la razón de crecimiento de los cristales (Jackson, 1984). Con todo lo anterior, si se considera un volumen molar constante de los cristales, se determina que la cinética de cristalización no depende de la concentración de los reactivos de manera directa, lo que se entiende como una reacción de orden 0 que sigue la ley universal de velocidades según [la expresión \(1.25\)](#).

$$r = k_i, \quad (1.25)$$

Eliminó: 4

Incrustación

Debido al montaje experimental y al diseño de los mismo experimentos, la formación de cristales ocurre en la superficie de la membrana, lo cual genera una capa de cristales en la membrana agregando una resistencia adicional a la transferencia de materia y energía. Para modelar esta capa y la resistencia de esta, se hace un balance diferencial en la superficie de esta y se despejan las variables en la superficie. La ecuación que modela esto corresponde a las expresiones [\(1.26\)](#) y [\(1.27\)](#).

Comentado [DN38]: Es un poco confuso hablar de diseño experimental, y de montaje, si tu tesis no trata de esto. Menciona en la introducción que los resultados se contrastarán con condiciones experimentales obtenidas previamente.

$$\frac{w_{mf,i}}{w_i} = \frac{r_f}{r_f - \delta_{mf}} \exp\left(\frac{J_w A_m}{\rho_f k_f N_f 2\pi L}\right), \quad (1.26)$$

Eliminó: 5

$$\frac{w_i}{w_{mp,i}} = \frac{r_p + \delta_{mp}}{r_p} \exp\left(\frac{J_w A_m}{\rho_p k_p N_f 2\pi L}\right), \quad (1.27)$$

Eliminó: 6

Mientras que, para la resistencia térmica asociada a la incrustación, se hace variar la conductividad térmica a razón de la formación de cristales según [la expresión \(1.28\)](#):



$$k_s = \left(\frac{1}{k_m r_f} + \frac{1}{k_i \delta_{Ti}} \right)^{-1}, \quad (1.28)$$

Eliminado: 7

Dónde k_i corresponde a la conductividad de la sal pura y δ_{Ti} al espesor de la capa de cristales formada, este se modela según la formación de los precipitados suponiendo que estos solo pueden formarse a un lado del sistema y no en ambas caras.

Balances de materia

Para desarrollar el modelo dinámico del sistema, se plantearán balances de materia sobre los equipos, los cuales son una aplicación directa de la ley de conservación de la materia, la cual dice que esta no se crea ni se destruye, solo cambia. A partir de esta definición, un balance macroscópico puede ser determinado según la [expresión general de la ecuación \(1.29\)](#)

$$Acc = in - out \pm R_x \pm T, \quad (1.29)$$

Comentario [DN39]: "...expresión general de la ecuación (1.28)"

Eliminado: 8

El término "Acc" corresponde a la acumulación, la cual se define como la variación de la materia al interior de la frontera de balance, el término de ingreso y salida ("in" y "out") corresponden a los flujos de materia que entran y salen del equipo, el término " R_x " corresponden a las reacciones que ocurren al interior del volumen si es que hay y el término "T" corresponde a los flujos de materia que se transportan de manera microscópica, para el caso de estudio, términos difusivos.

En el caso específico de un balance general de materia en la membrana, este puede ser expresado según la ecuación [\(1.30\)](#):

$$\frac{dm}{dt} = F_{in} - F_{out} \pm r \cdot V \pm J_w \cdot A \pm \sum_i Fr_i, \quad (1.30)$$

Eliminado: 29

Además, se puede hacer un balance por componente en el sistema, considerando una fracción másica para cada uno de los componentes [según la ecuación \(1.31\)](#):

$$\frac{d(m \cdot w_i)}{dt} = F_{in} \cdot w_i^{in} - F_{out} \cdot w_i \pm r \cdot V \pm Fr_i, \quad (1.31)$$

Eliminado: 0

[Estas ecuaciones serán utilizadas para calcular los grados de libertad del sistema a estudiar en el siguiente capítulo.](#)

Integración numérica

Al plantear los balances de materia, encontramos que existen ecuaciones que relacionan las derivadas de las funciones con estas mismas (ecuaciones diferenciales) y ecuaciones que relacionan variables con otras (ecuaciones algebraicas). Estos sistemas son denominados sistemas DAE (differential and algebraic equation system), lo cual representa un problema ya que estos muy pocas veces tienen una solución analítica exacta y los métodos clásicos de integración numérica basados en sumas de Riemann, ya sea Euler o algún otro Runge-Kutta, son poco eficientes debido a que presentan ciclos iterativos de cálculo para resolver los sistemas algebraicos acoplados, lo que aumenta el número de operaciones básicas y complejidad del método, por lo que se descartará el uso de estos a favor de un [método de resolución simultánea, basado en discretización mediante colocación ortogonal](#).

Eliminado: Para el sistema experimental con n iones que forman m sales, existen un total de $7n+4m+16$ variables, las cuales corresponden a los $n+m$ componentes en cada equipo, n reacciones de desaparición iónica y m reacciones de formación, n flujos de rechazo, 2 flujo de entrada, 2 de salida, el flujo de transferencia y el calor transferido, mientras que se tienen $6n+4m+12$ ecuaciones, las cuales corresponden a las ecuaciones de balance, el flujo de transferencia el calor transferido en el sistema, los flujos de rechazos y los flujos de polarización, lo que deja en total 4 grados de libertad totales en el sistema experimental. ¶

Comentario [DN41]: de resolución simultánea, basado en discretización mediante colocación ortogonal

Eliminado: integración por colocación.

Los métodos de integración numéricas clásicos se basan en el concepto de suma de Riemann, la cual responde a determinar el área debajo de una curva continua en un intervalo acotado. Sea $f(x)$ una función continua en el intervalo $[a,b]$; el área de esta se puede determinar según:



$$A = \sum_{i=1}^n f(x_i) \cdot \Delta x$$

Se sabe además que, por el teorema de Riemann, el valor de esta suma será cada vez más cercana al valor exacto de la integral si el valor de n es cada vez mayor, siendo que estos son iguales en el infinito.

El método de integración de Euler resuelve numéricamente una ecuación diferencial a partir de un valor inicial. Sea un problema de valor inicial.

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y) ; y(x_0) = y_0$$

Se puede determinar el siguiente valor de la función a partir de un proceso iterativo, según la expresión recursiva:

$$y_{n+1} = y_n + f(x_n, y_n) \cdot h$$

Dónde h corresponde a un salto o paso en la variable independiente. Por otra parte, los métodos de Runge-Kutta corresponden a un conjunto de métodos genéricos e iterativos para resolver ecuaciones diferenciales a partir de un valor inicial. Sea una ecuación diferencial ordinaria:

$$y'(t) = f(t, y(t))$$

Con $f: \Omega \subset \mathbb{R} \times \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ y Ω un conjunto abierto junto con la condición inicial $(t_0, y_0) \in \Omega$, el método RK de orden s queda determinado según:

$$y_{n+1} = y_n + h \sum_{i=1}^s b_i k_i$$

Dónde k_i son los términos de aproximación intermedios de f evaluados de manera local según.

$$k_i = f \left(t_n + h \cdot c_i, y_n + h \sum_{j=1}^s a_{ij} k_j \right); i = 1, 2, \dots, s$$

Dónde a_{ij} , b_i y c_i son los coeficientes de la cuadratura de la función, dependiendo netamente del orden del método. Cabe resaltar que, si se hace $s=1$, el método queda equivalente al método de Euler, por lo que este también es conocido como RK1.

Por otra parte, los métodos de colocación transforman la parte diferencial del sistema DAE en un sistema de ecuaciones algebraicas. Estos métodos asumen una dependencia conocida de las variables de estado y algebraicas, con respecto a la variable independiente. Las funciones propuestas contienen parámetros desconocidos. La simulación del sistema consiste en identificar el valor de estos parámetros con el fin de cumplir las condiciones de igualdad y continuidad del modelo planteado. Para esto, se evalúa la función en puntos de interés, también llamados puntos de colocación, que permiten el cómputo de los parámetros faltantes.

Para un sistema DAE cualquiera, se puede escribir las ecuaciones según la notación de la expresión (1.32):

$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= f(x, y, \tau, p) \\ 0 &= g(x, y, \tau, p) \end{aligned}$	(1.32)
---	--------

Comentado [DN42]: Los métodos asumen una dependencia (funcional), conocida de las variables de estado y algebraicas, con respecto a la variable independiente. El funcional propuesto contiene parámetros desconocidos. La simulación del sistema, consiste en identificar el valor de los parámetros con el objetivo de cumplir con las relaciones de igualdad del modelo planteado, usando el funcional propuesto.

Eliminó: Para esto, se evalúa la ecuación en puntos de interés, también llamados puntos de colocación.

Movió (inserción)[1]

Eliminó: 1

Tabla con formato



Dónde corresponde al vector de funciones con derivadas explícitas, f es una función vectorial compuesta de las expresiones relacionadas con las expresiones de las derivadas, y las variables algebraicas del sistema, t la variable independiente y p los parámetros constantes del mismo. Para comenzar el método, se debe asumir la forma de la solución. Para esto, se aproximará esta solución de x mediante x definida a partir de polinomios interpolantes de Lagrange según la ecuación (1.33).

$$x(\tau) \approx \tilde{x}(\tau) = x_0 + \sum_{k=1}^{N+1} x_k \cdot l_k(\tau) \quad (1.33)$$

Dónde x_0 corresponde a las condiciones iniciales del sistema, mientras que x_k es el valor de la función en el punto de colocación $\tau_k, k = 1, \dots, N + 1$. Estos puntos son determinados a partir de las raíces de los polinomios de Jacobi de grado N , para asegurar ortogonalidad, estos valores están determinados para una variable independiente cuyo dominio esté en el intervalo $[0,1]$. En ecuación (1.32), l_k corresponde al polinomio de interpolación asociado al punto de colocación k -ésimo, los cuales están definidos según la expresión.

$$l_k(\tau_r) := \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^{N+1} \frac{\tau - \tau_r}{\tau_k - \tau_r}, \quad k = 1, \dots, N + 1$$

Estos tienen la propiedad de que son 0 si se evalúan en cualquier punto de colocación que sea distinto al número del polinomio, y 1 cuando son iguales, según la ecuación (1.34).

$$l_k(\tau_r) = \begin{cases} 0 & ; k \neq r \\ 1 & ; k = r \end{cases} \quad (1.34)$$

A partir de la definición de ecuación (1.33), se se puede describir la derivada de x respecto a τ , según la expresión de ecuación (1.35).

$$\frac{dx}{d\tau}(\tau) = \sum_{k=1}^{N+1} x_k \frac{dl_k(\tau)}{d\tau} \quad (1.35)$$

La evaluación de la expresión (1.35), en cada punto de colocación τ_j , se puede escribir como el producto punto entre la derivada evaluada en τ_j , y el vector de incógnitas $x := [x_1, x_2, \dots, x_{N+1}]^T$, con $x_{r_j} := x(\tau_{r_j}), r_j = 1, \dots, N + 1$, de acuerdo a la ecuación (1.36).

$$\frac{dx}{d\tau}(\tau_r) = \left[\frac{dl_1(\tau_r)}{d\tau}, \frac{dl_2(\tau_r)}{d\tau}, \dots, \frac{dl_{N+1}(\tau_r)}{d\tau} \right] [x_1, x_2, \dots, x_{N+1}]^T \quad (1.36)$$

Al evaluar la derivada en todos los puntos de colocación $(\tau_1, \dots, \tau_{N+1})$, se obtiene la expresión lineal definida mediante la relación matricial de ecuación (1.37).

Movió hacia arriba[1]: $\frac{dx}{d\tau} = f(x, y, \tau, p)$
 $0 = g(x, y, \tau, p)$

Eliminó: $\frac{dx}{d\tau} = f(x, y, \tau, p)$
 $0 = g(x, y, \tau, p)$

Eliminó: 2

Tabla con formato

Eliminó: $(\tau) = x_0 + \sum_{i=1}^{N+1} x_i \cdot l_i(\tau)$

Eliminó: x_i

Eliminó: i... Estos puntos son determinados a partir de las raíces de los polinomios de Jacobi de grado n ..., para asegurar ortogonalidad, estos valores están estipulado... [1]

Eliminó: $L_{...}k_i$ corresponde al polinomio interpolante ...e interpolación asociado al punto de colocación k -ésimo... [2]

Comentado [DN43]: Cambié el subíndice i por el k , ya que i lo definiste para especies, y genera confusión si se usa para otra cosa.

Eliminó: i

Eliminó: j

i ... [3]

Eliminó: $i \cdot r_j \dots N+1 \tau - \tau_j$... [4]

Eliminó: i

Eliminó: j

Eliminó: en ...ualquier punto de colocación que sea distinto al número del polinomio, ... [5]

Eliminó: 3

Eliminó: .

Eliminó: 3

Tabla con formato

Eliminó: 2

Eliminó: $\frac{dx}{d\tau}(\tau) = \sum_{i=1}^{N+1} x_i \frac{dl_i(\tau)}{d\tau}$... [6]

Eliminó: 4

Eliminó: :

Eliminó: 4

Eliminó: $\frac{dx}{d\tau}(\tau) = \sum_{i=1}^{N+1} x_i \frac{dl_i(\tau)}{d\tau}$

Eliminó: 4

Eliminó: Con esto... se puede escribir como el produc... [7]

Eliminó: $j \dots := x(\tau_{r_j}), r_j = 1, \dots, N + 1$, de acuerdo a... [8]

Eliminó: como un vector según la expresión:

Eliminó: 3...65 ... [9]

Eliminó: $\frac{dx}{d\tau}(\tau) = \left[\frac{dx}{d\tau}(\tau_1), \frac{dx}{d\tau}(\tau_2), \dots, \frac{dx}{d\tau}(\tau_{N+1}) \right]$... [10]

Eliminó: expresar esto mediante la expresión matricial

Eliminó: 6

Eliminó: :



$$\begin{bmatrix} \frac{dx}{d\tau}(\tau_1) \\ \frac{dx}{d\tau}(\tau_2) \\ \vdots \\ \frac{dx}{d\tau}(\tau_{N+1}) \end{bmatrix} = \underline{A} \mathbf{x}, \quad \mathbf{x} := \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{N+1} \end{bmatrix} \quad (1.37)$$

donde, \underline{A} corresponde a la matriz de derivadas, definida en ecuación (1.38).

$$\underline{A} := \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_{N+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{1,1} & \dots & a_{1,N+1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{N+1,1} & \dots & a_{N+1,N+1} \end{bmatrix}, \quad a_{r,k} := \frac{dl_k(\tau_r)}{d\tau} \quad (1.38)$$

En (1.38) las expresiones de las derivadas de los polinomios de interpolación ($a_{r,k}$) son conocidas, lo que implica que las incógnitas son los valores de $x_r, r = 1, \dots, N + 1$. Puesto que (1.33) se define como un aproximador universal, los valores de x_r se pueden despejar reemplazando la aproximación \mathbf{x} de ecuación (1.32) en el sistema original de ecuación (1.32), evaluado en cada valor de τ_r , lo que, por la propiedad de los polinomios de interpolación (ecuación (1.34)), permite obtener el sistema algebraico de ecuación (1.39).

$$\left. \begin{array}{l} \frac{d\mathbf{x}}{d\tau} = f(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \tau_j, p) \\ 0 = g(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \tau_j, p) \end{array} \right\} \Rightarrow \underline{A}_j \mathbf{x} = \begin{bmatrix} f(x_r, y_r, \tau_j, p) \\ 0 = g(x_r, y_r, \tau_j, p) \end{bmatrix}, \quad r = 1, \dots, N + 1 \quad (1.39)$$

Notar que en (1.39), las incógnitas son $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^{n_x \times N}, \mathbf{y} \in \mathbb{R}^{n_y \times N}$, dando un total de $N(n_x + n_y)$ variables, y, si se asume que el sistema de ecuación (1.32) tiene grados de libertad cero, entonces $f \in \mathbb{R}^{n_x}, g \in \mathbb{R}^{n_y}$, lo que implica que el sistema algebraico de (1.39) tiene $N(n_x + n_y)$ ecuaciones, por lo tanto grados de libertad cero. En ecuación (1.39) se ha supuesto para y una aproximación similar a la de (1.33), tal como lo muestra (1.40).

$$y(\tau) \approx \hat{y}(\tau) = y_0 + \sum_{k=1}^{N+1} y_k \cdot l_k(\tau) \quad (1.40)$$

Por lo tanto, si es posible resolver el sistema no lineal algebraico de la ecuación (1.39), se puede simular el problema DAE de (1.32), asumiendo un comportamiento de las variables de estado y algebraicas dado por ecuaciones (1.33) y (1.40), respectivamente.

- Eliminó: 6
- Eliminó: $\underline{A} \mathbf{x}$
Siendo
- Eliminó: 7
- Eliminó: según la expresión
- $dl_k(\tau_j)$... [11]
- Eliminó: 7
- Eliminó: $a_{i,j} = \begin{cases} \frac{1}{2} p_{N+1}^{(2)}(\tau_i); i = j \\ \frac{1}{\tau_i - \tau_j} p_{N+1}^{(1)}(\tau_i); i \neq j \end{cases}$
Donde l
- Eliminó: 7
- Eliminó: j
- Eliminó: os polinomios ...on conocidas, ...lo que implica que dejando como...as únicas ... [12]
- Eliminó: j..., rj ... [13]
- Eliminó: $x(\tau_i)$
- Eliminó: 2
- Eliminó: j
- Eliminó: ,
- Eliminó: 1
- Eliminó: 3..., permite obtener el sistema algebraico de ecuación (1.398) ... [14]
- Eliminó: transformando el sistema DAE en un sistema de ecuaciones algebraicas según:
- Eliminó: j..., yj..., rj, p0 = g(xrj..., yrj..., rj, p, rj ... [15]
- Eliminó: 8
- Dio formato: Fuente: +Cuerpo (Calibri), Sin Cursiva
- Dio formato
- Eliminó: 8
- Eliminó: 1
- Eliminó: 8
- Eliminó: 8
- Eliminó: 2..., tal como lo muestra (1.4039) ... [16]
- Eliminó: 39
- Eliminó: $\mathbb{1}$
 $x = f(\cdot, t, p)$
 $0 = g(\cdot, t, p)$
Cabe destacar que,
- Eliminó: P
- Eliminó: al resolver ...l sistema no lineal algebraico de ... [17]
- Eliminó: 8
- Eliminó: problema
- Eliminó: 1..., asumiendo un comportamiento de las variables de estado y algebraicas dado por ecuaciones ... [18]
- Eliminó: encontrarán los valores de la función evalu ... [19]

Desarrollo

Montaje experimental

Para desarrollar los modelos fenomenológicos, se utilizará como base el [montaje experimental del proyecto Fondef ID20110103, implementado en AMTC](#) (Días & Zamora, 2022). [El cual se detalla en la figura 15. La simulación se contrastará con los datos experimentales obtenidos en este informe.](#)

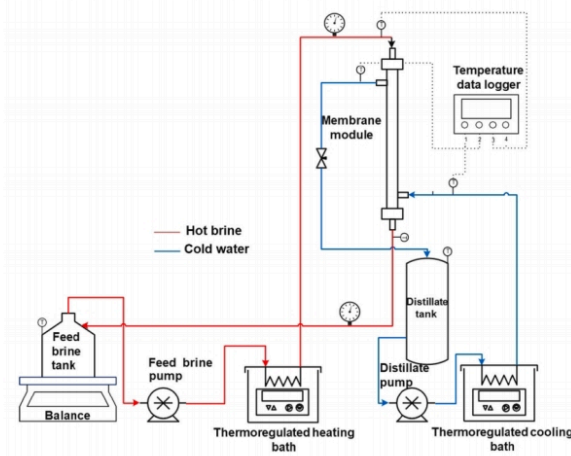


Figura 15.- Diagrama de sistema experimental (Días & Zamora, 2022)

[Como variables de decisión se tomarán los flujos y temperaturas que salen de los estanques de acumulación, debido a que estos pueden ser controlados durante la operación gracias a la acción de las bombas y baños termostáticos. Esto permite plantear un proceso de optimización operacional dinámica](#)

Para efectos de modelación, se considera un módulo de membrana de fibra hueca Microdyn® modelo MD 020 CP 2N con membranas de polipropileno en operación continua a contracorriente. La alimentación es una salmuera sintética de litio, la cual proviene desde un tanque de alimentación mediante una bomba peristáltica. Este flujo pasa por un baño termostático para controlar la temperatura a la cual ingresa al módulo de membranas por el interior de las fibras. Por la carcasa pasa agua inicialmente pura, la cual pasa por un baño termostático para mantener la temperatura baja a la entrada del módulo. A la salida de la salmuera sintética de alimentación, el flujo es filtrado mediante un embudo Buchner para prevenir que los cristales reingresen al tanque de alimentación.

Balances

Los balances macroscópicos se separarán en dos tipos, los que presentan una derivada explícita, que forman parte de la función f , y los balances algebraicos, que corresponden a la función g . Para esto, se utilizarán las variables expresadas en el siguiente diagrama simplificado de flujos [de la figura 16](#).

Comentado [DN44]: Creo que en esta parte está confuso por lo que te comentaba más arriba: no hiciste un montaje experimental. Es mejor indicar que el modelo presentado se aplicará al sistema de la Figura 14, el cual representa un montaje experimental implementado en AMTC (Cita del proyecto).

Comentado [DN45R44]: Reescribir todo esto, para que quede claro que tú no haces experimentación, si no que te basas en un sistema que ya existe.

Eliminó: esquema experimental de una planta cristalizadora de membranas a escala de laboratorio, la cual opera con un módulo de membranas de fibra hueca. Esta utiliza la tecnología de destilación por contacto directo

Eliminó: Ilustración

Eliminó: 14

Comentado [DN47]: Este diagrama lo sacaste de una referencia! cítala!

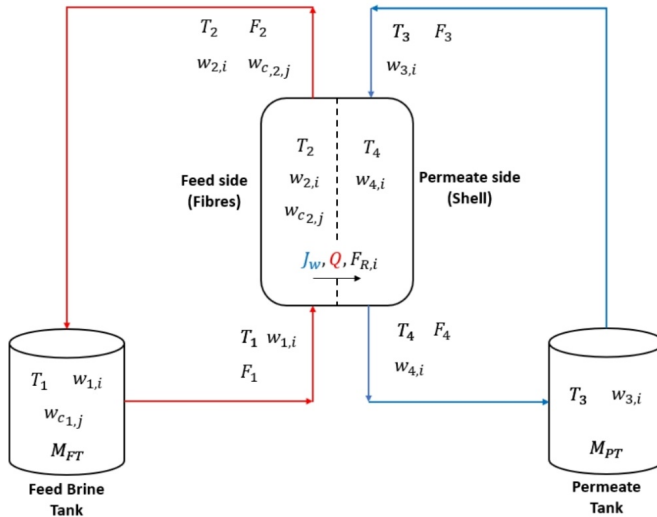


Figura 16.- Diagrama simplificado de sistema experimental, recuperado de (Días & Zamora, 2022)

Eliminó: Ilustración

Eliminó: 15

Balances diferenciales

Los balances diferenciales fueron separados por equipo, en este caso, tanque de alimentación, tanque de permeado, cara de alimentación de la membrana (fibras) y cara de permeado de la membrana (carcaza).

1. Estanque de alimentación:

$$\frac{dM_T}{dt} = F_2 - F_1, \quad (2.1)$$

$$\frac{d(M_T w_{sal}^1)}{dt} = F_2 w_{sal}^2 - F_1 w_{sal}^1, \quad (2.2)$$

$$\frac{d(M_T w_C^1)}{dt} = F_2 w_C^2, \quad (2.3)$$

2. Fibras:

$$M_F \frac{d(w_{sal}^2)}{dt} = F_1 w_{sal}^1 - F_2 w_{sal}^2 - F_{r,sal} - r_F \cdot V, \quad (2.4)$$

$$M_F \frac{d(w_C^2)}{dt} = F_1 w_C^1 - F_2 w_C^2 - F_{r,C} - r_F \cdot V, \quad (2.5)$$

$$M_F C_p \frac{d(T_2)}{dt} = F_1 C_{p1} T_1 - F_2 C_{p2} T_2 - Q, \quad (2.6)$$

3. Coraza:

$$M_C \frac{d(w_{sal}^4)}{dt} = F_3 w_{sal}^3 - F_4 w_{sal}^4 + F_{r,sal}, \quad (2.7)$$

$$M_C C_p \frac{d(T_4)}{dt} = F_3 C_p T_3 - F_4 C_p T_4 + Q, \quad (2.8)$$

4. Estanque de destilado

$$\frac{dM_d}{dt} = F_4 - F_3, \quad (2.9)$$

$$\frac{d(M_d w_{sal}^3)}{dt} = F_4 w_{sal}^4 - F_3 w_{sal}^3, \quad (2.10)$$

Ecuaciones algebraicas

Las ecuaciones algebraicas están divididas en dos tipos, los balances en los módulos de membrana y ecuaciones de transferencia. En el caso de los balances en módulo, se tienen las ecuaciones (2.11); (2.12) y (2.13):

$$0 = F_1 - F_2 - J_w \cdot A_s - F_{r,sal}, \quad (2.11)$$

$$0 = F_3 - F_4 + J_w \cdot A_s + F_{r,sal}, \quad (2.12)$$

$$Q = k_m N_f 2\pi L \frac{T_{mf} - T_{mp}}{\ln\left(\frac{D_{out}}{D_{in}}\right)} + J_w A_s \left(1.7535 \left(\frac{T_{mf} + T_{mp}}{2}\right) + 2024.3\right), \quad (2.13)$$

Mientras que, las ecuaciones de transferencia están relacionadas principalmente con los fenómenos interfaciales que ocurren en las superficies de las membranas:

$$J_w = B_m (P_{w,f}^o a_{w,f} - P_{w,p}^o a_{w,p}), \quad (2.14)$$

$$P_{w,i}^o = 10^{A_i - \frac{B_i}{T_{mi} - C_i}}, \quad (2.15)$$

$$B_m = B_m (K_n, P D_w - a), \quad (2.16)$$

$$a_{w,i} = (1 - 0.5x_i - x_i^2), \quad (2.17)$$

$$x_i = \frac{\frac{w_{m_i}}{PM(NaCl)}}{\frac{w_{m_i}}{PM(NaCl)} + \frac{1 - w_{m_i}}{PM(H_2O)}}, \quad (2.18)$$

$$Q_f = h_f A_f (T_1 - T_{mf}), \quad (2.19)$$

$$Q_p = h_p A_p (T_{mp} - T_3), \quad (2.20)$$

$$w_{mf} = \frac{r_f w_i}{r_f - \delta_{mf}} \exp\left(\frac{J_w A_m}{\rho_f k_f N_f 2\pi L}\right), \quad (2.21)$$

$$w_{mp} = \frac{w_i r_p}{r_p + \delta_{mp}} \exp\left(\frac{-J_w A_m}{\rho_p k_p N_f 2\pi L}\right), \quad (2.22)$$

$$U = \left(\frac{1}{h_f A_f} + \left(\frac{k_m N_f (2\pi L d)}{\ln\left(\frac{D_{out}}{D_{in}}\right)} + J_w \cdot A_s \cdot 1.7535 \left(\frac{T_{mf} + T_{mp}}{2}\right) + 2024.3\right)^{-1} + \frac{1}{h_p A_p}\right)^{-1}, \quad (2.23)$$

$$T_{mf} = T_2 - \frac{Q_m}{C_p \cdot F_1}, \quad (2.24)$$

Eliminó: siguientes

Eliminó: , según las expresiones



$$T_{mp} = \frac{Q_m}{c_{pp} F_3} + T_3, \quad (2.25)$$

$$F_{ri} = F_1 w_i^1 \cdot \%R_i, \quad (2.26)$$

$$r_f = k_c \cdot \mu(IAP - Kps), \quad (2.27)$$

$$IAP = \prod_R (\gamma_i \rho w_i)^{\gamma_i}, \quad (2.28)$$

$$Kps = Kps_0 \exp\left(\Delta H_{Rx} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_2}\right)\right), \quad (2.29)$$

Con esto, el vector de variables diferenciales (de estado), x serán:

$$x := [M_t, w_{sal}^1, w_C^1, w_{sal}^2, w_C^2, T_2, M_d, w_{sal}^4, w_{sal}^3, T_4]^T$$

Mientras que el vector de variables algebraicas será:

$$y := [w_{mf}, w_{mp}, T_{mf}, T_{mp}]^T$$

Análisis de grados de libertad (DOF)

Una vez definidas las variables y las ecuaciones que las relacionan, se puede hacer un análisis de grados de libertad para determinar si existe o no un margen para la optimización.

Primero, se considerarán las ecuaciones diferenciales asociadas a cada una de las variables, lo cual se condensa en la tabla número 4, como nomenclatura, se considerará la variable "i" para definir el número de iones en solución y "j" el número de cristales que se forman:

Tabla 4.- Tabla resumen de grados de libertad

Ecuación	Variables asociadas	n
Balances diferenciales	$M_t, w_i^1, w_j^1, w_i^2, w_j^2, T_2, M_d, w_i^4, w_i^3, T_4, Q_{in}, Q_{out}, R_j$	$5+4i+2j$
Ecuaciones algebraicas	$J_w, IAP_j, kps_j, a_w, P^o_i, K_n, w_{mf}, w_{mp}, T_{mf}, T_{mp}, F_{ri}, B_m x_i$	$7+2i+2j$

Con lo que entrega un total de $12+6i+7j$ ecuaciones totales, mientras que, al contar las variables, tanto algebraicas como diferenciales, entrega un valor de $16+6i+4j$.

Considerando esto, se encuentran que, para el sistema, $DOF=4$. Lo cual implica la existencia de un margen para la optimización, el cual coincide con el número de variables de decisión del sistema simulado.

A partir de las características del sistema experimental de Figura 14, se seleccionan como variables de decisión el vector u :

$$u := [F_1, F_3, T_1, T_3]^T$$

Con este vector definido, se puede plantear tanto un algoritmo de simulación como un algoritmo de optimización para el sistema DAE propuesto.

La tabla del algoritmo de selección de variables utilizado en este caso se encuentra en el anexo C, en donde se observa que ecuación se utiliza para resolver cada una de las variables

Eliminó: d

Dio formato: Fuente: +Cuerpo (Calibri), Sin Cursiva

Eliminó: = $(M_t, w_{sal}^1, w_C^1, w_{sal}^2, w_C^2, T_2, M_d, w_{sal}^4, w_{sal}^3, T_4)$

Eliminó: =

Eliminó: $(w_{mf}, w_{mp}, T_{mf}, T_{mp})$

Eliminó: siguiente

Eliminó: resumen

Comentado [DN48]: Usa otro subíndice, ya que j está definido para los puntos de colocación ó cambia los j de puntos de colocación, lo que te parezca más apropiado

Eliminó: .

Eliminó: Haciendo un algoritmo de selección de variables,

Eliminó: se determinó que las variables de control asociadas a la optimización será el vector:

Eliminó: = (F_1, F_3, T_1, T_3)



seleccionadas. Los grados de libertad corresponden a las variables de control (u), a estimar mediante la resolución del problema de optimización.

Propuesta de problema de optimización operacional

El sistema de ecuaciones de (2.30), intenta definir de manera abstracta el modelo del proceso presentado entre (2.1) y (2.29).

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= f(x, y, u, \theta) \\ 0 &= g(x, y, u, \theta) \end{aligned} \quad (2.30)$$

Donde f representa las ecuaciones diferenciales (2.1) a (2.10), y g las relaciones algébricas (2.11) a (2.29). puesto que (2.30) tiene 4 grados de libertad. Se propone definir su valor para minimizar el consumo energético específico durante el tiempo de operación (Specific Electric Energy Consumption, SEEC) el cual considera tanto la operación de las bombas para mantener el fluido circulando, como el consumo energético para mantener la temperatura caliente alta en relación al flujo de permeado recuperado (Su, y otros, 2024). La definición de SEEC se presenta en ecuación (2.31).

$$SEEC = \frac{\int_{t_0}^{t_{op}} \left(\frac{\Delta P_c \cdot V_c}{e} + \frac{\Delta P_f \cdot V_f}{e} \right) + \frac{Q_c}{COP} dt}{\int_0^{t_{op}} V_s dt}$$

Por lo tanto, el problema de optimización operacional se define en ecuación (2.32).

$$\begin{aligned} \min SEEC \\ \text{s. t. :} \\ \frac{dx}{dt} &= f(x, y, u, t, \theta), \quad t \in [t_0, t_0 + t_{op}] \\ 0 &= g(x, y, u, t, \theta), \quad t \in [t_0, t_0 + t_{op}] \end{aligned} \quad (2.32)$$

La resolución del problema (2.30), permite conocer el perfil temporal de T_1, T_2, F_1 y F_2 a implementar en el sistema de Figura 14 entre el tiempo actual (t_0), y un horizonte de tiempo definido como t_{op} , que optimiza el SEEC. Puesto que la solución del problema es una trayectoria temporal de u , e.g. $u^*(t)$, se puede indicar que es infinito dimensional para poder resolverlo mediante métodos numéricos, y para implementarlo en un sistema de toma de decisiones, es necesario aplicar un método de discretización para resolverlo en tiempo real.

Propuesta de resolución del problema de optimización dinámica

Para resolver el problema dinámico de ecuación (2.30), se propone implementar métodos de discretización asociados a elementos finitos temporales de tamaño Δt . Donde Δt corresponde al tiempo de muestreo del controlador, definido como el tiempo de actualización para que el controlador actualice la trayectoria óptima de operación del proceso a implementarse en el horizonte comprendido entre el instante actual (t_0), y t_{op} unidades de tiempo en el futuro.

Si se asume que el controlador opera de manera discreta cada Δt , entonces es posible definir una discretización de la variable de decisión, asumiendo retención de orden cero, es decir que durante el intervalo comprendido entre $[t_k, t_k + \Delta t)$, $k = 0, \dots, N - 1$, el valor de la variable de decisión tomará un valor constante i.e. u_{k+1} , entonces, es posible reescribir el problema de

Eliminó: resolver

Comentado [DN49]: Creo que luego de esta parte y antes de la propuesta de colocación ortogonal, deberías presentar el problema de optimización. Te muestro un ejemplo a continuación, complémtnalo tú.

Eliminó:

Dio formato: Fuente: Cursiva

Tabla con formato

Dio formato: Fuente: Negrita

Eliminó: Por último, como función objetivo a optimizar, se propone ...

Comentado [DN50]: Justificar con referencias de literatura por qué se usa este!

Eliminó: Con esto, la función objetiva se define según.

Eliminó: mi

Eliminó: $n_{u,x,y,SEEC}$

Dio formato: Fuente: Sin Negrita

Eliminó: ¶

Eliminó: colocación ortogonal

Eliminó: d

Eliminó: un



ecuación (2.30), de una forma aproximada, y discretizada (de tamaño finito) en el espacio de las variables de decisión, de acuerdo a ecuación (2.31).

$$\begin{aligned} & \min SEEC \\ & \mathbf{u}_{k, k=0, \dots, N-1}, \mathbf{x}, \mathbf{y} \\ & \text{s. t. :} \\ & \frac{dx}{dt} = f(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{u}, t, \theta), \quad t \in [t_0, t_0 + t_{op}] \\ & \mathbf{0} = g(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{u}, t, \theta), \quad t \in [t_0, t_0 + t_{op}] \\ & \mathbf{u}(t) = \mathbf{u}_k, \quad t \in [t_k, t_k + \Delta t], k = 0, \dots, N - 1 \end{aligned} \tag{2.31}$$

donde N se denomina horizonte de predicción, y $t_N = t_{N-1} + \Delta t = t_0 + t_{op}$. Notar que la discretización de la variable de decisión aumenta el número de grados de libertad a $4 \cdot N$ siendo estos los parámetros \mathbf{u}_k que definen la trayectoria propuesta para la variable de decisión.

Aplicando el método de retención de orden cero, el problema (2.31) sigue siendo infinito dimensional, pero en el espacio de las variables dependientes (diferenciales y algebraicas). Para transformarlo en un problema de tamaño finito, se aplica el método de colocación ortogonal dentro de elementos finitos temporales. Para esto, el dominio de la variable independiente, el tiempo en este caso, debe estar entre 0 y 1, por lo que se generará una variable adimensional según la transformación:

$$\tau = \frac{t}{\Delta t}$$

Si bien se tienen múltiples relaciones entre variables, debido a la existencia de relaciones algebraicas entre estas, se puede aplicar el teorema de la función implícita, lo cual describe la existencia de una función implícita entre las variables en el dominio determinado, dejando, así como única variable independiente del sistema el tiempo.

Con esta variable definida, se puede escribir el sistema de ecuaciones según ecuación (2.32)

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= \Delta t f(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{u}, \tau, p) \\ \mathbf{0} &= g(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{u}, \tau, p) \end{aligned} \tag{2.32}$$

Para la discretización completa del problema de optimización (2.31), se supone una aproximación mediante polinomios de interpolación a \mathbf{x} e \mathbf{y} , como la de (1.32) y (1.39), se obtiene un equivalente algebraico de (2.32) similar a (1.38), válido para cada intervalo de tamaño Δt , y se reemplaza este equivalente en el problema de optimización (2.31). El problema resultante se presenta en ecuación (2.33), el cual es finito dimensional. En el sistema DAE de ecuación (2.32), se reemplaza en , lo cual representa un problema desde el punto de vista computacional, ya que exige una gran cantidad de recursos para la resolución analítica o numérica, por lo que se planteará una discretización para transformar este problema en un sistema algebraico.

Para poder determinar el sistema en su totalidad, se debe discretizar el dominio de trabajo, para esto, se utilizarán 20 intervalos de tiempo homogéneos, los cuales tendrán 3 puntos de colocación al interior de estos, con lo cual, se puede definir un sistema de ecuaciones a partir de las definiciones anteriores.

El sistema estará definido en el intervalo $]\tau_k, \tau_{k+1}[$, dentro del cual se tendrán d puntos de colocación al interior de este. Con esto, se puede definir un tiempo $\tau_{k,d} \in]\tau_k, \tau_{k+1}[$ donde serán

Eliminó: m_i

Eliminó: $n_{\mathbf{u}_{k,k=0, \dots, N-1}, \mathbf{x}, \mathbf{y}} SEEC$

Eliminó: .

Eliminó: n :

Con formato: Justificado

Eliminó: ¶

$$\frac{dx}{d\tau} = f(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \tau, p) \text{ ¶}$$

$$\mathbf{0} = g(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \tau, p) \text{ ¶}$$

Se observa que es un s

Eliminó: istema

Eliminó: Primero, se asumirá que las variables \mathbf{x} tienen una forma conocida, según: ¶

$$x(\tau) = x_0 + \sum_{i=1}^{N+1} x_i \cdot l_i(\tau) = p(\tau) \text{ ¶}$$

Las variables algebraicas asociadas al vector \mathbf{y} y se tratarán de manera similar, generando sus propios polinomios interpolantes, generando un set de incógnitas nuevas asociadas a los valores de estas en los puntos de colocación. ¶

$$y(\tau) = y_0 + \sum_{i=1}^{N+1} y_i \cdot l_i(\tau) = q(\tau) \text{ ¶}$$

Cabe destacar que los polinomios asociados al vector \mathbf{x} e \mathbf{y} son los mismos, solo variando los coeficientes asociados a estos, por lo que se utilizarán los mismos polinomios para definir a \mathbf{x} e \mathbf{y} en el programa. ¶



planteadas las ecuaciones. A partir de esto, se sabe que los polinomios evaluados en estos puntos corresponden a los valores de la variable en ese punto. Con esto, se puede decir que $x(\tau_k, d) = p_k(\tau_{k,d}, x_k)$ donde x_k es el coeficiente del polinomio interpolante en la posición k , ergo, el valor de la función en el punto de colocación. Con esto, se puede escribir el sistema según:

$$\frac{dp_k}{d\tau}(\tau_{k,d}, x_k) = f(x_{k,d}, y_{k,1}, u, \tau_{k,d}, p)$$

$$g(x_{k,d}, y_{k,d}, u, \tau_{k,d}, p) = 0$$

Por último, se tiene que cumplir la continuidad temporal de las soluciones, lo cual se asegura si se agrega la condición de continuidad como una ecuación adicional al sistema, siendo esta:

$$p_k(\tau_{k+1}, x_k) = x_{k+1,0}$$

Con esto, se pueden plantear bloques de ecuaciones en cada discretización del dominio, las cuales son descritas de manera formal según:

$$C_k = \begin{bmatrix} \left| \frac{dp_k}{d\tau}(\tau_{k,1}, x_{k,1}) - f(x_{k,1}, y_{k,1}) \right| \\ \left| g(x_{k,1}, y_{k,1}) \right| \\ \dots \\ \left| \frac{dp_k}{d\tau}(\tau_{k,d}, x_{k,d}) - f(x_{k,d}, y_{k,d}) \right| \\ \left| g(x_{k,d}, y_{k,d}) \right| \\ \left| p_k(\tau_{k+1}, x_k) - x_{k+1,0} \right| \end{bmatrix} = 0$$

Al hacer un análisis de grados de libertad del sistema, se encuentran $2d+2$ variables, las cuales son los valores de $x_{k,d}$ e $y_{k,d}$, mientras que se tienen $2d+1$ ecuaciones en el sistema. Si se tiene un valor inicial tal que $x_{k,0} = s_0$, el sistema queda cerrado. Sabiendo que un bloque de ecuaciones tiene grados de libertad 0, y debido a la ecuación de condición de continuidad, los k sistemas planteados están cerrado.

Existen dos tipos de puntos de colocación en el sistema, los internos, los cuales son las raíces de los polinomios de Legendre, y los externos, los cuales corresponden al 0 y al 1, ya que estos no forman parte del conjunto abierto.

El problema planteado en la ecuación (2.31) se resolvió utilizando el solver CASADI.NLP, el cual usa un algoritmo de gradiente reducido generalizado modificado, lo cual necesita que las funciones a trabajar sean diferenciables respecto a las variables definidas.

Cabe destacar que, para términos de la simulación, no se acopló la cristalización de halita (NaCl) debido a que, según los datos experimentales entregados, esta no precipitó bajo las condiciones de operación, no obstante, esta se implementó en el programa.

Resultados

[A continuación se presentan los resultados separados en simulación y optimización.](#)

Simulación

Movió hacia arriba[2]: Por último, como función objetivo a consumo energético específico durante el tiempo de operación (Specific Electric Energy Consumption, SEEC) el cual considera tanto la operación de las bombas para mantener el fluido circulando, como el consumo energético para mantener la temperatura caliente alta en relación al flujo de permeado recuperado. Con esto, la función objetiva se define según.¶

$$SEEC = \int_0^{t_{op}} \left(\frac{\Delta P_e V_e}{e} + \frac{\Delta P_f V_f}{e} \right) + \frac{Q_c}{COP} dt \quad \parallel$$

Con esto definido, se puede plantear un problema de formal de optimización simultáneo, considerando el vector α como variables a cambiar y las ecuaciones de conservación y continuidad arrojadas por la colocación ortogonal según el sistema.¶

$$\min_{\alpha} \int_0^{t_{op}} \left(\frac{\Delta P_e V_e}{e} + \frac{\Delta P_f V_f}{e} \right) + \frac{Q_c}{COP} dt \quad \parallel$$

$$s. t. w_i^j \leq 1 \quad \parallel$$

$$g(x, y, u, \tau) = 0 \quad \parallel$$

$$\frac{dp_k}{d\tau}(\tau, x) - f(x, y, u, \tau) = 0 \quad \parallel$$

$$x, y, \tau \geq 0 \quad \parallel$$

Eliminó: Con esto, se logran definir veinte matrices asociadas a los saltos discretos de tiempo las cuales deben ser resueltas simultáneamente y definir la función asociada al vector x de manera explícita.¶

Por último, como función objetivo a optimizar, se propone el consumo energético específico durante el tiempo de operación (Specific Electric Energy Consumption, SEEC) el cual considera tanto la operación de las bombas para mantener el fluido circulando, como el consumo energético para mantener la temperatura caliente alta en relación al flujo de permeado recuperado. Con esto, la función objetiva se define según.¶

$$SEEC = \int_0^{t_{op}} \left(\frac{\Delta P_e V_e}{e} + \frac{\Delta P_f V_f}{e} \right) + \frac{Q_c}{COP} dt \quad \parallel$$

Con esto definido, se puede plantear un problema de formal de optimización simultáneo, considerando el vector α como variables a cambiar y las ecuaciones de conservación y continuidad arrojadas por la colocación ortogonal según el sistema.¶

$$\min_{\alpha} \int_0^{t_{op}} \left(\frac{\Delta P_e V_e}{e} + \frac{\Delta P_f V_f}{e} \right) + \frac{Q_c}{COP} dt \quad \parallel$$

$$s. t. w_i^j \leq 1 \quad \parallel$$

$$g(x, y, u, \tau) = 0 \quad \parallel$$

$$\frac{dp_k}{d\tau}(\tau, x) - f(x, y, u, \tau) = 0 \quad \parallel$$

$$x, y, \tau \geq 0 \quad \parallel$$

Eliminó: cual se

Eliminó: NLP de

Eliminó: Para comenzar la simulación, se utilizaron las siguientes condiciones iniciales para las variables de decisión:¶
Tabla 5- Condiciones de operación para la simulación¶

Variable

... [20]

Dio formato: Fuente: Cursiva



La simulación, consistió en simular el modelo del sistema partiendo de las condiciones iniciales experimentales de Tabla 6, fijando el valor de las variables de decisión en los valores experimentales de Tabla 5.

Eliminó: el

Eliminó: , y comparando los datos simulados con los experimentales

Eliminó:

Tabla 5.- Condiciones de operación para la simulación

Variable	Valor	Unidad
F_1	1500	ml/min
F_3	1500	ml/min
T_1	50	°C
T_3	20	°C

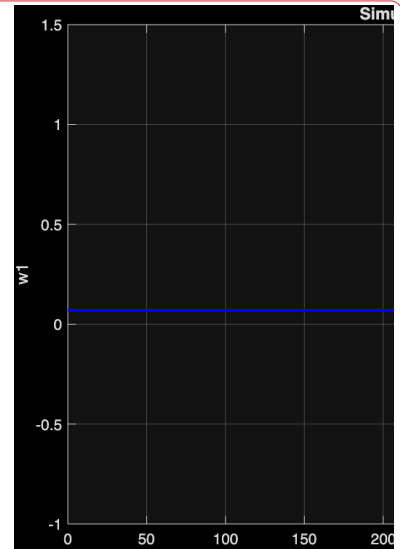
Al fijar los valores de las variables de decisión y condiciones iniciales, los grados de libertad del sistema son 0, por lo que solo se está simulando el modelo discretizado para comparar los resultados con datos experimentales.

Comentado [DN53]: Hablas de datos experimentales, pero no los presentas en ningún lado! por qué? Acaso te refieres a comparar resultados de esta simulación con la simulación previa, de ser así debes aclararlo y poner una serie de datos para comparar con la simulación de tu modelo.

Tabla 6.- Valores iniciales de variables de proceso

Variable	Valor	Unidad
F_2	1500	ml/min
F_4	1500	ml/min
W_{sal}^1	0,070	-
$W_{cristales}^1$	0	-
W_{sal}^2	0	-
$W_{cristales}^2$	0	-
W_{sal}^3	0	-
W_{sal}^4	0	-
T_2	50	°C
T_4	20	°C
M_f	1	kg
M_d	1	kg

Comentado [DN54R53]: Esto es muy relevante, ya que de lo contrario nno tienene sentido tus curvas, ya que la idea es presentar el parecido entre la simulación y otra cosa, que todavía no me queda claro qué es.



Eliminó:
Ilustración 16.- Concentración de sal en el tiempo en la línea 1.

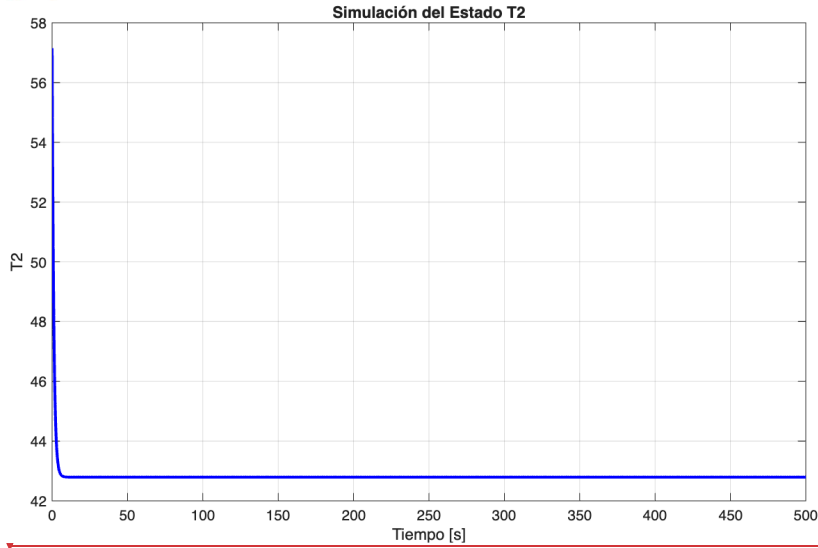


Figura 17.- Temperatura de la línea 2 en el tiempo.

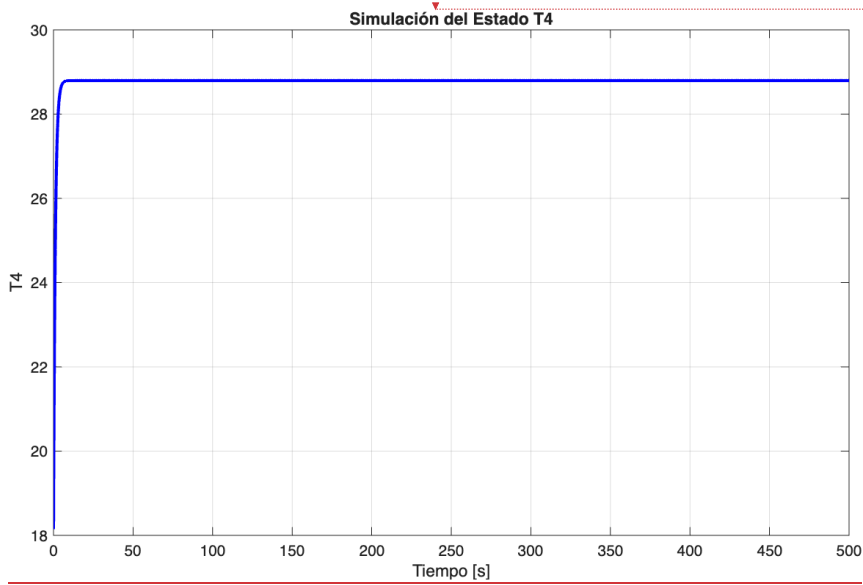
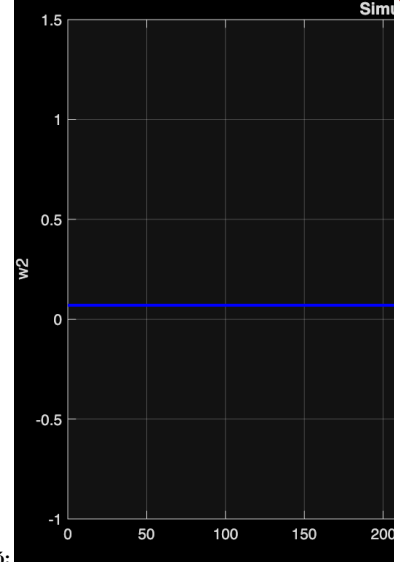


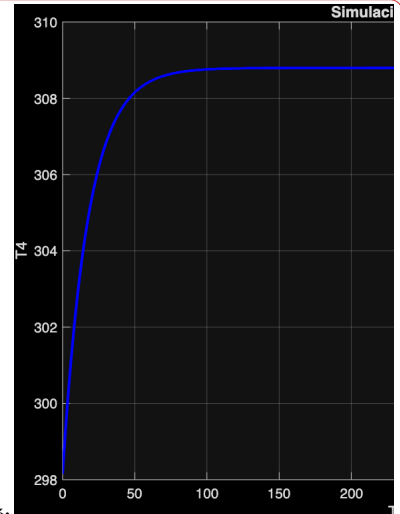
Figura 18.- Temperatura de la línea 4 en el tiempo.



Eliminó: Ilustración 17.- Concentración de sal en el tiempo en la línea 2. ¶

Eliminó: Ilustración 18.- Temperatura de la línea 2 en el tiempo. ¶

Con formato: Descripción, Centrado



Eliminó: Con formato: Descripción, Centrado, No conservar con el siguiente

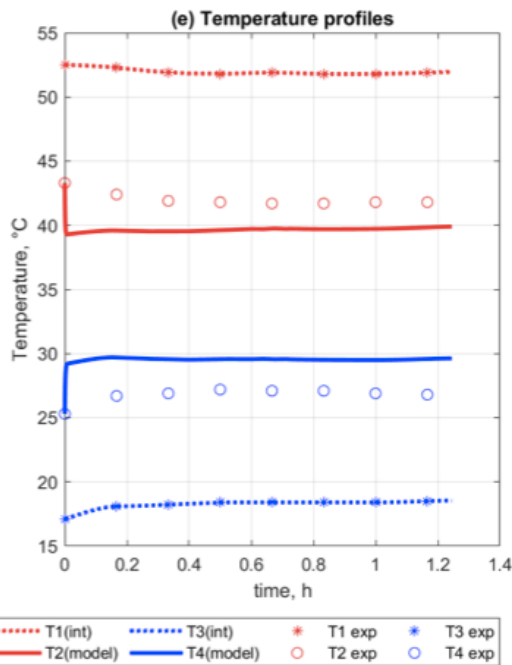


Figura 19.- Temperaturas experimentales, recuperado de (Días & Zamora, 2022)

Optimización

Una vez realizada la simulación inicial, se resolvió el problema de optimización no lineal de ecuación (2.31) para determinar la trayectoria óptima de las variables de decisión, que minimizan el consumo energético específico del proceso. Para esto, se partió de los valores iniciales de Tabla 6 estimando los parámetros de definen la trayectoria de las variables de decisión asumiendo retención de orden cero (i.e. u_k). Además, para mejorar la convergencia del problema de optimización, se definieron variables normalizadas asociadas a las variables de ingeniería, de tal manera que, el conjunto de variables x e y , se encuentra en el intervalo $[0,1]$, reduciendo la búsqueda y evitando las singularidades producidas por las diferencias entre los órdenes de magnitud de las variables a evaluar. Se utilizó un valor de 500 [s] como tiempo final del control, con un horizonte de predicción de 20. Con esto, el tamaño del elemento temporal es de 25 [s].

Eliminó: Ilustración 19.- Temperatura de la línea 4 en el tiempo.

Dio formato

Con formato: Descripción, Centrado

Dio formato: Fuente: Cursiva

Eliminó: XX

Comentado [DN55]: Definir acá, tamaño del Detat tiempo final y horizonte de predicción.

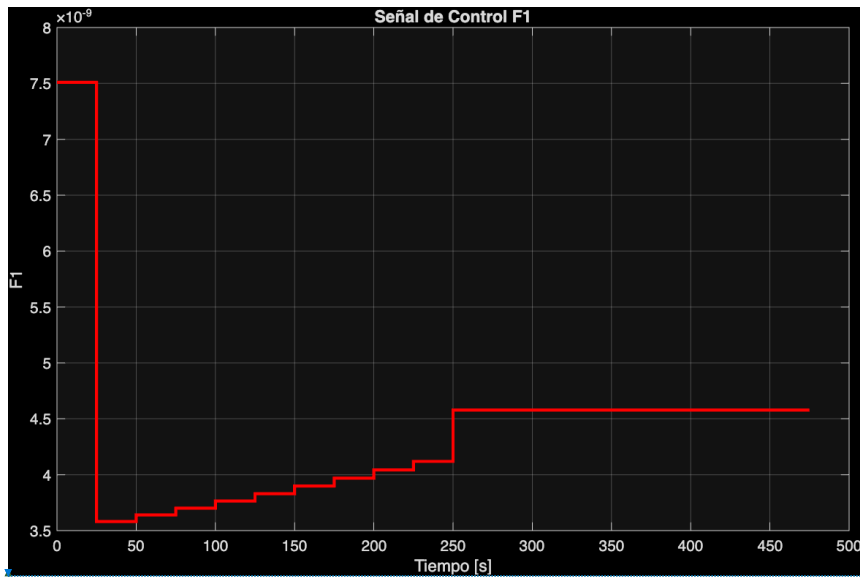


Figura 20.- Convergencia de la variable de operación F1.

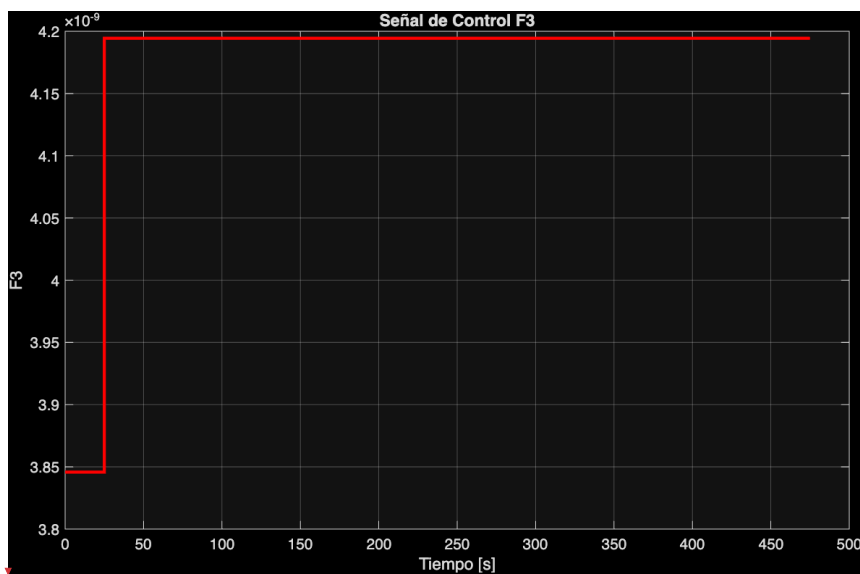
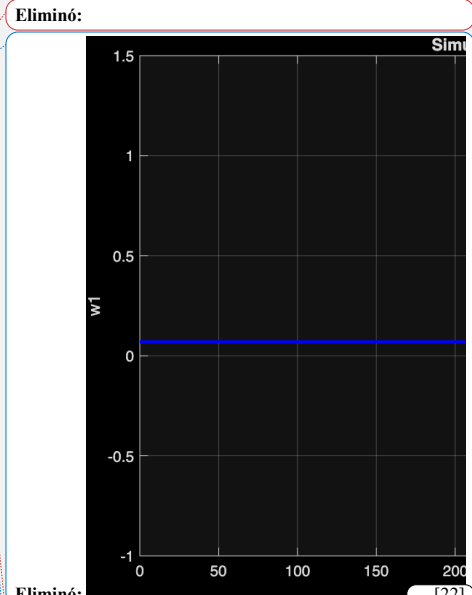


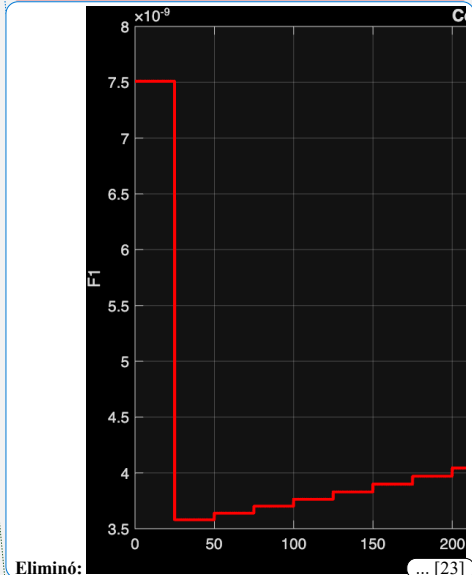
Figura 21.- Convergencia de la variable de operación F3.

Eliminó: Simulación
Con estos valores iniciales, se determinaron las siguientes curvas en función del tiempo:

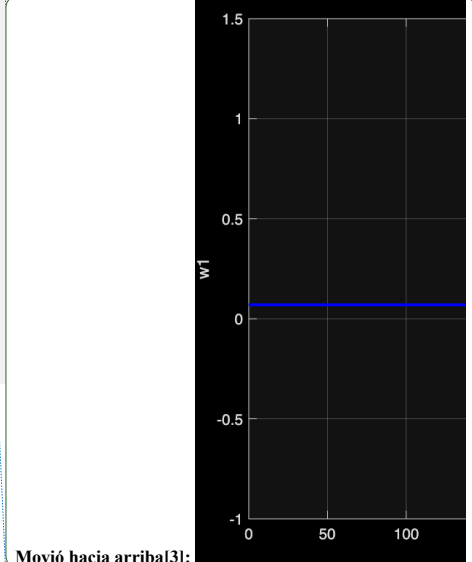


Eliminó: ... [22]

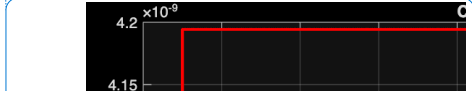
Eliminó:



Eliminó: ... [23]



Movió hacia arriba[3]:



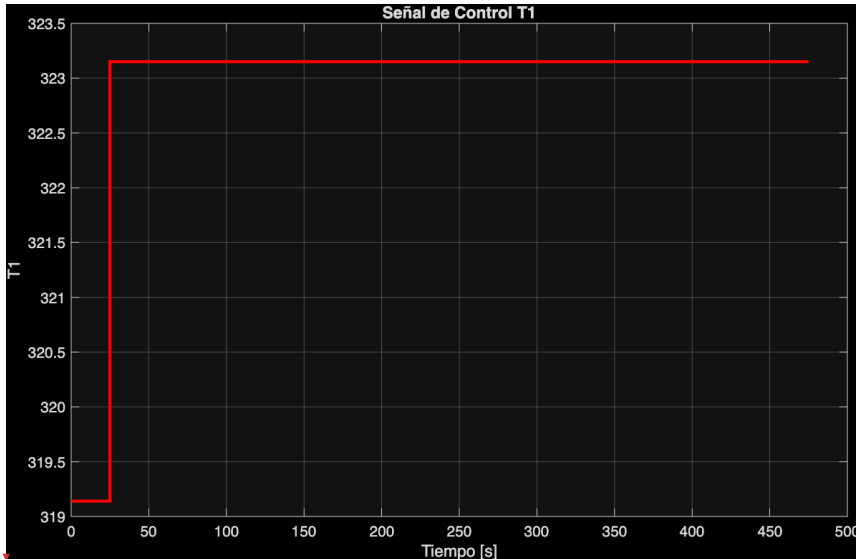


Figura 22.- Convergencia de la variable T1.

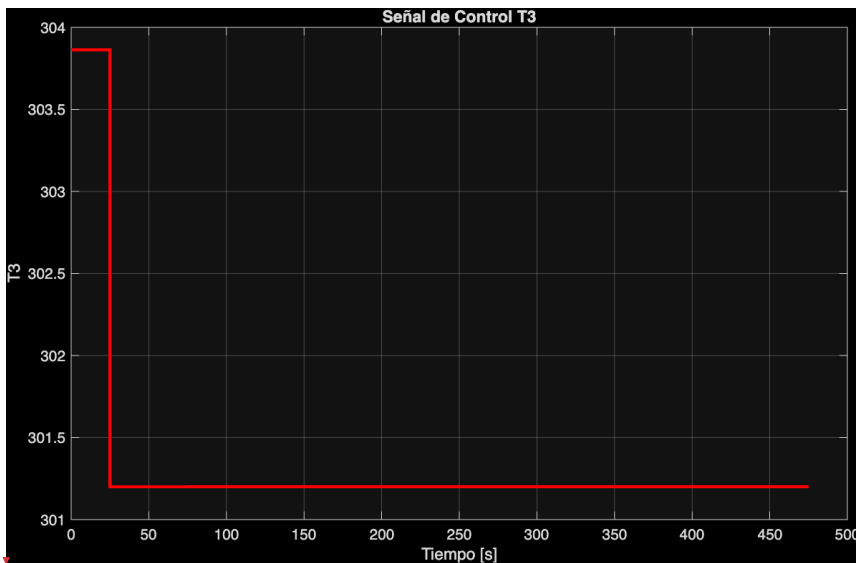


Figura 23.- Convergencia de la variable T3.

El tiempo de cálculo de optimización es de 0.62 [s], dando un valor final de 0.400 [kJ/m3] de función objetivo, con un valor promedio de 30.13 [kJ/m3] para la misma.

Por último, se muestran los valores en el tiempo de la función objetivo y el flujo de agua recuperado en el tiempo simuladas con las condiciones óptimas rescatadas en el paso anterior:

Eliminó: Ilustración 25.- Convergencia de la variable de operación F_3 .

Con formato: Descripción, Centrado, No conservar con el siguiente

Eliminó: Ilustración 26.- Convergencia de la variable T_1 .

Con formato: Descripción, Centrado, No conservar con el siguiente

Eliminó: Ilustración 27.- Convergencia de la variable T_3 .

Eliminó: Con esto, se determinó que e

Comentado [DN56]: Puedes agregar una comparación de OF, con la condición de base usada para simular

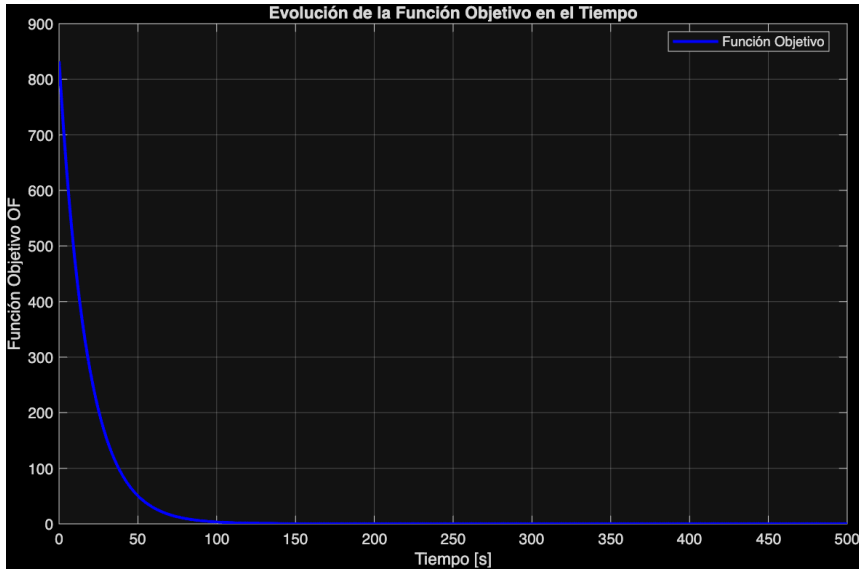


Figura 24.- Gráfica de SSEC en el tiempo.

Con formato: Descripción, No conservar con el siguiente

Eliminó: Ilustración 28.- Gráfica de SSEC en el tiempo. ¶

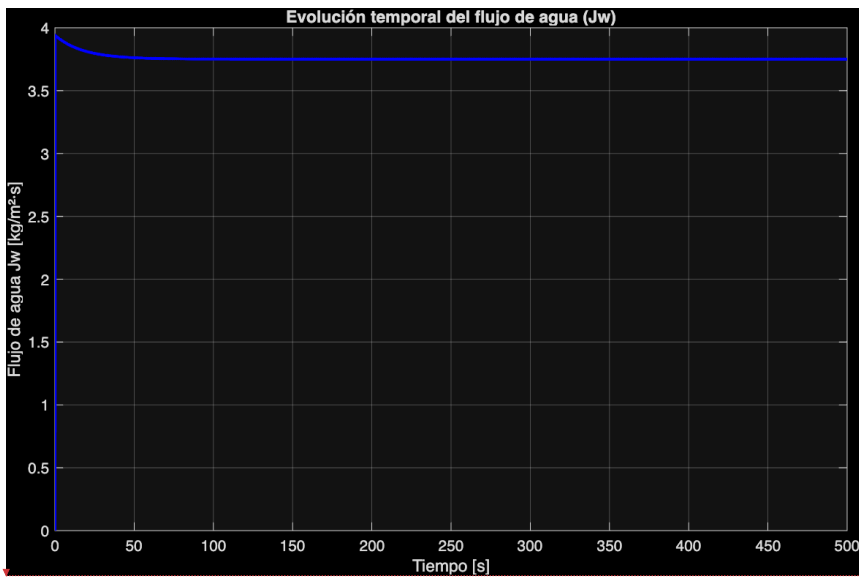


Figura 25.- Flujo de agua en el tiempo

Con formato: Descripción, No conservar con el siguiente

Eliminó: Ilustración 29.- Flujo de agua en el tiempo. ¶

Discusión

Simulación

Al comparar los resultados obtenidos mediante el modelo numérico con los datos experimentales, se observa una desviación menor al 1% respecto a los datos experimentales, junto con una recuperación de agua del 25 % para un gradiente térmico de 30 [°C]. Si bien este valor puede considerarse bajo, se encuentra dentro del rango operativo definido experimentalmente, por lo que se considera representativo y coherente con el comportamiento físico del sistema.

Estos resultados permiten validar la capacidad del modelo propuesto para describir adecuadamente la dinámica del proceso de **crystalización por membrana bajo condiciones controladas**. Cabe señalar que el modelo fue desarrollado considerando una salmuera idealizada, compuesta solo por cloruro de sodio disuelto en agua, con el fin de simplificar el análisis termodinámico y evaluar el desempeño del esquema numérico. No obstante, en una salmuera real, la presencia de iones secundarios, particularmente boratos y sulfatos, puede modificar la fuerza iónica del sistema y alterar las variables de actividad y K_{ps} asociados a las sales, además de agregar nuevos procesos de precipitación simultánea, afectando tanto la formación de cristales como la eficiencia del proceso.

Por esta razón, se propone complementar este trabajo con un estudio empírico paralelo empleando una salmuera real, que permita determinar la relación entre concentración total, fuerza iónica y velocidad de cristalización. Esto posibilitaría refinar el modelo mediante la incorporación de correlaciones semiempíricas, aumentando su capacidad predictiva sin comprometer la estabilidad numérica ni el tiempo de cómputo.

Optimización

Una vez validado el modelo de simulación, se resolvió el problema de optimización dinámica no lineal **discretizado**, considerando como variables de decisión las temperaturas y flujos de operación. Los resultados obtenidos indican que el proceso puede alcanzar una recuperación promedio de agua de 3.75 [kg/m²·s], lo cual es superior a la base experimental, junto con un consumo energético específico promedio de 30.13 [kJ/m³] de permeado y un gradiente térmico de 21 [°C], valores que reflejan una mejora notable en la eficiencia del sistema.

Una ventaja significativa del modelo desarrollado es su independencia de bibliotecas termodinámicas externas como PHREEQC. Esto permite generar las ecuaciones algebraicas **asociadas a las relaciones termodinámicas**, y resolverlas directamente, eliminando la necesidad de consultas iterativas a bases de datos y reduciendo los tiempos de cómputo desde varias decenas de segundos hasta 1.92 [s], de los cuales solo 0.62 [s] corresponden al proceso de optimización. Esta reducción demuestra que el esquema numérico tiene viabilidad operativa en tiempo real, abriendo la posibilidad de implementarlo en un controlador predictivo dinámico (MPC) para plantas de cristalización de litio.

Además, la resolución con enfoque simultáneo permite la construcción de un modelo dinámico predictivo que facilita la optimización y el análisis de sensibilidad de las variables de decisión, facilitando la operación de estos procesos a nivel industrial.

En síntesis, el modelo desarrollado no solo reproduce fielmente la dinámica del proceso de destilación por membrana, sino que además permite optimizar simultáneamente variables de operación en escalas de tiempo compatibles con la automatización industrial. Su capacidad de

Comentado [DN57]: No se observa nada de esto en tus resultados. Por favor amplía esto!

Eliminó: destil

Comentado [DN58]: Hablas de destilación y antes de cristalización. esto es confuso. Deja claro en el principio de la tesis, que esto permite cristalizar, sin embargo solo se simulará la destilación, puesto que no se conoce data experimental para comprobar la precisión del modelo

Comentado [DN59]: Esto es súper importante y no lo has nombrado hasta ahora. Deberías indicar que esto ya se intentó hacer pero la simulación genera tiempos de cálculos muy elevados para implementar en optimización. Esto decirlo al comienzo de la tesis. En la parte de introducción, donde se define el propósito del trabajo de tesis

cálculo eficiente y su formulación simultánea lo posicionan como una herramienta prometedora para el diseño, control y escalamiento de sistemas de cristalización en salmueras naturales.

Conclusiones

El modelo dinámico propuesto mediante colocación ortogonal logró representar de forma precisa el comportamiento del proceso de destilación por membrana para la cristalización de sales, reproduciendo adecuadamente las tendencias experimentales y manteniendo desviaciones menores respecto a los datos disponibles. Esto confirma la validez del enfoque numérico utilizado para resolver sistemas DAE complejos con un costo computacional reducido.

La implementación del método de colocación ortogonal permitió transformar el sistema DAE en un sistema algebraico de fácil resolución, reduciendo significativamente los tiempos de cómputo. El algoritmo completo, incluyendo simulación y optimización, se resolvió en tiempos del orden de 1.9 [s], de los cuales solo 0.62 [s] correspondieron al proceso de optimización, demostrando su potencial para aplicaciones en control dinámico en tiempo real.

Los resultados de la optimización mostraron que es posible minimizar el consumo energético específico (SEEC) hasta un valor de 0.400 [kJ/m³], con un promedio de 30.13 [kJ/m³], manteniendo condiciones de operación estables en un rango de 50 [°C] a 20 [°C] y logrando una recuperación de agua del 25%. Esto evidencia que la estrategia de control planteada puede mejorar sustancialmente la eficiencia térmica del sistema.

A diferencia de metodologías previas, el modelo desarrollado no depende de bases de datos termodinámicas externas (como PHREEQC), lo que simplifica el proceso de cálculo, evita errores de consulta y permite generar las ecuaciones algebraicas directamente desde los balances de materia y energía. Esta independencia incrementa la robustez del modelo y su aplicabilidad en entornos industriales.

El esquema propuesto ofrece una herramienta confiable para el diseño y control predictivo de plantas de cristalización de litio, permitiendo optimizar simultáneamente las variables de operación en tiempo real. Esto representa un avance relevante hacia la automatización de procesos de concentración y cristalización en salares, contribuyendo a una explotación más eficiente y sustentable de los recursos hídricos.

Aunque el modelo se validó con una salmuera simplificada, los resultados son promisorios y pueden extenderse a sistemas más complejos mediante la incorporación de modelos empíricos de fuerza iónica y la inclusión de iones secundarios presentes en salmueras reales. Esto permitirá mejorar la precisión en la predicción del comportamiento químico y la pureza del producto final.

Recomendaciones

Para mejorar tanto la recuperación de sales como la eficiencia térmica del proceso, se propone el separar la destilación y la cristalización, cosa de que la formación de cristales no limite la transferencia de calor y, con esto, la recuperación neta de las sales.

Además de esto, se debe probar el modelo con una salmuera real, que considera tanto la presencia de otros iones que pueden afectar la pureza del producto final, junto con el grado de impregnación de los cristales formados. Porque si bien el código se puede extender a una mezcla

más compleja y el producto iónico permite tener en cuenta el efecto de ion común al momento de la precipitación, se debe considerar cuanto afecta y si estas desviaciones son considerables en relación a los cálculos obtenidos por el modelo.

Por último, la implementación de un modelo semi empírico de fuerza iónica puede ser beneficioso en el caso de un sistema más complejo, ya que se podría aumentar la precisión en un margen determinado de operación sin perder una gran cantidad de recursos computacionales ni afectar significativamente los tiempos de cálculo.

Bibliografía

Cabello, J. (2022). Reservas, recursos y exploración de litio en salares del norte de Chile.

AndGeo, 297-306.

Dio formato: Inglés (americano)

Baker, R. W. (2002). Membrane Technology. En R. W. Baker, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (págs. 184-188). Pittsburgh: Carnegie Mellon University.

Alkudhiri, A., Darwish, N., & Hilal, N. (2012). Membrane distillation: A comprehensive review. *Desalination*, 2-18.

Chile, Sociedad química y minera de Chile. (2022). *Anual Report 2022*. Santiago de Chile: SQM.

Dio formato: Inglés (americano)

Jiang, S., Li, Y., & Ladewig, B. (2017). A review of reverse osmosis membrane fouling and control strategies. *The Science of the total Environment*, 567-583.

Calabro, V., Lin Jiao, B., & Drioli, E. (1994). Theoretical and Experimental Study on Membrane Distillation in the Concentration of Orange Juice. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1645-1880.

García-Payo, M., Izquierdo-Gil, M., & Fernández-Pineda, C. (2000). Air gap membrane distillation of aqueous alcohol solutions. *Journal of membrane science*, 61-80.

Khayet, M. (2011). Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: A review. *Advances in colloid and interface Science*, 56-88.

Mengual Cabezon, J. I., & Kayet Souhaimi, M. (1999). Heat and mass transfer in vacuum membrane distillation. *AIChE Journal* 45, 1422-1433.

Pramanik, B. K., Thangavadivel, K., Shu, L., & Jegatheesan, V. (2016). A critical review of membrane crystallization for the purification of water and recovery of minerals. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 411-439.

Drioli, E., Curcio, E., Criscuoli, A., & Di Profio, G. (2004). Integrated system for recovery of CaCO₃, NaCl and MgSO₄ 7H₂O from nanofiltration retentate. *Journal of membrane Science*, 27-38.

Macedonio, F., Quist-Jensen, C., Al-Harabi, A., Alromaih, A., Al-Jilil, S., Al Shabouna, F., & Drioli, F. (2013). Thermodynamic model of brine and its use in membrane crystallizer. *Desalination*, 89-93.

Zhao, Z., Xu, L., Shang, X., & Chen, K. (2013). Water regeneration from human urine by vacuum membrane distillation and analysis of membrane fouling characteristics. *Separation and Purification Technologies*, 396-376.

- Bonmati, A., & Flotast, X. (2003). Air stripping of ammonia from pig slurry; characterisation and feasibility as a pre- or post- treatment to mesophilic anaerobic digestion. *Waste Management*, 261-272.
- Petrucci, R. H. (1985). *General Chemistry, Principles and modern application Fourth Edition*. San Bernrdino: Macmillan Publishing Company.
- Comisión Chilena del Cobre. (2024). *Informe de mercado del litio, proyección 2024-2025*. Santiago de Chile: Cochilco.
- Hickenbottom, K., & Cath, T. (2014). Sustainable operation of membrane distillation for enhancement of mineral recovery from hypersaline solutions. *Journal in Membrane Science*, 115-124.
- Quist-Jensen, C., Macedonia, F., & Drioli, E. (2016). Membrane crystallization for salts recovery from brine - an experimental and theoretical analysis. *Desalination Water Treatment*, 7593-7603.
- Ali, A., Quist-Jensen, C., Macedonio, F., & Drioli, E. (2015). Application of membrane crystallization for minerals recovery from produced water. *Membranes*, 2-18.
- Criscuoli, A., Bafaro, P., & Drioli, E. (2013). Vacuum membrane distillation for purifying waters containing arsenic. *Desalination*, 1098-1105.
- Mohammadi, T., & Akbarabadi, M. (2005). Separation of ethylene glycol solution by vacuum membrane distillation (VMD). *Desalination*, 35-41.
- El-Bourawi, M., Khayet, M., Ma, R., Ding, Z., Li, Z., & Zhang, X. (2007). Application of vacuum membrane distillation for ammonia removal. *Journal of Membrane Science*, 200-209.
- Srisurichan, S., Jiratananon, R., & Fane, A. (2005). Humic acid fouling in the membrane distillation process. *Desalination*, 63-72.
- Alves, V., & Coelho, I. (2006). Orange juice concentration by osmotic evaporation and membrane distillation: a comparative study. *Journal of food engineering*, 125-133.
- Reveco, P., & Ollino, M. (2010). *Problemas de Química de procesos*. Valparaíso: USM Editorial.
- Pitzer, K. S. (1973). Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *The Journal of Physical Chemistry*, 143-300.
- Sarti, G., & Gostoli, C. (1986). Use of Hydrophobic Membranes in the separation of liquid mixtures: Theory and experiments. *Membranes and membrane process*, 349-360.
- Gryta, M. (2007). Effect of iron oxides scaling on the MD process performance. *Desalination*, 88-102.
- Bray, D. T. (1965). *Estados Unidos de America Patente nº 441.591*.
- Dongari, N., Sharma IITK, A., & Durst, F. (2009). Pressure-driven diffusive gas flows in micro-channels: From Knudsen to the continuum regimes. *Microfluidics and Nanofluidics*, 679-692.
- Khayet, M., Velazquez, A., & Mengual, J. (2004). Modelling mass transport through a porous partition: effect of pore size distribution. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, 279-299.

Dio formato: Inglés (americano)

Dio formato: Inglés (americano)

- Imdakh, A., & Matsuura, T. (2005). Simulation of heat and mass transfer in direct contact membrane distillation (MD): the effect of membrane physical properties. *Journal of Membrane Science*, 117-128.
- Chang, R. (2002). *Química General*. Londres: McGraw-Hill.
- Bird, R. B. (2002). *Transport Phenomena*. New York: John Wiley & Son.
- Srisurichan, S., Jiraratananon, R., & Fane, A. (2006). Mass Transfer Mechanisms and transport resistance in direct contact membrane distillation process. *Journal of Membrane Science*, 186-194.
- Yun, Y., Ma, R., Zhang, W., Fane, A., & Li, J. (2006). Direct contact membrane distillation mechanism for high concentration NaCl solutions. *Desalination*, 251-262.
- Kurokawa, H., Kuroda, O., Takahashi, S., & Ebara, K. (1990). Vapor permeate Characteristics of membrane distillation. *Separation Science and Technology*, 1349-1359.
- Khayet, M., Matsuura, T., Mengual, J., & Qtaishat, M. (2006). Design of novel direct contact membrane distillation membranes. *Desalination*, 105-111.
- Jackson, K. A. (1984). Crystal Growth Kinetics. *Material Science and Engineering*, 7-13.
- Yang, Y., Yang, W., Yang, H., & Zhou, H. (2023). Electrolyte design principles for low-temperature lithium-ion batteries. *eScience*, 2667-1417.
- Vera, M. L., Torres, W. R., Galli, C. I., Changes, A., & Flexer, V. (2023). Environmental impact of direct lithium extraction from brines. *Nature Reviews Earth & Environment*, 149-165.
- Días, S., & Zamora, D. (2022). *Reporte de hito número 4: Desarrollo de modelo Fenomenológico de MCr para salmueras de litio*. Santiago de Chile: Universidad de Chile.
- Su, W., Li, J., Jin, X., Zhang, J., Lui, Z., & Xiaosong, Z. (2024). Performance analysis and optimization of a solar assisted heat pump-driven vacuum membrane distillation system for liquid desiccant regeneration. *Energy conversion and management*, 0196-8904.

Dio formato: Inglés (americano)

Anexo A: Datos experimentales

Los datos experimentales fueron levantados a escala laboratorio, el tiempo de operación se comenzó a contabilizar desde que las temperaturas de las líneas llegaban a la de operación, 50[°C] y 20[°C] respectivamente.

Los datos recolectados y el posterior modelo simplificado con una base de datos termodinámicos fueron subidos en el siguiente enlace de código abierto, solo necesita Matlab para poder correr.

<https://drive.google.com/file/d/1rLbcZgLhZy9TfOj0BbCGAokHfHMx-zxZ/view?usp=sharing>

Anexo B. Determinación de K_{ps} de cloruro de sodio a 25°C

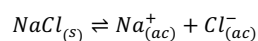
Las constantes de producto de solubilidad de las sales insolubles fueron consultadas en la bibliografía disponible, mientras que las constantes de las sales solubles fueron determinadas a partir del valor de solubilidad entregados en bibliografía técnica.

Para la determinación de este parámetro, se combinará la definición de K_{ps} junto con la solubilidad de este a 25[°C].

Se sabe que la solubilidad de esta sal es de 36 [g] en 100[mL] de agua, por lo que se puede determinar la concentración de saturación de sal en esta mezcla utilizando su peso molecular.

$$[NaCl] = \frac{36}{58.44 \cdot 0.1} = 6.16[M]$$

A partir de esta concentración, se puede plantear la disolución de esta según la ecuación balanceada:



Como la sal se disuelve completamente, la reacción anterior tiene un rendimiento del 100%, por lo que se pueden obtener los valores de concentración de sodio y cloruro siguiendo la proporción estequiométrica, por lo que el k_{ps} puede ser calculado en base másica según:

$$K_{ps} = [Na^+] \cdot [Cl^-] = 6.16^2 = 37.94$$

Debido a la estequiometría, se puede determinar que la concentración de saturación de la sal a cualquiera de los iones, por lo que, a partir de esta, se puede determinar la solubilidad de la sal según:

$$S_{NaCl} = \sqrt{K_{ps}} \cdot MW(NaCl)$$

Como la solubilidad de las sales insolubles es alta, se considerará un valor similar a este con el resto de las sales solubles para la simulación, ya que estos no precipitan antes que el resto.

Anexo C: Algoritmo de selección de variables

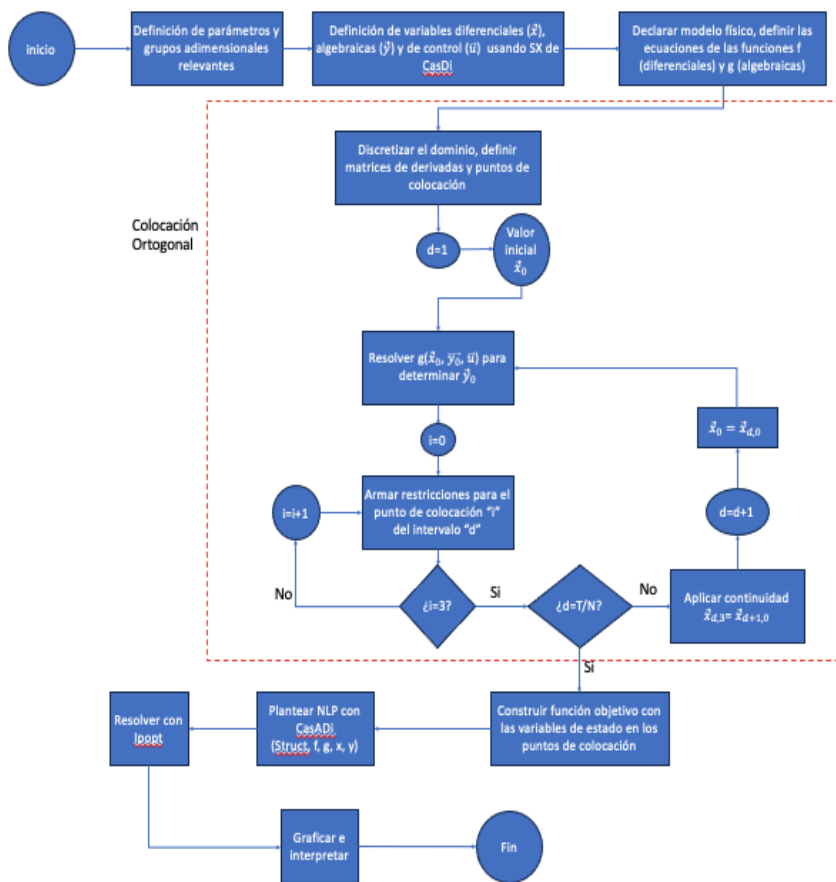
Para determinar las variables de control del proceso, se aplicó un algoritmo de decisión para encontrar los valores pedidos.

En la siguiente gráfica, se hace una comparación entre variables y ecuaciones explicadas anteriormente en el escrito. Se observa que las variables de decisión son aquellas que no están apareadas con una ecuación.

V/E	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	
M_t	x																													
w_{11}^1		x																												
w_{12}^1			x																											
w_{21}^2				x																										
w_{22}^2					x																									
T_1	DOF. 1																													
T_2					x																									
F_1	DOF. 2																													
F_2											x																			
w_{31}^3						x																								
w_{41}^4									x																					
T_3	DOF. 3																													
M_d								x																						
T_4							x																							
F_3	DOF. 4																													
F_4											x																			
w_{mf}																					x									
w_{mp}																						x								
T_{mf}																								x						
T_{mp}																									x					
p_i^o															x															
J_w														x																
F_r																										x				
B_m																x														
a_w																	x													
x_i																		x												
Q_f																			x											
Q_p																					x									
Q												x																		
U																							x							
R																											x			
IAP																												x		
K_{ps}																													x	

Anexo D: Flowsheet

Para visualizar el actuar de las líneas de código, se realizó un diagrama de flujos o Flowsheet, el cual grafica el orden lógico que recorre el programa para determinar el resultado. El diagrama se presenta a continuación.



Anexo E: Teorema II de Vaschy-Buckingham

El teorema II de Vaschy-Buckingham es considerado el teorema fundamental del análisis dimensional. Con esto, se puede determinar inmediatamente la cantidad de grupos adimensionales independientes que determinan el proceso a analizar. Primero, se enlistaron las variables independientes del sistema a estudiar, para el caso de estudio de esta tesis, ya se hizo al momento de calcular los grados de libertad del sistema.

Para determinar los grupos relevantes, se utiliza las unidades físicas fundamentales para la formación de las variables (Masa: M, longitud: L, tiempo: T, temperatura: O, cantidad de materia: n). Considerando el sistema tanto i como j igual a 1, se determina que la fenomenología del sistema queda determinada por $11-5=6$ grupos adimensionales, los cuales son los nombrados anteriormente en el escrito y pueden ser obtenidos a partir de la combinación de estas variables independientes.