

3. DESARROLLO DE PROCESOS DE DESHIDRATACIÓN DE DISOLVENTES MEDIANTE PERVAPORACIÓN CON MEMBRANAS CERÁMICAS

En este capítulo se presenta el trabajo realizado dirigido al desarrollo del proceso de pervaporación aplicado a la deshidratación de disolventes orgánicos. Se presentará dividido en tres bloques:

1. Caracterización funcional de membranas cerámicas de PV
 - Membranas comerciales
 - Nuevas membranas
2. Desarrollo de aplicaciones industriales
 - Deshidratación de un efluente cetónico residual
 - Separación de una corriente de agua/acetona de origen industrial
 - Separación de una corriente de agua/THF de origen industrial
3. Modelado matemático del flujo de agua en membranas cerámicas de PV.

Ha sido necesario caracterizar las membranas cerámicas comerciales ya que, debido a su reciente aparición en el mercado (Wynn, 2001), no hay muchos datos en la bibliografía acerca de su funcionamiento en el momento de comenzar este trabajo. Para ello, en primer lugar, se han realizado experimentos con una mezcla preparada de agua e isopropanol, la cual se considera una mezcla estándar en la caracterización funcional membranas hidrófilas de PV. Los datos obtenidos permiten comparar las membranas cerámicas con otras membranas comerciales, como son las poliméricas. Las variables de operación cuya influencia sobre el proceso se ha estudiado de forma experimental, son la concentración de agua en la alimentación y la temperatura de operación. Los resultados obtenidos constituyen la base del modelado matemático posterior del proceso.

Los datos obtenidos en la caracterización funcional de las membranas con la mezcla estándar de agua e isopropanol se han utilizado para determinar la capacidad

de las membranas cerámicas de PV para separar corrientes industriales de agua y disolventes orgánicos, cuyos resultados se presentan más adelante.

3.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En primer lugar, se detallan los aspectos referentes a reactivos, equipos de proceso y de análisis utilizados durante la realización de este trabajo.

3.1.1. Reactivos y materiales

A continuación se enumeran las mezclas empleadas durante los ensayos de pervaporación así como los reactivos necesarios para la aplicación de los métodos analíticos utilizados.

3.1.1.1. Alimentaciones utilizadas en los ensayos de pervaporación

- Mezcla de agua e isopropanol al 20-25% en peso de agua preparada a partir de alcohol isopropílico (IPA, +99% de pureza, Aldrich) y agua destilada, empleada en la caracterización de las membranas hidrófilas en pervaporación.
- Mezcla de agua y acetona preparada a partir de agua destilada y acetona (Aldrich), utilizada para caracterizar las membranas de SiO₂-ZrO₂-50% en pervaporación.
- Corriente de agua y acetona residual procedente de un proceso industrial (descrito más adelante), con una composición del 25 – 30 % en peso de agua, el resto de acetona, y trazas de subproductos de la reacción en el proceso de fabricación de antioxidantes para el caucho. Estas impurezas otorgan un color pardo-rojizo a la disolución.

- Corriente de agua y acetona al 3,5% en peso de agua, suministrada por una empresa de ingeniería dedicada a la comercialización de procesos de pervaporación. La procedencia es desconocida. Se trata de un líquido incoloro y sin partículas.
- Corriente de agua y tetrahidrofurano (THF) residual, con un contenido de agua en torno al 8 % en peso, suministrada por la empresa de ingeniería nombrada en el párrafo anterior, de procedencia desconocida. Se trata de un líquido incoloro y sin partículas.

3.1.1.2. Reactivos de análisis

- Reactivos para el titulador Karl-Fischer, con el que se mide la humedad de las muestras de alimentación recogidas en los ensayos de pervaporación. Se han utilizado el disolvente, el reactivo suministrados por Riedel-deHaen, con las referencias 34817 Hydranal *Working medium K*, 34816 Hydranal *Composite 5K*, para titulación Karl-Fischer volumétrico en cetonas y aldehídos, así como el patrón de agua de la misma casa con referencia 34849 Hydranal - *Water Standard 10.0*.
- Tests en cubetas preparados (Merck, referencia: 1.14691.0001) para medida de la Demanda Química de Oxígeno de las muestras de permeado en el rango 300 - 3.500 mg/L.

3.1.2. Membranas

A continuación se procede a detallar las características de cada una de las membranas cerámicas hidrófilas utilizadas. Se ha trabajado con tres membranas comerciales, denominadas:

- Sulzer SMS, cuya capa de PV es de sílice
- Pervatech PVP, capa de PV es de sílice, y
- SMART, capa de PV es de zeolita NaA

Así como con membranas de desarrollo propio, preparadas a través de las colaboraciones establecidas con los grupos de investigación de:

- la Doctora Anne Julbe, en el *Institut Européen des Membranes* (Montpellier, Francia) y,
- el Profesor Masashi Asaeda, en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Hiroshima (Japón)

Todas las membranas empleadas tienen una configuración tubular.

La Tabla 3.1 recoge las características suministradas por los fabricantes de las membranas comerciales empleadas. La segunda columna corresponde a la membrana fabricada por SMART Chemical Company Ltd. (Reino Unido). Las columnas tercera y cuarta de la Tabla 3.1 recogen las características de las membranas suministradas por Sulzer Chemtech GmbH (Alemania) y Pervatech BV (Holanda). Los límites de utilización de las membranas comerciales aparecen en las últimas filas de la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Características suministradas por los fabricantes de las membranas comerciales utilizadas en la experimentación.

Material de la membrana	Zeolita NaA (SMART)	SiO ₂ – γAl ₂ O ₃ (Pervap SMS)	SiO ₂ – γAl ₂ O ₃ (Pervatech PVP)
Espesor de la capa activa	5 – 10 μm	200 nm	10 – 20 nm
Área efectiva	0,04665 m ²	0,0060 m ²	0,0051 m ²
Longitud efectiva	59,4 cm	13 cm	23,5 cm
Diámetro interno	6,2 mm	8 mm	7 mm
Diámetro exterior	-	14 mm	10 mm
Diámetro de poro	0,42 nm	0,42 nm	0,3 – 0,4 nm
pH recomendado	6 – 8	3 – 9	4 – 10
Temperatura máxima	150°C	150°C	150°C
Presión máxima	10 bar	10 bar	10 bar
Principales aplicaciones	deshidratación de disolventes (IPA, THF, acetona, DMF, etanol, metanol, piridina, metileno cloruros, ...)	deshidratación de disolventes (incl. disolventes apróticos, bioetanol, apolares), operaciones a elevada temperatura	deshidratación de disolventes (IPA, ácido oleico, ácido acético, etilhexanol, etilenglicol, butanol, NMP, trietilamina)
Máx. Temp. a largo plazo (°C)	150°C	240°C (180°C a causa de las juntas y uniones)	250°C
Máx. Temp. a corto plazo (°C)	ídem	ídem	ídem
Máx. contenido de agua en la alimentación	75 % en peso	20 % en peso	20 % en peso
Compuestos excluidos	Iones divalentes > 1%	NMP (que bloquea la membrana), ácidos orgánicos (pH < 3), ácidos minerales (pH > 3), álcalis (pH < 9), aminas alifáticas y aromáticas (trietilamina, piridina, a pH < 9)	Agua ultrapura, aminas (por ejemplo, etanol amina)

3.1.2.1. Membranas comerciales

Membrana Sulzer SMS

La primera membrana con la que se ha trabajado ha sido el modelo Pervap SMS fabricado por Sulzer Chemtech (Neunkirchen, Alemania) a partir de una licencia de ECN (Petten, Holanda), y que será denominada Sulzer SMS en este trabajo. Partiendo de la falta de datos en la bibliografía acerca de la membrana Sulzer SMS, se toma como referencia la descripción que Veen *et al.* (2001) ofrecen de la membrana desarrollada en el ECN. En ella, se describe la membrana como un soporte tubular poroso de cuatro capas que, desde la más interna a la más externa, son: (1) tubo de soporte macroporoso de alúmina (diámetro interno: 8 mm; diámetro externo: 14 mm); (2) dos capas intermedias para acomodar la rugosidad de la superficie y el tamaño de poro, fabricadas a partir de una suspensión coloidal de α -alúmina que impregna de manera sucesiva el tubo mediante una técnica de recubrimiento de película; (3) una capa de γ -alúmina fabricada a partir de una disolución de boehmita que impregna la segunda capa intermedia mediante la técnica *slip casting*. La capa de separación final de sílice, fabricada mediante una técnica sol-gel, donde a partir de un alcóxido de silicio hidrolizado se forma una solución de sílice inorgánica polimérica, es depositada sobre el exterior del soporte.

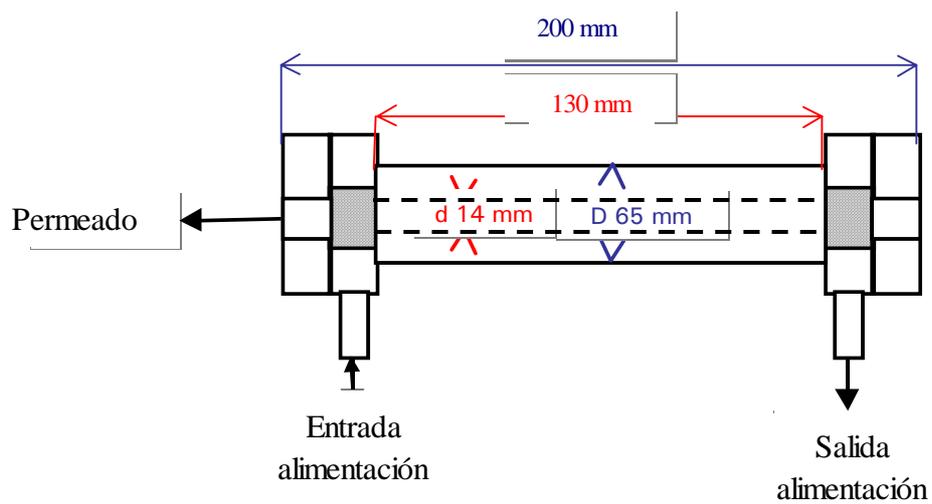
La Figura 3.1 muestra esta membrana antes y después de los ensayos con las mezclas agua/disolvente orgánico residuales. Esta membrana se introduce en el módulo de acero inoxidable cuya fotografía y esquema se incluyen en la Figura 3.1. El tubo dibujado en línea discontinua representa a la membrana. La alimentación líquida a separar circula por el exterior de la membrana, recogándose el permeado del interior del tubo cerámico.



(a)

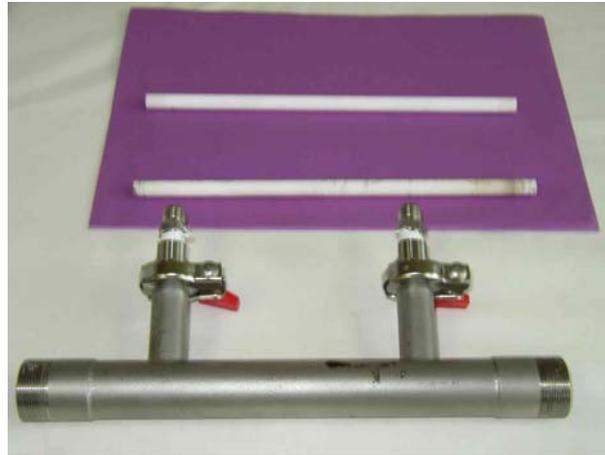


(b)

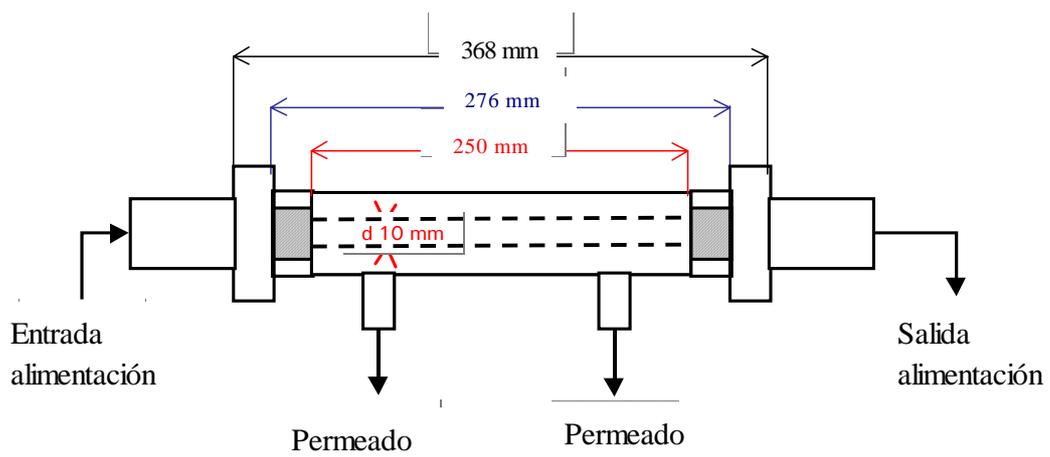


(c)

Figura 3.1. Membrana (a), módulo (b) y esquema de funcionamiento (c) para la membrana Pervap SMS de *Sulzer Chemtech*.



(a)



(b)

Figura 3.2. Módulo y membranas de Pervatech PVP (a) y esquema de funcionamiento (b).

Membrana Pervatech PVP

La membrana suministrada por la empresa Pervatech (llamada Pervatech PVP a partir de este momento) con referencia PVM-250-10-1-250, es una membrana tubular con capa activa de sílice amorfa depositada en el interior de un soporte poroso comercial de γ -alúmina con tamaño de poro de 5 nm. Cuperus y Gemert (2002) citan otra membrana de sílice sobre soporte de γ -alúmina fabricada por la misma empresa mediante el método sol-gel. La Figura 3.2 muestra la fotografía de los tubos cerámicos de membrana y el módulo de acero inoxidable donde se introducen para los ensayos de permeación. En la Figura 3.2 también se representa el esquema del funcionamiento de esta membrana. La alimentación líquida a separar circula por el interior del tubo cerámico, sobre cuya cara interna se ha depositado la capa activa de sílice, y el permeado en fase vapor es recogido desde el exterior del tubo de la membrana.

Membrana SMART

En este caso se trata de una membrana cuya capa activa de pervaporación está formada por cristales de zeolita NaA, comercializada por la empresa SMART Chemicals Company Ltd. (Reino Unido), y llamada SMART en este trabajo. Los cristales de zeolita son depositados en el interior de un soporte cerámico, donde crecen para formar una capa de pervaporación con carácter hidrófilo y tamaño de poro uniforme. El soporte consiste en un monolito cerámico de configuración cilíndrica en el que se han practicado cuatro canales de paso, también de configuración tubular.

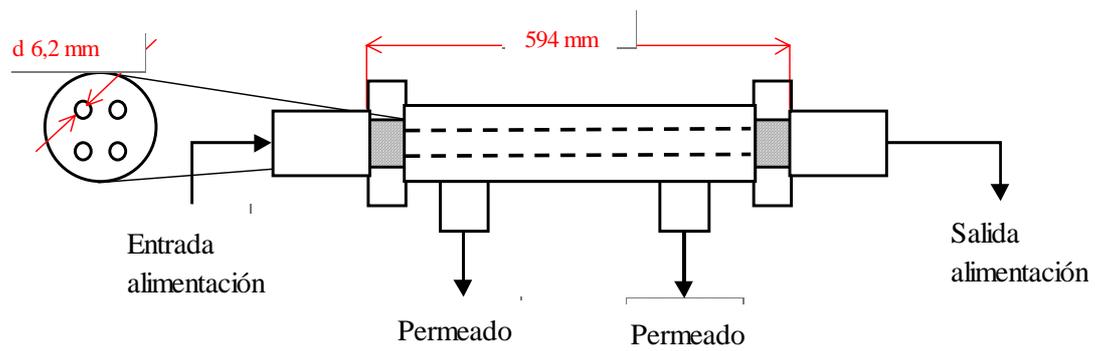
La membrana SMART está instalada de forma permanente con su carcasa en un módulo tubular de acero inoxidable.

Como se observa en la fotografía de la Figura 3.3a y en el esquema de la Figura 3.3b, la disolución líquida a separar circula por el interior de esos cuatro

tubos, poniéndose en contacto con la capa activa de zeolita NaA, y el permeado vapor se recoge del exterior del soporte tubular cerámico.



(a)



(b)

Figura 3.3. Módulo con membranas de SMART (a) y esquema de funcionamiento (b).

3.1.2.2. Membranas de desarrollo propio

A continuación se presentan las características técnicas de las membranas cerámicas no comerciales, tales como su configuración y el módulo en el que se colocan a la hora de realizar los ensayos de pervaporación.

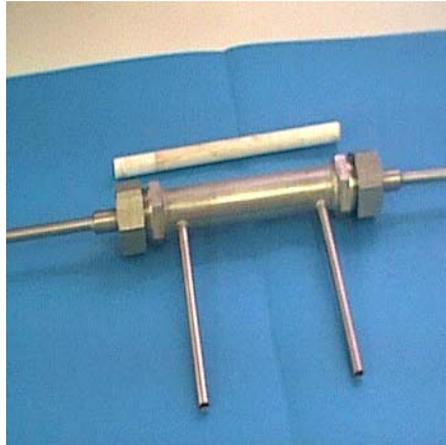
Membranas sintetizadas por el método sol-gel polimérico

Son las membranas fabricadas mediante el proceso sol-gel polimérico cuya capa activa ha sido depositada mediante el método conocido como *slip casting*, sobre soportes de alúmina comercial de Pall Exekia (Bazet, Francia). El área efectiva es de 22 cm².

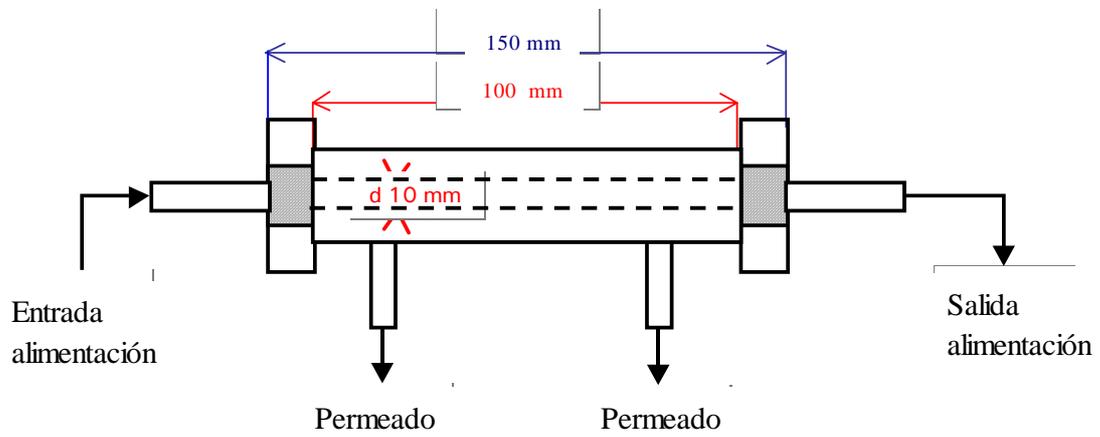
La Figura 3.4 muestra el módulo de membrana utilizado para implementar estas membranas en la instalación de pervaporación. Estas membranas tienen configuración tubular, circulando la alimentación por el interior del tubo cerámico y siendo recogido el permeado por la cara externa de la membrana.

Membranas preparadas por el método sol-gel coloidal

Son las membranas preparadas mediante el método sol-gel coloidal y recubrimiento en caliente sobre soportes de α -alúmina comerciales. La Figura 3.5 muestra uno de estos módulos de membrana. En esta ocasión, la membrana se introduce completamente en un depósito que contiene la mezcla de alimentación, y el permeado es extraído del interior del tubo cerámico con ayuda de una bomba de vacío y una trampa de nitrógeno líquido.



(a)



(b)

Figura 3.4. Membrana fabricada por el método sol-gel polimérico y *slip casting* y módulo para los ensayos de pervaporación de dicha membrana.

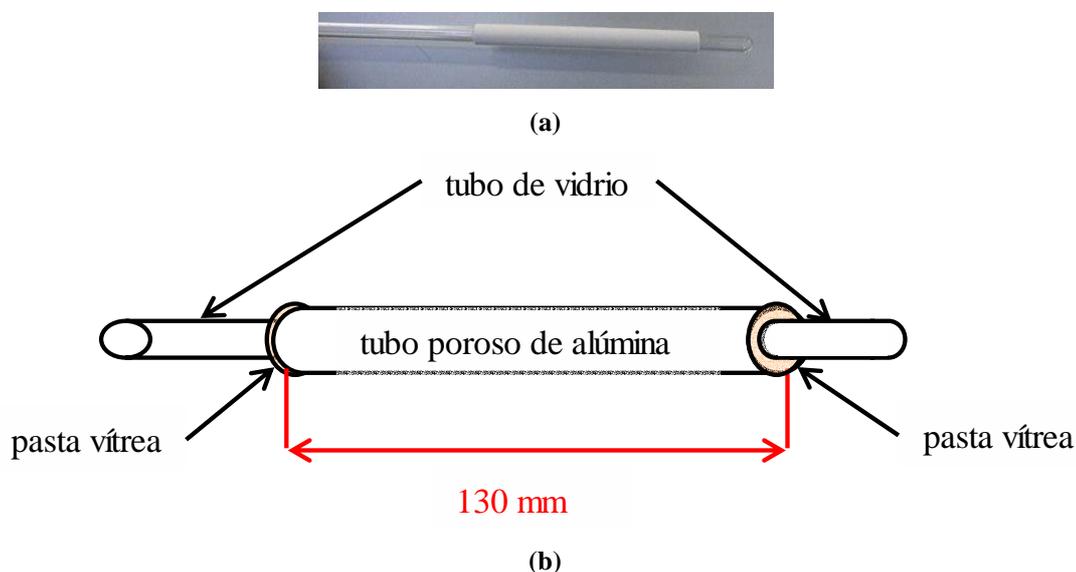


Figura 3.5. Módulo de membrana obtenido por el método sol-gel coloidal y *hot coating*. (a) Detalle fotográfico. (b) Esquema.

3.1.3. Instalaciones de pervaporación

3.1.3.1. Instalación de pervaporación diseñada para trabajar a presión y temperatura

Para poder trabajar con estas membranas cerámicas en las condiciones de temperatura y presión elevadas que las hacen atractivas frente a otro tipo de materiales, ha sido necesario realizar el diseño, adquisición de elementos separados y montaje de una instalación de pervaporación adecuada. La fotografía de la Figura 3.6 muestra la instalación de pervaporación usada en la experimentación, con capacidad para operar hasta una temperatura máxima de 150°C y una presión máxima de 10 bar, diseñada para soportar la circulación de mezclas con alto contenido en disolventes orgánicos, como son los efluentes cetónicos residuales con los que se ha trabajado. Su funcionamiento aparece esquematizado en el diagrama de la Figura 3.7.

La mezcla líquida de alimentación se introduce en el depósito de 2 litros y se hace circular mediante una bomba centrífuga a través del módulo de membrana,

donde tiene lugar la separación del agua. El retenido es devuelto al tanque, donde la alimentación se va concentrando en el disolvente orgánico, a medida que se produce la separación del agua en el módulo de membrana. Mediante una bomba de vacío, se extrae el permeado en fase vapor, que una vez condensado se recoge en un depósito de permeado líquido.

El depósito de alimentación tiene forma cilíndrica y está encamisado y calorifugado, y fue mandado construir en base a las siguientes características (ver fotografía de la Figura 3.8):

- *Volumen útil:* 2 litros
- *Presión máxima:* 10 bar
- *Calidad de chapa:* Acero inoxidable AISI-316L

En la parte superior van insertados tres elementos:

- Una tubería para entrada de líquido de alimentación, a la que se puede ajustar un embudo de polipropileno, y válvula de tres vías que permite variar la entrada de líquido desde la instalación, durante la operación, o desde el embudo, para cargar el depósito; comunicación mediante una conexión en T con otra válvula de cierre para permitir la purga de aire.
- Válvula de seguridad PSV ½" NPT tarada en 10 bar.
- Un termómetro analógico de inmersión (conexión ½" NPT, longitud: 13 cm, rango de temperatura: 0 – 200°C, división de la escala: 1°C)
- Un manómetro para indicar la presión en el interior del sistema (conexión ½" NPT, rango: 0 – 10 bar; división de la escala: 0,5 bar)

Todas las válvulas el sistema son de acero inoxidable 316 y fueron suministradas por la empresa SWAGELOK.



Figura 3.6. Instalación experimental de pervaporación.

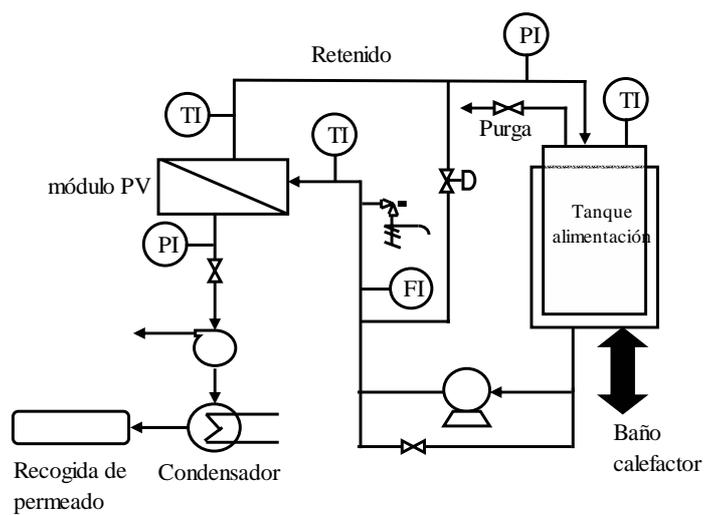


Figura 3.7. Esquema general del sistema de pervaporación (Universidad de Cantabria).



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.8. Detalles fotográficos de los elementos de la instalación de PV. (a) Tanque de alimentación. (b) Baño calefactor. (c) Bomba centrífuga. (d) Rotámetro.

El líquido en el depósito es termostaticado mediante la circulación de un fluido calefactor en sentido ascendente por el encamisado del tanque desde el baño termostático de SELECTA, modelo Ultraterm 200 (Figura 3.8b), que permite una regulación de la temperatura desde ambiente +5°C hasta 200°C. El baño está provisto de una bomba de circulación y de un serpentín de acero inoxidable para la circulación de un fluido de refrigeración desde -20 hasta 200°C. Se ha empleado agua corriente como fluido de refrigeración, con el fin de compensar la energía aportada por la bomba de alimentación en el transcurso de los experimentos de pervaporación. Este aspecto se encontró necesario en los experimentos llevados a cabo a temperaturas de operación inferiores a 50°C.

La alimentación, una vez alcanzada la temperatura de operación deseada, se bombea desde el depósito de alimentación utilizando una bomba centrífuga suministrada por Speck (referencia: GY-028 LL LA), cuya fotografía puede verse en la Figura 3.8c, la cual es capaz de proporcionar un caudal máximo de 30 litros/minuto, trabajando con disolventes orgánicos a temperatura media de 120°C.

El caudal volumétrico de la corriente de alimentación se mide entre la bomba centrífuga y la entrada del módulo de membrana. Para ello, la instalación incluye un rotámetro en línea (ABB 10A1197), calibrado para un caudal máximo de acetona de 2,08 litros/minuto y cuya fotografía puede verse en la Figura 3.8d. El caudal se regula mediante un dispositivo *by-pass* provisto de una válvula, que permite modificar la fracción de fluido que pasa a través de la bomba, así como por otra válvula que regula la cantidad de fluido que pasa por el módulo de membrana respecto de la que vuelve directamente al tanque de alimentación. (Figura 3.7)

El caudal se mantiene en todos los experimentos en un valor de 1 o 1,5 litros/minuto, ya que el caudal límite advertido por los fabricantes para los módulos de membranas inorgánicas comerciales estudiadas es 1,67 litros/min. El caudal de operación se corresponde con valores del número de Reynolds entre 3.500 y 8.000, por lo que se considera suficiente para minimizar los fenómenos de polarización de la concentración en la fase líquida que circula por el módulo de membrana y maximizar la mezcla de la disolución en el tanque de alimentación, como consecuencia del elevado caudal de recirculación.

La temperatura de la alimentación se mide a la entrada y la salida del módulo de membrana, por medio de dos sondas de tipo termopar (sondas 0602.5792 de NiCr-Ni), conectadas a un termómetro digital (TESTO 922) que proporciona el valor de la diferencia de temperatura entre las dos, así como las temperaturas individuales. La disminución de temperatura en la alimentación a su paso por el módulo tubular de membrana está comprendida entre 0,5 y 1,5°C según la composición de la mezcla y la temperatura de operación desde 40°C hasta 90°C. La temperatura de entrada se tomará como temperatura de operación.

El lado del permeado de la membrana se mantiene a bajas presiones mediante una bomba de vacío de diafragma (VACUUBRAND MD 8C VARIO), conectada mediante tubería al módulo de membrana. Esta bomba de vacío tiene un caudal de aspiración nominal de 6,7 m³/h y proporciona un vacío máximo absoluto de 2 mbar. Está provista de sistema de medida y control automático de la presión de vacío, ajustada con un convertidor de frecuencia que permite controlar la presión de vacío.

El valor de la presión en la zona del permeado se mide con un vacuómetro digital colocado entre la salida del módulo y la bomba de vacío. Es importante que la medición de la presión se realice lo más cerca posible de la salida del permeado del módulo de membrana, ya que es un dato de interés y en ese punto puede ser inferior al logrado a pie de bomba (González González, 2000) debido a pérdidas de carga en tuberías y accesorios.

La bomba de vacío cuenta con una válvula denominada *gas ballast* (DIN 28432) que permite la entrada controlada de aire en el interior de la bomba, evitando la acumulación del vapor condensado dentro de la misma.

A la salida de la bomba, la presión es atmosférica y, dado que el permeado es agua en su mayor parte, se obtiene en fase líquida. No obstante, el sistema de vacío incluye un condensador de vidrio colocado entre la salida de la bomba de vacío y el depósito de recogida de condensado. Se utiliza para recuperar los posibles vapores residuales. Por el interior de cuyo serpentín circula un líquido refrigerante consistente en una mezcla de agua y etilenglicol, impulsado por un baño criogénico (Polyscience *digital temperature controller*, modelo 9510) que puede enfriar la mezcla hasta una temperatura mínima de -30 °C.

Se tomaron muestras de alimentación y permeado de forma simultánea a intervalos de tiempo determinados (de una a cuatro horas en función de la cantidad de permeado obtenida). Para el muestreo de la corriente de alimentación se ha instalado una válvula de aguja (WHITEY, SS1KS4, acero inoxidable) antes de la entrada del módulo de membrana, cuya descarga está conectada a un serpentín formado por siete vueltas, de tres centímetros de diámetro cada una, de tubo de diámetro interno 1/8" en acero inoxidable, diseñado con el fin de reducir las pérdidas de compuestos volátiles al tomar muestra en los ensayos a temperaturas elevadas. Para ello, al proceder a la toma de muestra, se sumerge el serpentín en un vaso de agua fría. A continuación se abre la válvula despacio, desechándose los primeros 10 mL, y se recogen 4 mL de muestra para su análisis mediante valoración Karl Fischer.

El permeado líquido recogido en el depósito de vidrio situado a la salida del condensador residual de la bomba de vacío, fue pesado y medido su volumen para obtener el flujo total de permeado y su densidad aproximada. Se guardó una muestra de 4 mL para determinar el contenido de orgánico en el permeado, bien mediante su índice de refracción en el caso de los ensayos de pervaporación para separar agua/IPA y agua/THF, bien su demanda química de oxígeno en el caso de las separaciones de agua/acetona.

La historia de una membrana desde el momento en que es colocada en el módulo es importante, y se deben tomar una serie de precauciones para su mantenimiento. Para ello, se ha procurado que el lado posterior de la membrana (zona de permeado) estuviese en condiciones de vacío, y cerrando la válvula de salida de permeado antes de apagar la bomba de diafragma y abriéndola después de haber encendido la bomba de vacío.

3.1.3.2. Instalación de pervaporación comercial

Los ensayos de pervaporación llevados a cabo con la membrana SMART han sido realizados en una unidad de pervaporación a escala de laboratorio suministrada por Sulzer Chemtech (Alemania), donde se ha montado el módulo tubular que contiene la membrana de zeolita. El esquema de esta instalación se muestra en la Figura 3.9. Se opera de forma similar a la instalación de PV anterior. El lado del permeado se mantiene a una presión menor que 10 mbar, mediante una bomba de vacío de anillo de aceite (Telstar 2P-9, España).

El permeado se recoge en una trampa enfriada con nitrógeno líquido. Se colocan dos trampas en paralelo, que se utilizan de forma alterna durante la realización de un experimento en modo continuo sin romper el vacío.

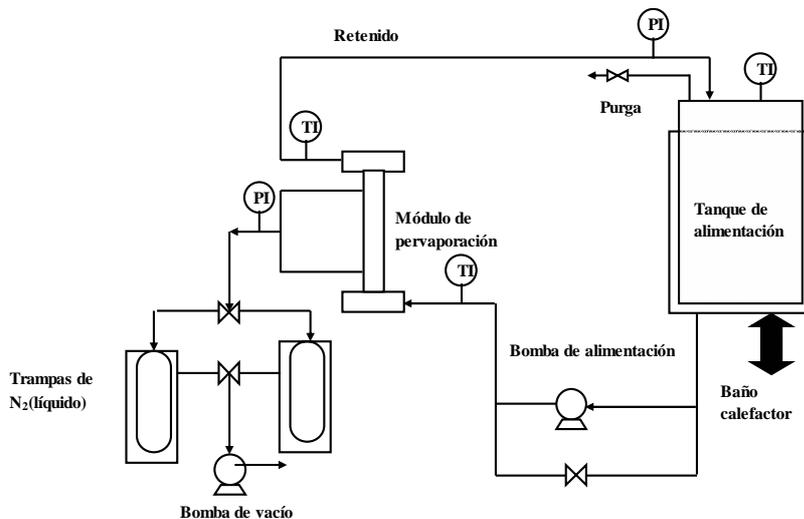


Figura 3.9. Esquema de la unidad de pervaporación comercial.

3.1.3.3. Instalación de pervaporación a presión atmosférica

Las membranas desarrolladas por el método sol-gel coloidal y *hot coating* se caracterizan en una instalación de pervaporación disponible la Universidad de Hiroshima, representada en la Figura 3.10. Está construida en vidrio (Japan Electric Glass Co.) con cierres esmerilados y juntas y sellos de teflón donde los primeros no son posibles. El módulo de membrana (1) se sumerge en la mezcla de alimentación, sometida a agitación mecánica. La velocidad de agitación (5 y 7) de la mezcla de alimentación, que circula por el sistema en el sentido que indican las flechas, es lo suficientemente elevada para reducir la influencia de los fenómenos de polarización de la concentración y de la temperatura sobre el transporte de materia en la fase líquida.

La temperatura de la alimentación se controla de forma continua mediante un termopar (2), un controlador (4), y el calefactor (3). El lado del permeado de la membrana es evacuado por una bomba de vacío tras recoger el permeado en la trampa fría (6), que utiliza nitrógeno líquido (77K). Se mide también la presión de permeado a la salida del módulo para comprobar el estado de la línea de vapor.

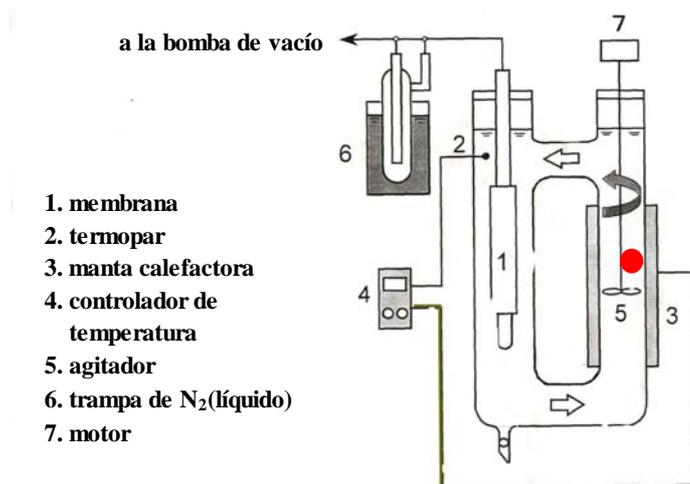


Figura 3.10. Esquema de la instalación de pervaporación (Universidad de Hiroshima).

Para tomar las muestras de permeado, se conecta en paralelo a (6) una trampa fría más pequeña, donde se recoge el permeado durante un intervalo de tiempo especificado (entre 3 y 20 minutos según la cantidad de permeado obtenida). La muestra de alimentación correspondiente se obtiene con una jeringuilla a través de un *septum* ubicado en el punto rojo del esquema de la Figura 3.10, a la mitad del intervalo en que se está recogiendo la muestra de permeado.

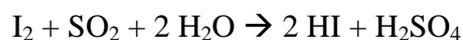
Para conocer el flujo de permeado se pesan los permeados líquidos recogidos en la trampa de nitrógeno líquido, y se considera que la concentración de permeado corresponde al mismo tiempo que la de alimentación. La concentración del compuesto orgánico en la alimentación y el permeado se determinaron por cromatografía de gases.

3.1.4. Métodos analíticos

3.1.4.1. Medición de humedad en titulador Karl Fischer

Para el análisis de la concentración de agua en las muestras de alimentación se ha empleado la técnica de valoración según el método Karl Fischer. El equipo utilizado en la realización de los análisis es un titulador volumétrico METTLER TOLEDO DL31, cuya fotografía puede verse en la Figura 3.11.

La valoración Karl Fischer está basada en la reacción:



de manera que, utilizando un medio no acuoso y un exceso de dióxido de azufre, el cual forma el ión metilsulfito que a su vez oxida al yodo, se puede desplazar el equilibrio de la reacción hacia la derecha, neutralizando los ácidos que se forman, y determinando la cantidad de agua presente en la disolución.



Figura 3.11. Vista frontal del equipo de valoración, Karl Fischer.

Para valorar la cantidad de agua presente en los disolventes orgánicos isopropanol (IPA), acetona y tetrahidrofurano (THF), se han utilizado reactivos de un componente, especiales para aldehídos y cetonas. Los reactivos de un componente contienen el reactivo de yodo, imidazol, dióxido de azufre y 2-metoxietanol, así como el disolvente 2-cloroetanol y triclorometano. La concentración del reactivo en la disolución tituladora se calibra antes de proceder a la medida de la humedad de las muestras. Esta valoración se realiza utilizando el patrón de agua de Riedel-deHaën mencionado en el apartado 3.1, que está compuesto de una mezcla de solventes con una concentración de agua exacta (10,0 mg agua/g). También puede utilizarse como patrón agua pura, pero debido al pequeño tamaño de muestra de agua que hay que pesar (10 - 20 μg), esta medida requiere mucha práctica y exactitud, si se quieren obtener resultados precisos y reproducibles.

En las valoraciones Karl Fischer se utiliza una indicación bivoltamétrica, sometiendo un electrodo de doble punta de platino a una corriente eléctrica constante. Mientras el yodo adicionado está reaccionando con el agua de la muestra, no hay yodo libre en disolución. Para mantener la corriente de polarización del electrodo constante, se necesita una tensión muy alta. Cuando toda el agua ha reaccionado, hay yodo libre en la disolución, el cual transporta los electrones desde

el polo negativo del electrodo de platino, formando yoduros, hasta el polo positivo del electrodo, liberándolos y transformándolos de nuevo en moléculas de yodo, convirtiendo la disolución en conductora. Para mantener constante la corriente, la tensión se reduce, y para mantener el transporte de iones constante, la disolución tiene que agitarse de forma regular. La reducción del valor de la tensión a un valor determinado es la indicación del punto final de la reacción.

3.1.4.2. Análisis del índice de refracción del permeado

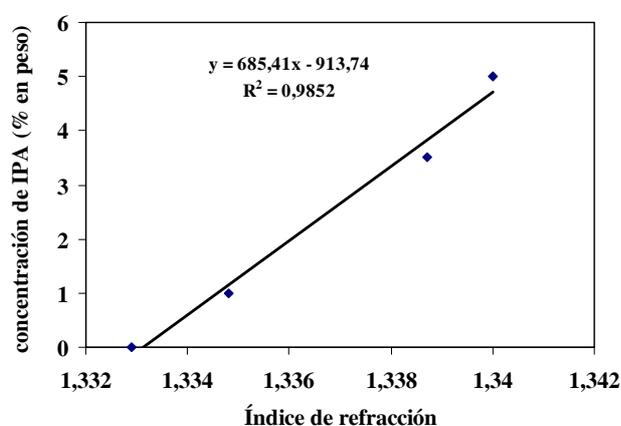
El análisis de la concentración de alcohol isopropílico y de tetrahidrofurano en las muestras de permeado recogidas en los ensayos de pervaporación para separar agua/IPA y agua/THF, se realiza midiendo el índice de refracción de las muestras utilizando un equipo ABBE DIGITAL, “ZUZI”, 315 (Figura 3.12).

El índice de refracción es un valor característico de cada sustancia, y está relacionado con la masa, la carga y el número de partículas de la sustancia a través de la cual se transmite una radiación luminosa. Cuando un haz luminoso pasa de un medio de mayor densidad óptica a otro más ligero, el ángulo de incidencia es menor que el ángulo de refracción, y si cambiamos el primero hasta que el segundo alcance 90°, en este caso el ángulo de incidencia es el ángulo crítico. El principio de funcionamiento de este refractómetro se basa en determinar este ángulo crítico.

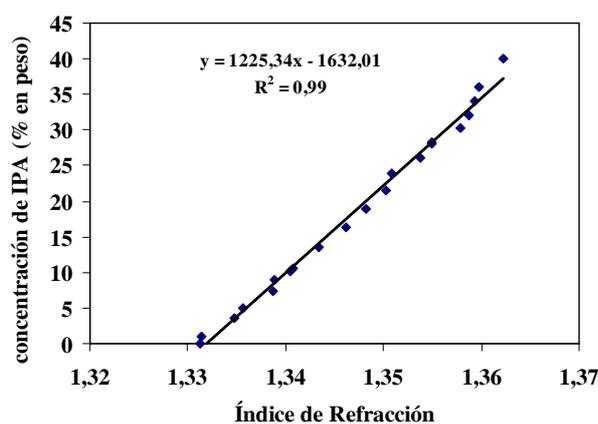


Figura 3.12. Refractómetro.

Para efectuar la calibración se prepararon una serie de disoluciones de concentración definida en el rango de las que se esperaba. La Figura 3.13 muestra el calibrado del índice de refracción para mezclas de agua/IPA, en dos rangos de concentración de agua: (a) 0 a 5 % en peso de agua y (b) 0 - 40 % en peso.



(a)



(b)

Figura 3.13. Calibrado del refractómetro para medir la composición de mezclas de agua/isopropanol a 20°C (a) en el rango de 1 - 5% en peso de IPA y (b) en el rango 5 - 40 % en peso IPA.

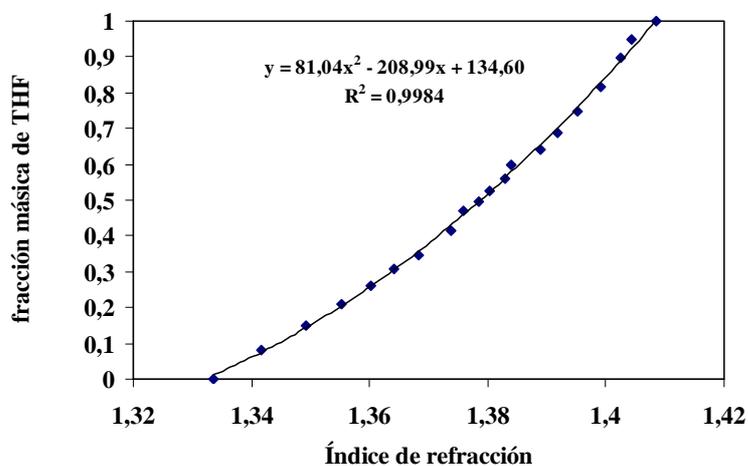


Figura 3.14. Calibrado del refractómetro para medir la composición de mezclas de agua/tetrahidrofurano a 20°C.

La Figura 3.14 muestra el calibrado del índice de refracción de las mezclas agua/THF en todo el rango de fracciones másicas de THF, a 20°C.

3.1.4.3. Determinación de la Demanda Químida de Oxígeno del permeado

En el caso de los ensayos de pervaporación para deshidratar los efluentes cetónicos residuales, se trata de valorar el posible impacto ambiental del vertido de la corriente de permeado, cuyo componente mayoritario es agua. Para ello, se determina el valor de la Demanda Química de Oxígeno de las muestras de permeado.

La demanda química de oxígeno (DQO a partir de este momento) es la cantidad de oxígeno consumido por las materias existentes en el agua y oxidables en condiciones operativas definidas. La medida corresponde a la cantidad de oxígeno procedente de dicromato potásico que reacciona con las sustancias oxidables contenidas en un litro de agua, a las condiciones de trabajo del procedimiento de análisis. Se han utilizado *tests* preparados en cubetas de MERCK que oxidan la

muestra de agua en una solución caliente de dicromato potásico y sulfato de plata como catalizador a 480°C durante 2 horas en termorreactor (TR300, Merck). Se determinan los iones de Cr^{3+} verdes en el fotómetro (Spectroquant NOVA 400, Merck) mostrado en la Figura 3.15.



Figura 3.15. Termorreactor y fotómetro para determinación del valor de la DQO de los permeados obtenidos en los ensayos de pervaporación de agua/acetona.

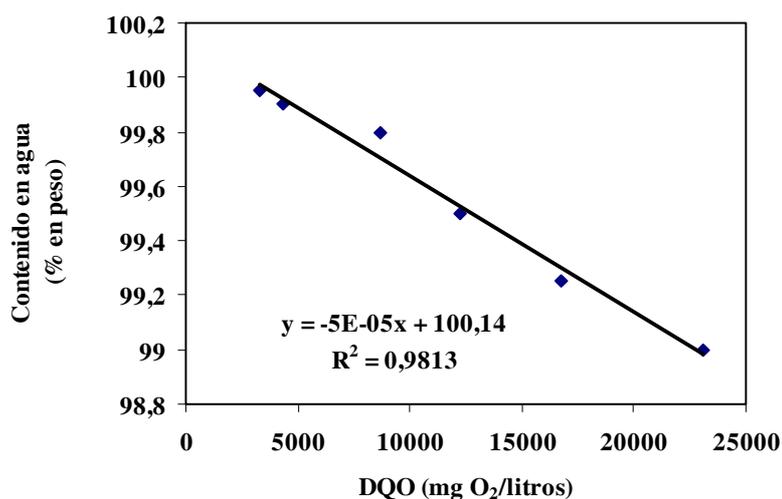


Figura 3.16. Calibrado de los valores de la Demanda Química de Oxígeno (COD) de mezclas de agua/acetona.

A *posteriori* se intenta correlacionar el valor de la DQO de las muestras de permeado con el contenido de acetona, para lo que se calibran los valores de DQO respecto de los valores de concentración de acetona en disoluciones de agua/acetona preparadas en el laboratorio. Para ello se utilizan agua ultrapura y acetona de grado analítico para preparar las disoluciones patrón en un rango de concentraciones de 98 a 100% en peso de agua, que son las esperadas en las muestras de permeado recogido. El calibrado aparece reflejado en la gráfica de la Figura 3.16.

3.1.4.4. Cromatografía de gases

La concentración de disolvente orgánico en los permeados y muestras de alimentación recogidas durante los ensayos de pervaporación con las membranas SiO₂-ZrO₂-50% preparadas y caracterizadas en la Universidad de Hiroshima se mide utilizando un cromatógrafo multiusos Shimadzu GC-9A (Figura 3.17) con detector fotométrico de llama (FPD), columna recubierta por 10% Triton X-305, dos inyectores y que utiliza He como gas portador.



Figura 3.17. Cromatógrafo de gases Shimadzu GC-9A.

3.2. CARACTERIZACIÓN FUNCIONAL DE MEMBRANAS CERÁMICAS DE PERVAPORACIÓN

El funcionamiento de una membrana de pervaporación se caracteriza en función de los parámetros: flujo de agua y selectividad.

El flujo total de permeado se calcula mediante la siguiente expresión:

$$J = \frac{m}{A\Delta t} \quad (3.1)$$

donde m es el peso en kg de permeado recogido, A , el área efectiva de la membrana, y Δt la duración del intervalo de tiempo en el que se ha recogido la muestra de permeado.

El flujo de agua, por tanto, viene dado por:

$$J_{agua} = J \cdot C_{agua,p} (\% peso) \quad (3.2)$$

donde $C_{agua,p}$ es la concentración de agua expresada como porcentaje en peso obtenida en el permeado.

La selectividad de la membrana puede cuantificarse mediante el parámetro:

$$\text{Factor de separación: } \alpha = \frac{y/(1-y)}{x/(1-x)} \quad (3.3)$$

donde x representa la fracción másica de agua en la alimentación e y la fracción másica de agua en el permeado.

3.2.1. Membranas comerciales de sílice

Las membranas comerciales (Sulzer SMS y Pervatech PVP) han sido caracterizadas en la instalación de pervaporación construida en el contexto de este trabajo, utilizando como alimentación una mezcla preparada de agua/IPA con una concentración inicial de 15 – 25% en peso de agua y trabajando sucesivamente a temperatura constante de 50, 70 ó 90°C.

3.2.1.1. Membrana Pervatech PVP

Se opera introduciendo un litro de mezcla de alimentación de agua/IPA cuyo contenido de agua inicial ha oscilado entre un 15 y un 30% en peso, trabajando a temperatura constante de 50, 70 y 90°C, en orden creciente. Respecto de la presión de vacío en la zona del permeado, no ha sido posible realizar un control estricto del valor de esta variable, debido a las limitaciones de la bomba de vacío, cuya capacidad máxima de succión es de 6,7 m³/h. Por lo tanto, se alcanzan valores máximos de 9, 16 y 24 mbar, a 50, 70 y 90°C, respectivamente, según el flujo de permeado que atraviesa la membrana, cuyo valor aumenta al aumentar la temperatura de operación.

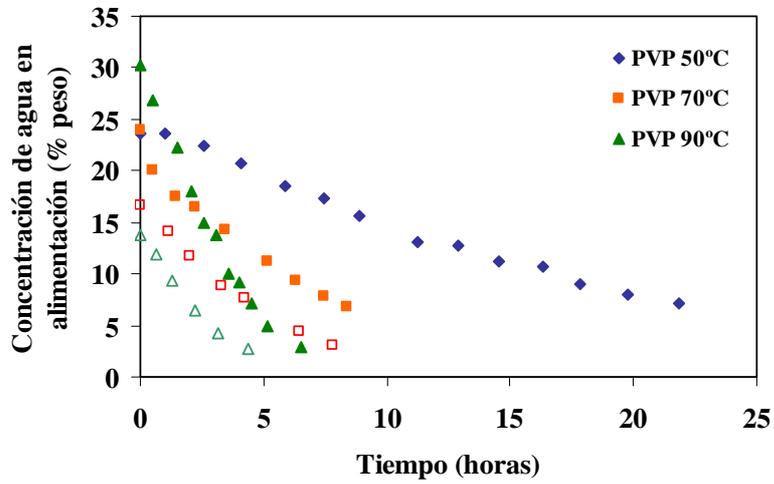
La Figura 3.18 muestra la evolución de la concentración de agua en la mezcla de alimentación con el tiempo en función de la temperatura. Se observa cómo la velocidad del proceso se acelera al aumentar la temperatura de operación, disminuyendo de forma notoria el tiempo de experimentación necesario para alcanzar un grado de deshidratación equivalente.

Los datos de deshidratación se ofrecen en unidades de concentración (% en peso de agua) y como variable adimensional con respecto al valor de la concentración inicial, siendo este segundo gráfico necesario a efectos comparativos, ya que existen diferencias significativas en el valor inicial de la concentración empleada en los distintos experimentos realizados. Se han representado dos series de

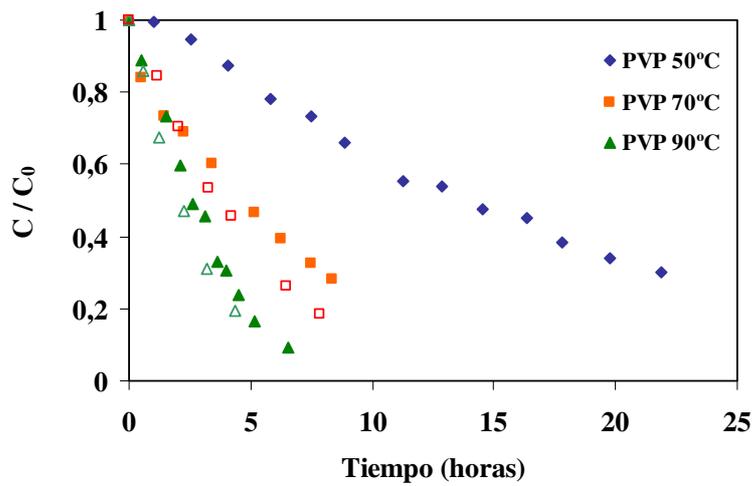
experimentos realizados a 70 y 90°C, diferenciados por símbolos llenos y huecos en las gráficas de la Figura 3.18.

En la Figura 3.19 se representan los datos experimentales relativos al flujo de permeado, expresado como flujo total y flujo individual de cada componente de la mezcla, agua e IPA, calculado según las ecuaciones (3.1) y (3.2) en función del tiempo. Se observa que el flujo de agua constituye la mayor parte del flujo total de permeado.

La combinación de los datos experimentales de las Figuras 3.18 y 3.19, permite obtener la dependencia del flujo de permeado respecto de la composición de la alimentación. Esta dependencia se representa en la Figura 3.20, en función de la temperatura de operación. Como se puede observar en esta gráfica, para una temperatura de operación determinada, el flujo de permeado disminuye al disminuir también el contenido en agua de la alimentación. Por ejemplo, a 70°C, el flujo decrece desde 6,7 hasta 1,3 kg/m²h cuando el contenido de agua en la alimentación desciende desde el 19% hasta el 3% en peso. Con respecto a la influencia de la temperatura de operación, para una concentración de agua en la alimentación de 10% en peso, el flujo de agua a través de esta membrana PVP alcanza valores de 1,3, 3,2 y 8,2 kg/m²h a las temperaturas de trabajo de 50, 70 y 90°C, respectivamente.

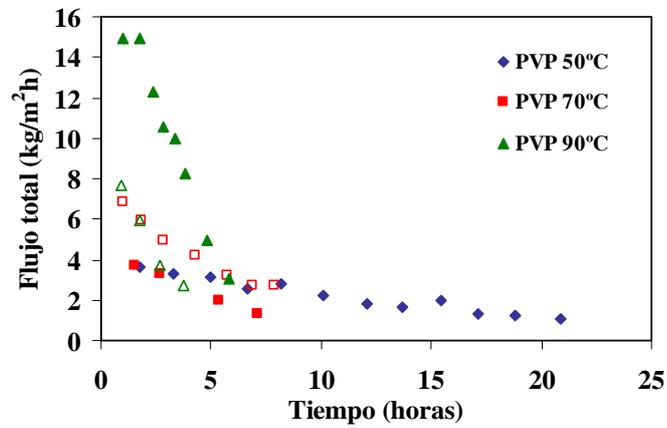


(a)

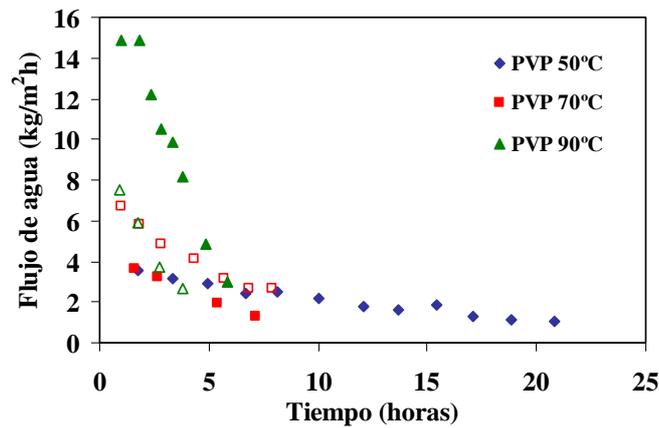


(b)

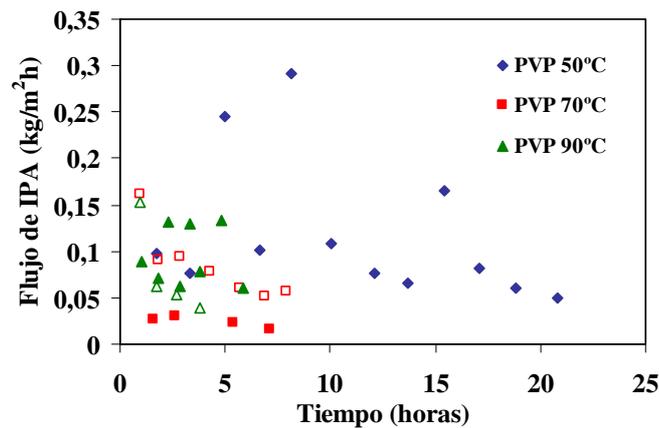
Figura 3.18. Evolución de la concentración de agua en la alimentación con el tiempo de pervaporación a 50, 70 y 90°C, para la membrana Pervatech PVP. (a) concentración de agua en peso; (b) concentración adimensional



(a)



(b)



(c)

Figura 3.19. Evolución del flujo de permeado con el tiempo de pervaporación a 50, 70 y 90°C, para la membrana Pervatech PVP; (a) flujo total, (b) flujo de agua, (c) flujo de IPA.

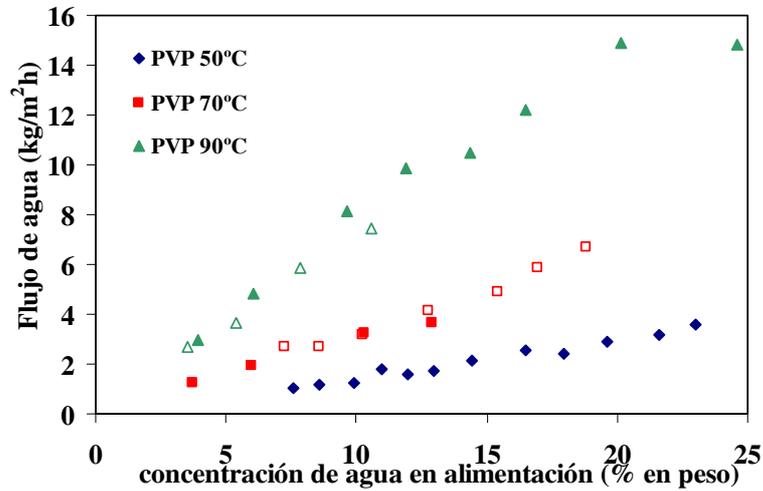


Figura 3.20. Evolución del flujo de agua permeado con la concentración de agua en la alimentación a 50, 70 y 90°C, para la membrana Pervatech PVP.

Se representan en la Figura 3.20 dos series de experimentos llevados a cabo a la misma temperatura de operación. Esto permite determinar la desviación media ponderada entre ambos y comprobar si el comportamiento de esta membrana en estas condiciones es reproducible. Esta desviación media ponderada se calcula a partir de los valores de flujo total al mismo valor de concentración en la alimentación, utilizando la expresión siguiente:

$$\sigma_w = \sqrt{\frac{\sum \left(\frac{C_{ij} - \bar{C}_j}{\bar{C}_j} \right)^2}{n-1}} \quad (3.4)$$

donde el subíndice i se refiere al dato tomado al tiempo de muestra correspondiente y j al número del experimento.

Los valores de la desviación media ponderada para las réplicas obtenidas con la membrana Pervatech PVP son 12,9% y 12,6%, a 70 y 90°C, respectivamente. Por

lo tanto, a partir de ahora, se utilizan todos los datos obtenidos en series duplicadas de experimentos para realizar los cálculos necesarios en este trabajo.

En la Figura 3.21 se representa la selectividad de la pervaporación, expresada como el factor de separación calculado según la ecuación (3.3) (a), y la concentración de agua en el permeado (b), en función de la concentración de agua en la alimentación, a distintas temperaturas. Se observa que la pervaporación de mezclas binarias agua/IPA a través de la membrana Pervatech PVP asegura un enriquecimiento del alcohol en la alimentación al favorecer la membrana el transporte preferente del agua. La concentración del permeado se mantiene por encima del 92% en peso de agua en todas las condiciones de operación estudiadas, por encima del 97% en peso de agua cuando se trabaja a 70 y 90°C. En cuanto a la selectividad, a pesar de la dispersión en los datos puede apreciarse un aumento suave hasta que el contenido de agua en la alimentación alcanza el 10% en peso, y luego un incremento brusco a medida que sigue disminuyendo la concentración de agua en la alimentación. Por ejemplo, para los ensayos realizados a una temperatura de 70°C, el factor de separación inicial tiene un valor de $\alpha = 180$, alcanzando $\alpha = 456$ al 10% en peso de agua en la alimentación, y finalmente, $\alpha = 1.972$ para una alimentación con un 3,7% en peso de agua.

Este tipo de dependencia del valor del parámetro α con la concentración de alimentación es habitual en membranas muy selectivas, ya que de acuerdo con la ecuación (3.3) para bajas concentraciones del compuesto que permea de forma preferente ($x \ll 1$), al tratarse de membranas muy selectivas, $y \ll 1$, por lo que el valor del factor de separación agua/IPA tiende a $\frac{1}{x}$, esto es, inversamente proporcional a la concentración de agua en la alimentación, aspecto que queda reflejado en los datos de la Figura 3.21.

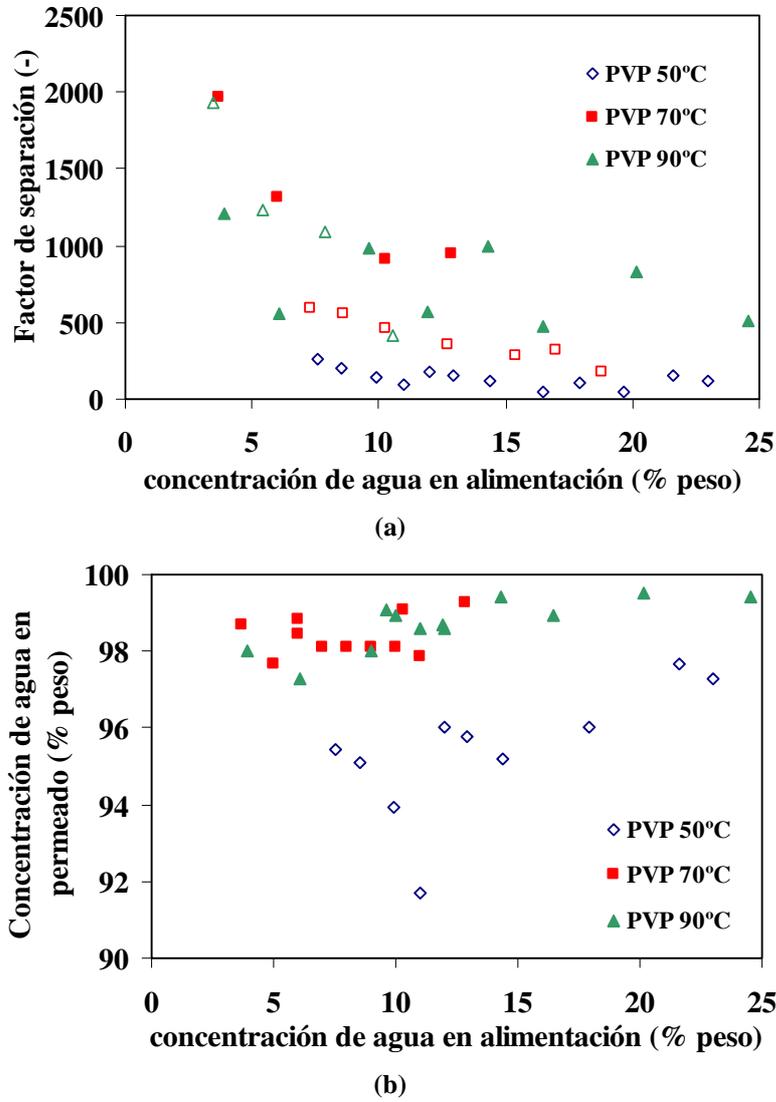


Figura 3.21. Evolución de la calidad del permeado con la concentración de agua en la alimentación a 50, 70 y 90°C, para la membrana Pervatech PVP. (a) Factor de separación; (b) concentración de agua en el permeado.

Como se ha observado en la Figura 3.20, el aumento de la temperatura de operación tiene el efecto de producir un aumento en el flujo de agua que atraviesa la membrana. Esta dependencia del flujo de permeado respecto de la temperatura se cuantifica normalmente según la relación exponencial de tipo Arrhenius (Feng y Huang, 1995), según la cual el flujo de permeado para cada componente de la mezcla puede ser derivado del modelo de solución-difusión y expresado en términos de la ecuación de Arrhenius de la forma siguiente:

$$J_i = \frac{J_{i0}}{\delta} \exp\left(\frac{-E_{J,i}}{RT}\right) \quad (3.5)$$

donde J es el flujo de permeado, E_J la energía de activación aparente, que es una combinación de las energías de activación para la difusión y la entalpía de adsorción, y que se considera de forma habitual como la energía necesaria para facilitar el salto de una molécula del componente que permea de un punto activo a otro de la membrana, J_0 es el factor pre-exponencial, que contiene los coeficientes de difusividad y solubilidad en la membrana; δ es el espesor de la membrana, R la constante molar de los gases, T es la temperatura y el subíndice i indica el compuesto permeable del cual se trate.

En la Figura 3.22 se representa el $\ln J_{agua}$ frente al inverso de la temperatura, para datos de flujo obtenidos a tres valores de la concentración de agua en la alimentación: 10%, 15% y 20% en peso. Se observa que la relación de tipo Arrhenius es válida para el transporte de agua a través de la membrana Pervatech PVP, obteniéndose tres rectas aproximadamente paralelas. El valor para la energía de activación aparente medio en este rango de concentraciones es $E_J = 32,8$ kJ/mol, de acuerdo con la ecuación (3.5).

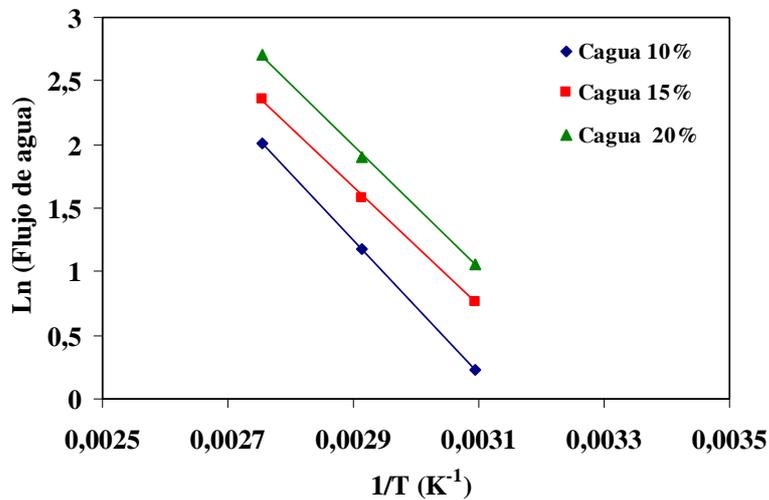
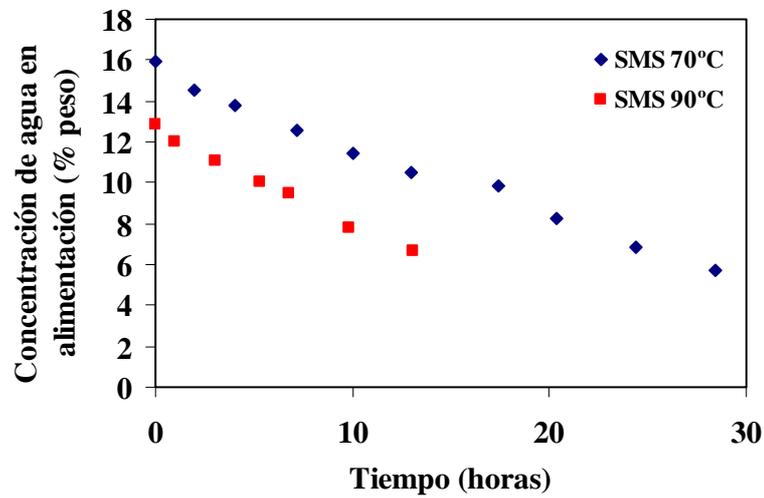


Figura 3.22. Membrana Pervatech PVP. Mezcla agua/IPA. Ln J_w vs. $1/T$, para tres concentraciones de agua en la alimentación.

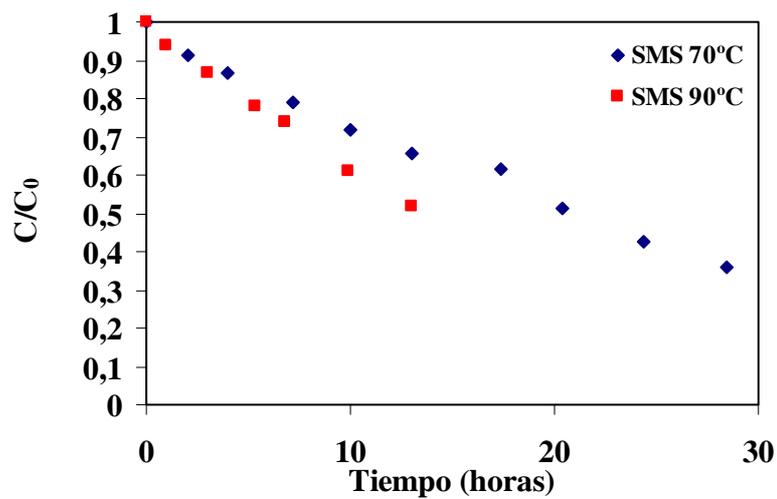
3.2.1.2. Membrana Sulzer SMS

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la caracterización de la membrana Sulzer SMS en la separación de mezclas agua/IPA mediante pervaporación.

En la Figura 3.23 se muestra la evolución del contenido de agua en la alimentación a lo largo del tiempo de experimentación, a dos temperaturas de operación, 70 y 90°C. La Figura 3.23b, al estar expresada en términos de concentración adimensional, permite apreciar que la pendiente de la gráfica concentración – tiempo aumenta al incrementar la temperatura de 70 a 90°C. La Figura 3.24 representa la evolución del flujo de permeado con el tiempo de experimentación. Debido a que los experimentos han sido realizados con mezclas de alimentación con diferentes concentraciones iniciales de agua, por lo que no se puede establecer una comparación directa de flujos a partir de la Figura 3.24.

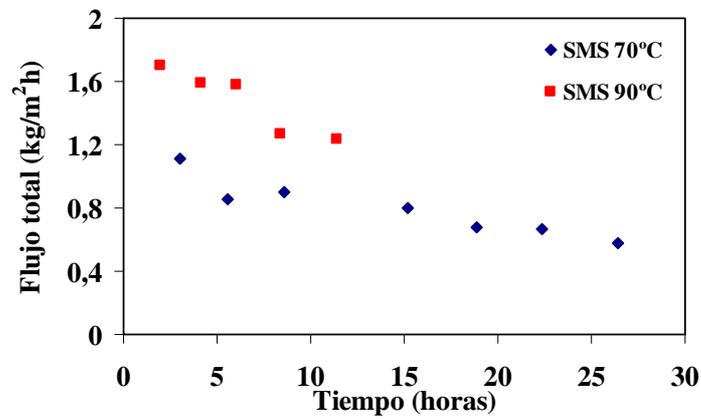


(a)

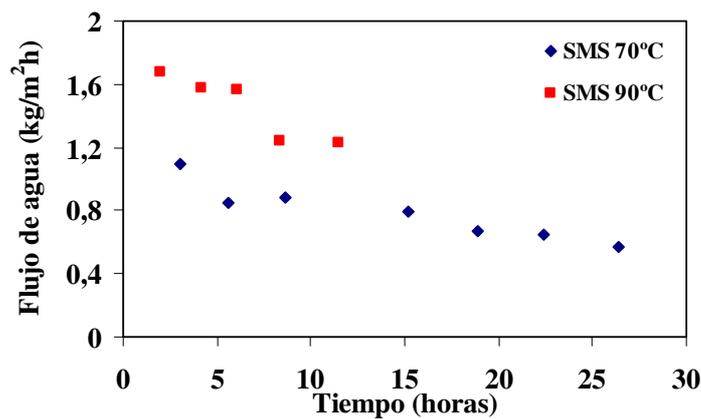


(b)

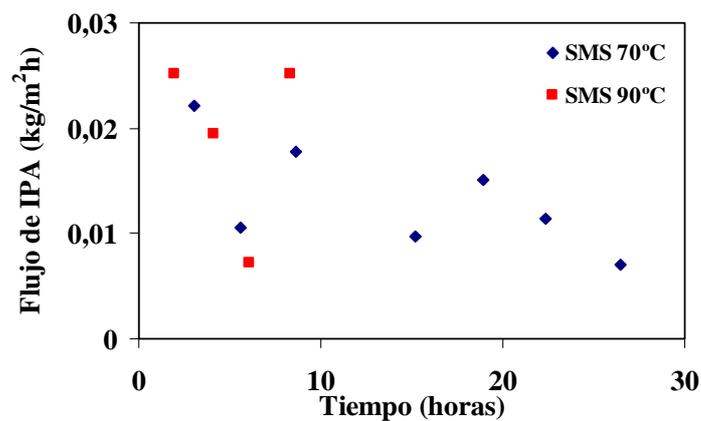
Figura 3.23 Evolución de la concentración de agua en la alimentación con el tiempo de pervaporación, con la membrana Sulzer SMS. (a) Porcentaje en peso de agua, (b) adimensional.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.24 Evolución del flujo de permeado con el tiempo de pervaporación, para la membrana Sulzer SMS. (a) flujo total, (b) flujo parcial de agua y (c) flujo parcial de IPA

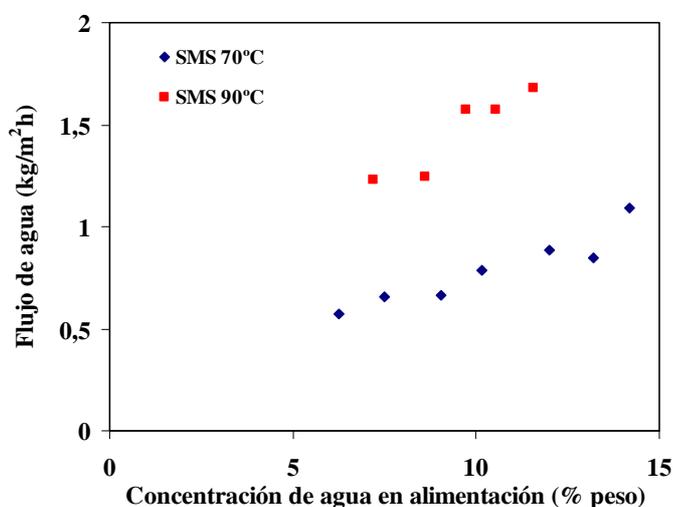
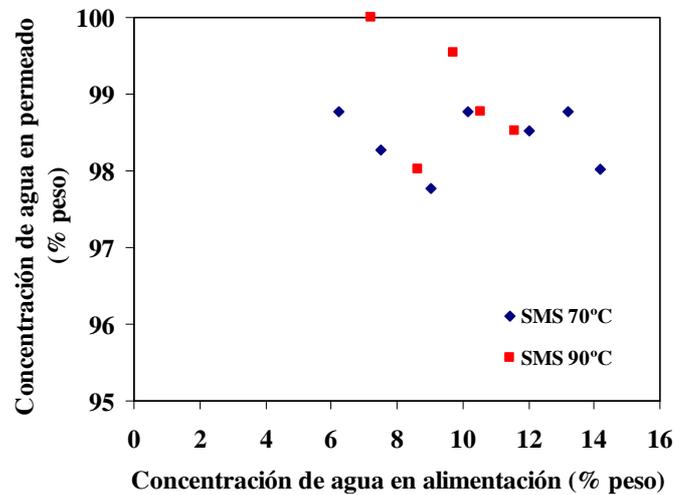
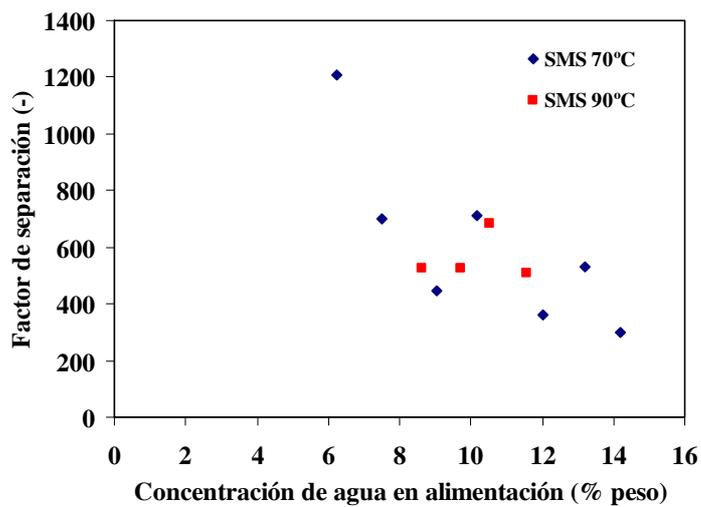


Figura 3.25 Evolución del flujo de agua permeado con la concentración de agua en la alimentación, para la membrana Sulzer SMS.

Combinando los datos experimentales representados en las Figuras 3.23 y 3.24, se puede representar el flujo de agua en función de la concentración de agua en la alimentación, a las distintas temperaturas de operación (Figura 3.25). El flujo de agua a través de la membrana disminuye a medida que decrece el contenido de agua de la alimentación. Por ejemplo, a 70°C, el flujo de agua decrece desde un valor de 1,1 kg/m²h a 14,2% en peso de agua, hasta 0,6 kg/m²h a 6,2% en peso de agua en la alimentación. El flujo de agua también aumenta al incrementar la temperatura de operación; así, por ejemplo, para un 10% en peso de agua en la alimentación, se obtiene un flujo de agua de 1,6 kg/m²h a 90°C mientras que a 70°C el flujo de agua a través de la membrana es de 0,8 kg/m²h.



(a)



(b)

Figura 3.26 Evolución de la calidad del permeado con la concentración de agua en la alimentación, para la membrana Sulzer SMS. (a) Concentración en peso de agua en el permeado; (b) factor de separación.

La selectividad de la membrana Sulzer SMS está representada en la Figura 3.26. Se observa un aumento pronunciado del valor del factor de separación al disminuir la concentración de agua en la alimentación por debajo del 10% en peso, alcanzando un valor de $\alpha = 1.210$ a una concentración del 6,2% en peso y 70°C.

3.2.2. Membranas de desarrollo propio de óxidos mixtos sílice y zirconia

En este apartado se investiga la caracterización de las membranas no comerciales, cuya preparación y caracterización estructural ha sido descrita en el Capítulo 2. Para ello, se realizan distintos ensayos de pervaporación con diferentes mezclas de agua/disolventes orgánicos y se estudia la influencia de variables de operación como la concentración de agua en la alimentación y la temperatura.

3.2.2.1. Membranas sintetizadas por el método *slip casting*

Las membranas desarrolladas según el método sol-gel polimérico y denominadas M0, M2, M3, M5 según la proporción molar de sílice y zirconia en la composición de su capa activa sea 0, 5, 10 o 20%, respectivamente, se caracterizan en ensayos de pervaporación en las condiciones recogidas en la Tabla 3.2, utilizando la instalación de pervaporación descrita en el apartado 3.1.3.

Tabla 3.2. Condiciones experimentales de la caracterización funcional de las membranas obtenidas por el método sol-gel polimérico y *slip casting*.

Mezcla de alimentación	agua / IPA
Concentración inicial de agua:	16 – 25 % peso
Temperatura	50, 70, 90 °C
Duración de los experimentos	4 – 8 horas (continuadas en lo posible)
Número de Reynolds	28.700 – 46.900

La Figura 3.27 representa la evolución del contenido de agua en la alimentación de agua/IPA con el tiempo de pervaporación, en función de la temperatura de operación. En la mayoría de los casos, para cada combinación de tipo de membrana y temperatura se realizaron dos experimentos que se representan de

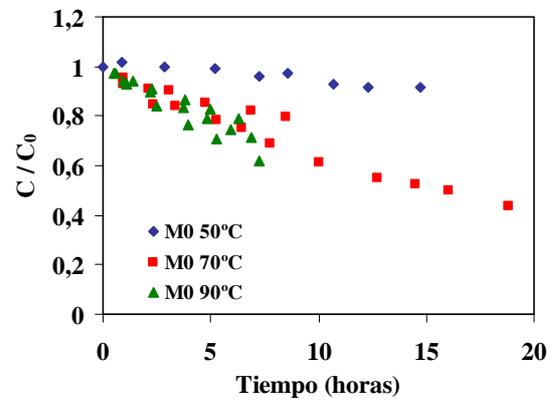
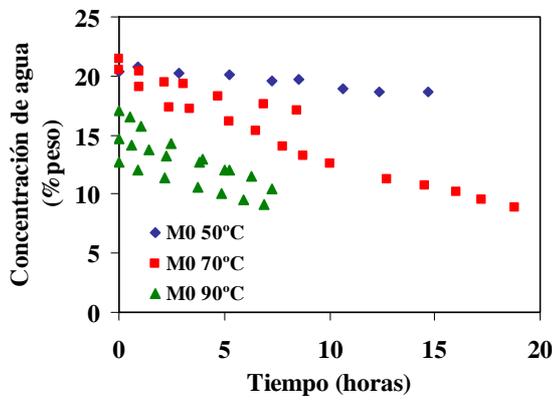
manera conjunta. La concentración de agua disminuye muy despacio, de forma especialmente notoria a la temperatura de 50°C, al contrario de lo que sucedía en los ensayos realizados con las membranas comerciales.

Esta diferencia se atribuye a dos motivos: por un lado, las membranas sintetizadas por el método sol-gel polimérico y *slip casting* tienen un área efectiva para la separación de 22 cm², frente al área de 51 cm² de la membrana Pervatech PVP o el área de 40 cm² de la membrana Sulzer SMS; por otro lado, la Figura 3.28, donde se representa el flujo de permeado frente al tiempo para estas membranas, pone en evidencia que el flujo de IPA a través de ellas está comprendido entre el 27% y el 47% del flujo total de permeado, es decir, la selectividad es mucho más baja que en el caso de las membranas comerciales.

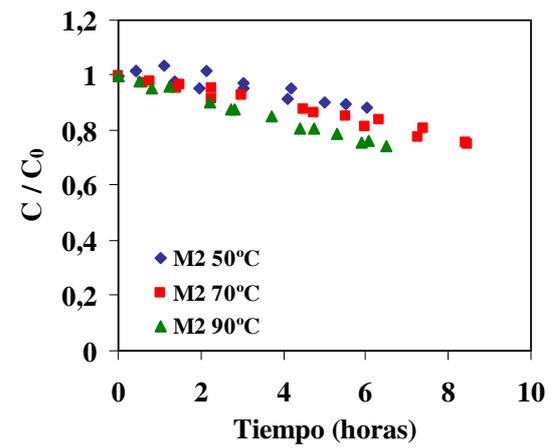
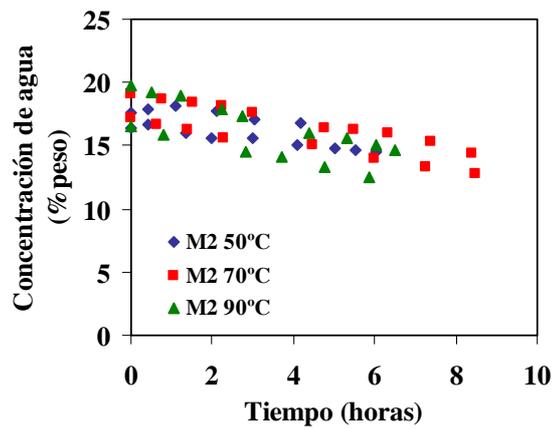
Las gráficas de la Figura 3.29 muestran la dependencia del flujo total y del flujo de agua en función de la concentración de agua en la alimentación agrupando en cada figura los datos obtenidos a una misma temperatura (70 ó 90°C) con las membranas M0, M2, M3 y M5, que se recuerda se diferencian en el porcentaje molar de zirconia contenido en la formulación de la capa activa de pervaporación.

Los valores de flujo de permeado son altos, tanto el de flujo total como el de agua; no obstante, es preciso notar que el flujo de agua constituye sólo un 64% del flujo total al 20% en peso de agua en la alimentación, hasta un 71% al 8% en peso de agua en la alimentación.

En la Tabla 3.3 se recogen los valores de la desviación media ponderada entre ensayos realizados a la misma temperatura. Los datos obtenidos con la membrana de sílice M0 A 70°C presentan una falta de reproducibilidad inadmisibles, con un valor de desviación estándar del 45%. Los ensayos realizados con la membrana de SiO₂-ZrO₂-10% (M3), también a 70°C, tampoco parecen ser reproducibles.



(a)



(b)

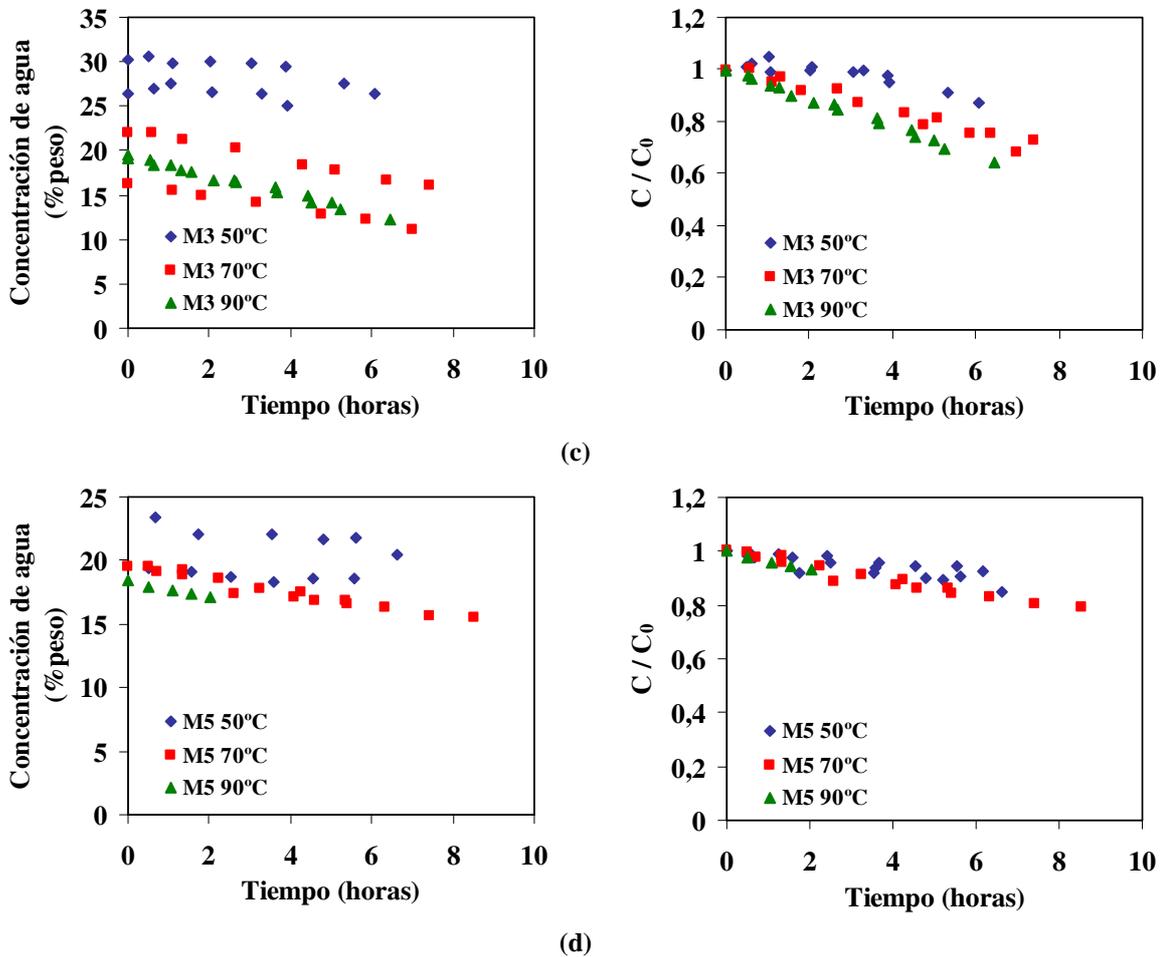
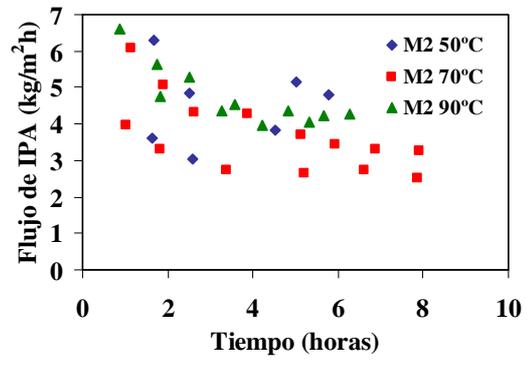
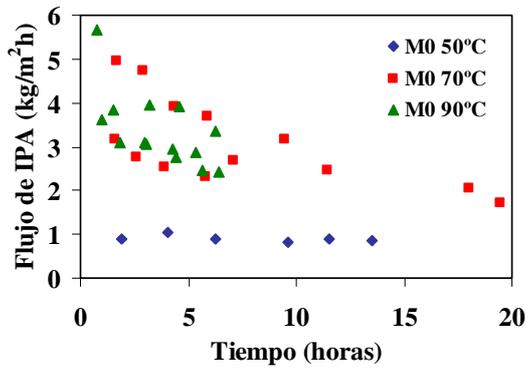
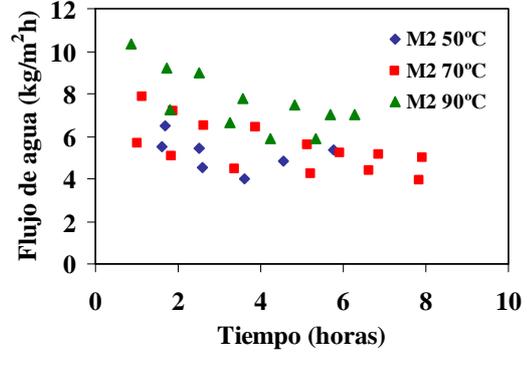
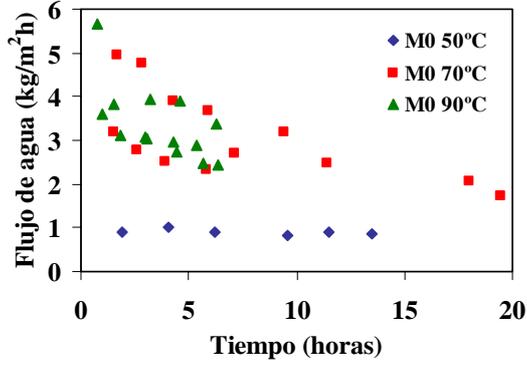
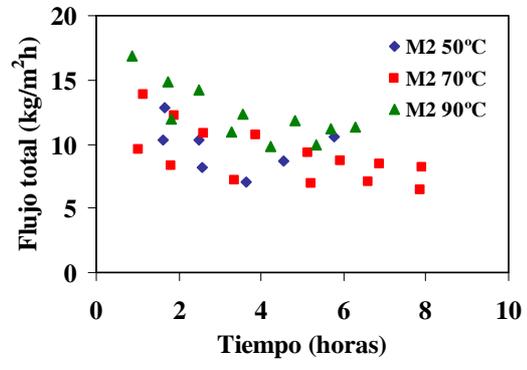
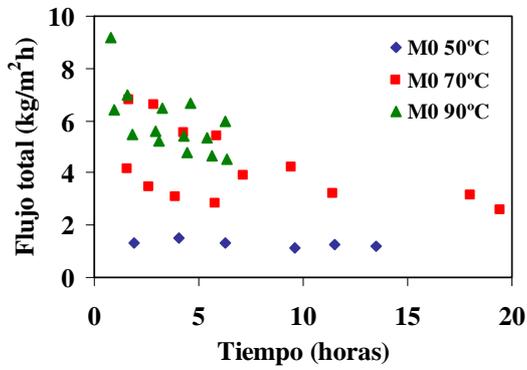


Figura 3.27. Evolución de la concentración de agua en la alimentación con el tiempo de pervaporación para las membranas M0 (a), M2 (b), M3 (c) y M5 (d) a distintas temperaturas.



(a)

(b)

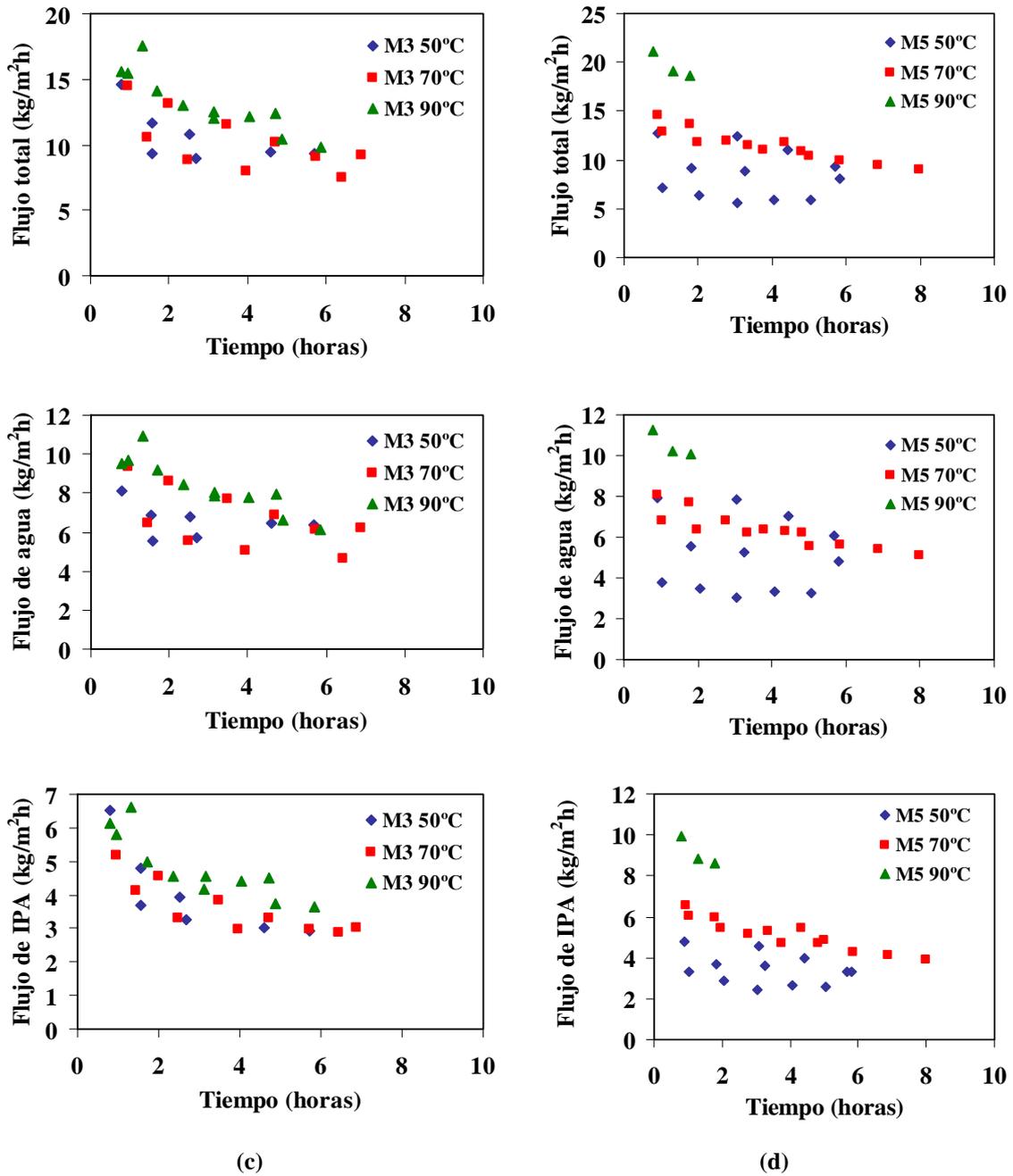
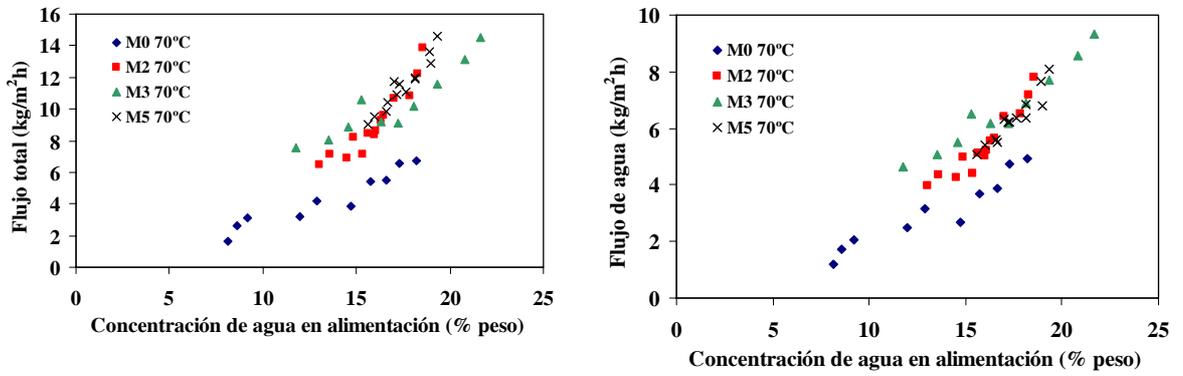
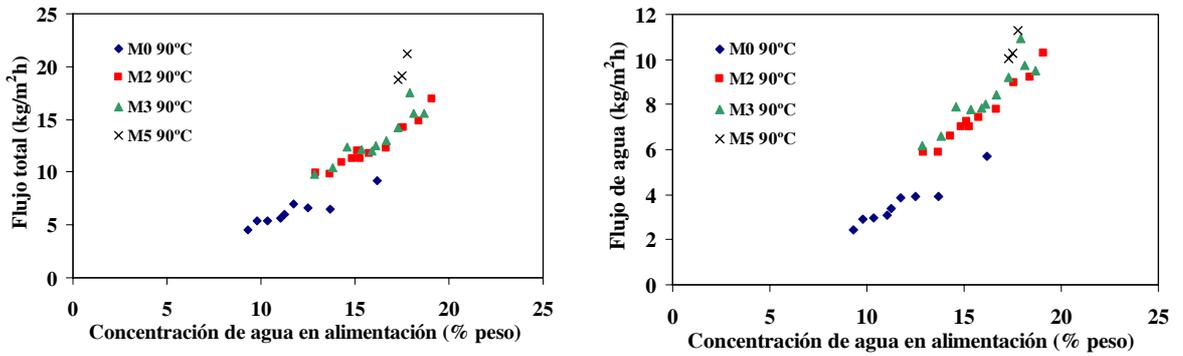


Figura 3.28. Evolución del flujo de permeado con el tiempo de pervaporación para las membranas M0 (a), M2 (b), M3 (c) y M5 (d).



(a)



(b)

Figura 3.29. Evolución del flujo de agua con la concentración de agua en la alimentación para las membranas M0, M2, M3 y M5, a una temperatura de 70°C (a) y 90°C (b).

Tabla 3.3. Desviación media ponderada entre los valores de concentración obtenidos la misma concentración de agua en ensayos de pervaporación de agua/IPA a la misma temperatura.

Membrana	Capa activa	T = 70°C	T = 90°C
M0	SiO ₂	45,1	9,6
M2	SiO ₂ -ZrO ₂ -5%	8,5	15,2
M3	SiO ₂ -ZrO ₂ -10%	18,4	10,1
M5	SiO ₂ -ZrO ₂ -20%	4,3	-

En la mayoría de los casos, a 50°C ha sido muy difícil obtener datos reproducibles, por lo que estos datos no se procesarán en mayor detalle y no se incluyen en los análisis que se presentan a continuación.

Volviendo a la Figura 3.29, hay que destacar que la dependencia del flujo de agua en función de la concentración en las membranas de óxidos mixtos de sílice y zirconia en proporciones molares de 5, 10 y 20% (M2, M3 y M5) es similar, observándose una superposición en los datos, lo que indica que el contenido en zirconia no es una variable que influya en el flujo. Además, se observa un comportamiento diferenciado respecto de la membrana de sílice, para la que el flujo de permeado, tanto total como de agua, es siempre inferior al flujo en las membranas de óxidos mixtos

Con respecto a la selectividad que ofrecen estas membranas, las gráficas de la Figura 3.30 representan la concentración de agua en el permeado en función del contenido de agua en la alimentación. Para dibujar estas gráficas, se han tomado todos los datos de los ensayos realizados a la misma temperatura de operación. Aunque los datos obtenidos con la membrana de sílice (M0) ofrecen mucha dispersión a 70°C, en general se observa que estas membranas permiten obtener permeados con un contenido de agua comprendido entre el 50 y el 70% en peso, para las cuatro membranas analizadas en este apartado. Este da lugar a valores de selectividad inferiores a $\alpha = 30$, a 70°C, y $\alpha = 15$, a 90°C, como se observa en la Figura 3.30.

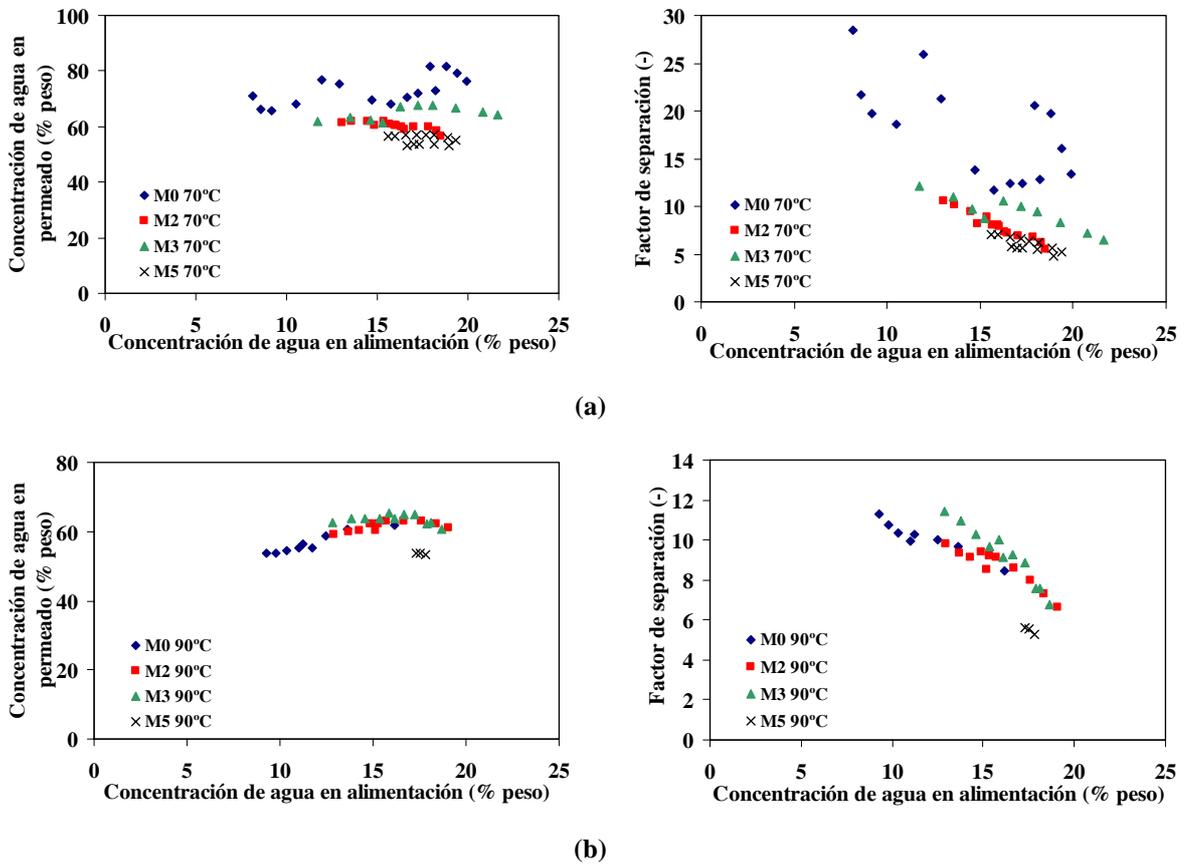


Figura 3.30. Calidad del permeado expresado como concentración de agua en el permeado y factor de separación, frente a la concentración de agua en la alimentación, para las membranas M0, M2, M3 y M5 a 70°C (a) y a 90°C.

Estos valores son mucho más bajos que los obtenidos para las membranas de sílice comerciales, recordando que la membrana Pervatech PVP tiene una selectividad en la separación de mezclas agua/isopropanol, de $\alpha = 312$ y $\alpha = 537$ a 70 y 90°C, respectivamente, y la membrana Sulzer SMS permite obtener una selectividad $\alpha = 166$ a 70°C, para una concentración de agua en la alimentación del 15% en peso en todos los casos. No obstante, al menos se asegura la afinidad de las membranas sintetizadas por el método sol-gel polimérico y *slip casting* por el agua, ya que se consigue un permeado enriquecido en este componente.

Hay pocas referencias en la bibliografía relativas a factores de separación bajos en pervaporación. En la mayoría de los casos se refieren a membranas poliméricas, utilizadas en la deshidratación de disolventes orgánicos, como $\alpha = 8,5$ para la membrana de PVP-PFTE de Aptel *et al.* (1976); $\alpha = 10,4$ con la membrana de PAN-PVPD de Nguyen *et al.* (1985), ambas a 5,9% en peso de agua en una alimentación de THF.

En cuanto a las membranas mixtas inorgánicas-orgánicas, Bruggen *et al.* (1999) presentan valores de retención de isopropanol menores del 20% para una membrana de nanofiltración de polisulfona con relleno inorgánico; atribuyéndolos al gran tamaño de corte de los poros de la membrana (~ 2.000 - 3.000).

Respecto a las membranas cerámicas aplicadas en pervaporación, Casado L. *et al.* (2003) han usado membranas de mordenita para deshidratar mezclas de agua/etanol, obteniendo unos factores de separación del orden de $\alpha = 40$ a $\alpha = 80$ a una concentración inicial de agua del 15% en peso, a 92°C. Sano *et al.* (1995) emplearon una membrana de silicalita para separar metanol y MTBE a 50°C, obteniendo un factor de separación de $\alpha = 9$ a una concentración de metanol del 5%. Elshof *et al.* (2003) han estudiado la deshidratación mediante pervaporación usando una membrana de sílice (de área = 16 cm²), obteniendo un factor de separación, para un 10% de agua en metanol, de 7, 12, 18 y 25, a las temperaturas de operación de 50, 60, 70 y 80°C, respectivamente. Todos estos valores están recogidos a continuación en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Algunas referencias bibliográficas sobre factores de separación bajos en pervaporación.

Material de la membrana	Separación A/B	A (% peso)	T (°C)	Factor de separación	Referencia bibliográfica
PVP-PFTE	agua/THF	5,9		8,5	Aptel <i>et al.</i> (1976)
PAN-PVPD	agua/THF	5,9		10,4	Nguyen <i>et al.</i> (1985)
Mordenita	agua/etanol	15	92	40 - 80	Casado L. <i>et al.</i> (2003)
Silicalita	metanol/MTBE	10	50 70	7 18	Elshof <i>et al.</i> (2003)
SiO ₂ -ZrO ₂ -5%	agua/IPA	15	70 90	8,8	Este trabajo
SiO ₂ -ZrO ₂ -10%	agua/IPA	15	70 90	10	Este trabajo

Como se ha observado hasta ahora, el flujo de permeado se incrementa a medida que aumenta la temperatura de operación. No se presenta el análisis de la dependencia de temperatura según la relación de tipo Arrhenius de la ecuación (3.5), debido a la escasez de datos a 90°C para la membrana M5, así como la gran dispersión observada a 50°C para todas las membranas, que ha llevado a descartarlos de análisis posteriores.

Efecto del reciclado del soporte comercial

Algunas de las membranas preparadas según la ruta del gel polimérico se agrietaron tras el tratamiento térmico, a pesar de haber sido sintetizadas en las condiciones más adecuadas según análisis previo. Estas membranas fueron desechadas y se procedió al reciclado de los soportes cerámicos comerciales de γ -alúmina. El reciclado de estos soportes se realiza sumergiendo la membrana durante unos minutos en una disolución de ácido fluorhídrico (HF) al 20% en peso, envolviendo los extremos esmaltados con cinta de teflón para protegerlos del ataque del ácido.

Se presenta a continuación el efecto de este reciclado sobre la membrana M4, según la denominación indicada al comienzo de este apartado; esta información puede ser de interés para su consideración en los procedimientos de preparación de membranas. Sobre el soporte reciclado, se prepara una membrana con capa activa de sílice-zirconia al 15% de zirconia. El comportamiento de esta membrana en PV se estudia a partir de una mezcla de alimentación del 20% en peso de agua en IPA para conocer sus características funcionales. La Figura 3.31 muestra la evolución de la concentración de agua y la alimentación en el permeado, frente al tiempo de pervaporación, a 50°C.

Tras un periodo de acondicionamiento habitual para las membranas de pervaporación, la concentración de agua en la alimentación resulta ser la misma que en el permeado, lo que significa que la membrana no tiene ningún rendimiento en separación. Este comportamiento es diferente al observado sobre soportes nuevos, por lo que se atribuye al reciclado del soporte. Es posible que el HF empleado en el reciclado haya destruido la capa intermedia de γ -alúmina además de la capa activa de óxidos mixtos de sílice y zirconia.

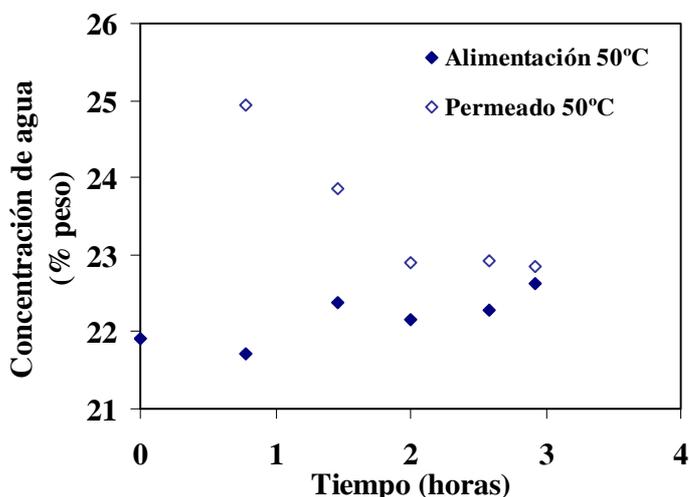


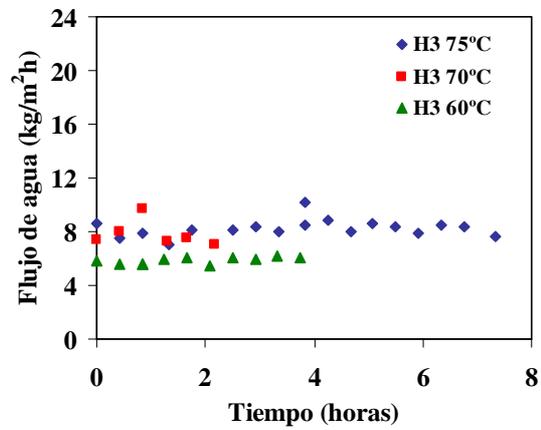
Figura 3.31. Evolución de la concentración de agua en el permeado y la alimentación con el tiempo de pervaporación a 50°C, para una membrana de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-15\%}$ sobre soporte reciclado.

3.2.2.2. Membranas sintetizadas por el método "hot coating"

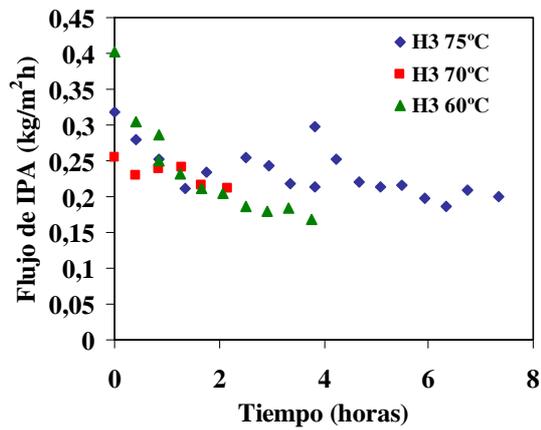
A continuación se presentan los resultados relativos a la caracterización funcional en pervaporación de las membranas preparadas según el método sol-gel coloidal y *hot coating*, cuya capa activa recordemos que tiene una composición de SiO₂-ZrO₂-50%, denominadas H1, H2, H3 y H4, respectivamente. Estos ensayos de pervaporación se han realizado en la instalación de pervaporación a presión atmosférica en la Universidad de Hiroshima, descrita en el apartado anterior. Se emplean para la caracterización mezclas de alimentación de agua/IPA y agua/acetona, preparadas en el laboratorio. Se trabaja en el rango de temperaturas de 50 a 75°C en el caso de las disoluciones de agua en IPA, y a la temperatura de 55°C en el caso de la mezcla agua/acetona.

También se han efectuado algunos ensayos sobre el funcionamiento de una de estas membranas en la deshidratación de mezclas de agua/IPA y agua/acetona en presencia de impurezas de otro componente, 1-butanol.

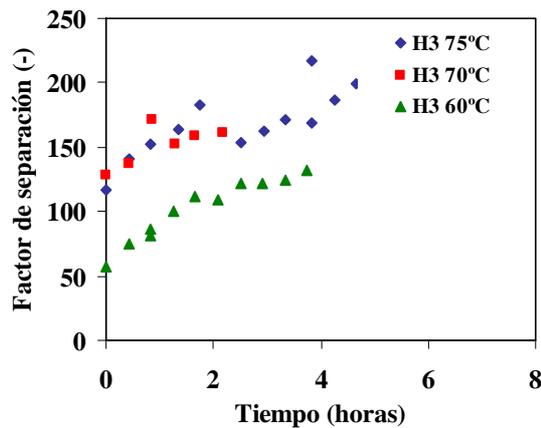
La Figura 3.32 representa los resultados de los ensayos de pervaporación de la mezcla de agua/IPA a concentración constante de 20% en peso de agua. Este ensayo se realizó exclusivamente con la membrana H3, a distintas temperaturas. Los valores de flujo de agua obtenidos a 70 y 75°C se superponen, manteniéndose en torno a 8 kg/m²h. A 60°C, el flujo de agua tiene un valor de 6 kg/m²h. El flujo de IPA decrece a las tres temperaturas de modo similar, desde un valor inicial en torno a 0,3 kg/m²h hasta un valor constante de 0,2 kg/m²h en el ensayo de mayor duración realizado a 75°C. Una vez que el flujo del componente orgánico presenta un valor constante, se da por terminado el ensayo de pervaporación a concentración constante.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.32. Alimentación: 20% en peso de agua en IPA, concentración constante; membrana: H3 (SiO₂-ZrO₂-50%). Flujo de agua (a); Flujo de IPA (b); Factor de separación (c).

Este descenso del flujo del componente orgánico se asocia a un período de acondicionamiento de la membrana. Este fenómeno, es decir, una adaptación lenta, dependiente del tiempo, de las propiedades de transporte a las condiciones variables de proceso, es frecuente en pervaporación (Rautenbach y Hömmerich, 1998). En la bibliografía hay varios trabajos orientados al estudio de este comportamiento, la mayoría utilizando membranas poliméricas (Ortiz *et al.*, 2002). Se ha comprobado que en general las membranas poliméricas necesitan mucho tiempo para alcanzar las condiciones estacionarias, caracterizadas por un flujo y una selectividad constantes. En la Figura 3.32 se observa que la membrana H3 de SiO₂-ZrO₂-50% alcanza las condiciones estacionarias al cabo de 2 horas de experimentación. Este acondicionamiento, además, se traduce en un incremento de la selectividad de la membrana, expresada como factor de separación calculado según la ecuación (3.3), de $\alpha = 120$ a $\alpha = 200$ a 70 y 75°C, y de $\alpha = 50$ a $\alpha = 130$ a 60°C.

Las membranas, una vez acondicionadas, se utilizan en experimentos de PV realizados en discontinuo con una mezcla de alimentación cuya concentración de agua disminuye con el tiempo. La caracterización se lleva a cabo con dos mezclas: agua/IPA, a 75°C (Figura 3.33) y agua/acetona, a 55°C (Figura 3.34).

En la Figura 3.33 se muestra que, para un 10% en peso de agua en la alimentación, las membranas H1 y H3 dieron valores de flujo de agua de 5 kg/m²h y las membranas H2 y H4 dieron flujos de agua de 3 kg/m²h, a 75°C. Ambos valores de flujo de agua son mayores que los encontrados en la bibliografía. Sekulic *et al.* (2002) obtuvieron un valor de flujo total de 0,7 kg/m²h para una membrana de SiO₂-ZrO₂-30% a 80°C y 10% en peso de agua. Verkerk *et al.* (2001) han publicado un flujo de 0,4 kg/m²h para una membrana de sílice amorfa a 70°C y 7% en peso de agua en IPA.

Para una concentración de agua en la alimentación menor del 20% en peso, la dependencia del flujo de agua con la concentración muestra una tendencia lineal, que sin embargo no es aplicable para contenidos de agua superiores.

En la Figura 3.34 se muestran los resultados obtenidos en la caracterización funcional de las membranas con respecto a la mezcla agua/acetona. Para un 10% en

peso de agua en la alimentación, la membrana H1 dio un valor de flujo de agua de 5 kg/m²h, y las membranas H2 y H4 dieron flujos de agua de 3 kg/m²h, a 55°C.

Se trata de valores del flujo de agua muy similares a los obtenidos con la mezcla agua/IPA, a pesar de ser ensayos realizados a temperaturas muy diferentes.

En cuanto a la evolución del flujo de agua en función de la concentración, la dependencia del flujo de agua con la concentración muestra tendencias significativamente diferentes en la separación de agua/IPA y de agua/acetona, con una clara falta de linealidad. Ambas observaciones parecen indicar que la concentración de agua en la alimentación no es la variable a tener en cuenta en la interpretación de los datos de flujo, y que probablemente sea la actividad de agua la variable a considerar.

En cuanto a la selectividad de estas membranas, en la separación de mezclas agua/IPA, la Figura 3.33b muestra que el contenido de agua en el permeado se mantiene constante a lo largo de todos los experimentos y superior a un valor de 98% en peso, excepción hecha de la membrana H4, que revela que algunos agujeros o *pinholes* del soporte cerámico comercial no pudieron subsanarse durante el procedimiento de preparación de la membrana.

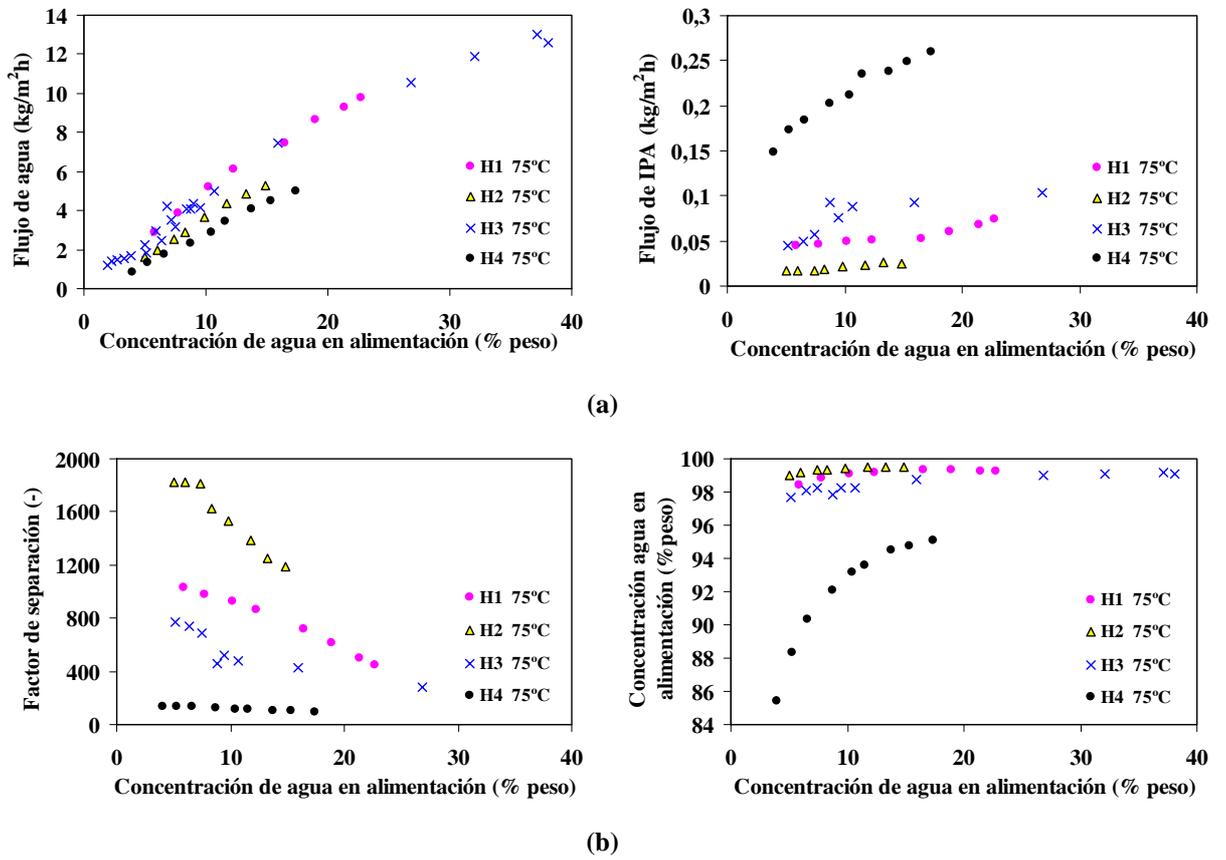


Figura 3.33. Flujo de agua y de IPA (a) y del factor de separación y contenido de agua en el permeado (b) frente a la concentración de agua en la alimentación; membranas H1, H2, H3, H4; temperatura = 75°C; alimentación = agua/IPA.

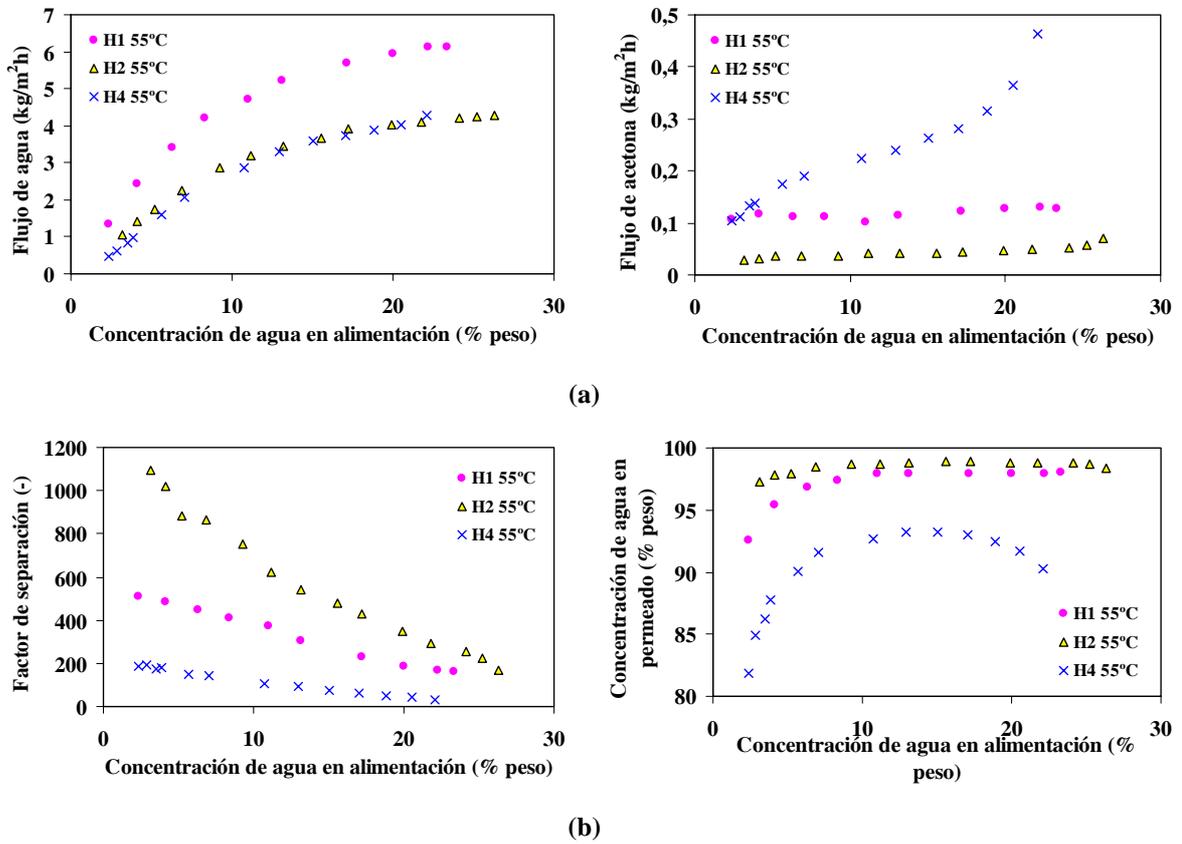


Figura 3.34. Flujo de agua y de acetona (a) y del factor de separación y contenido de agua en el permeado (b) frente la concentración de agua en la alimentación; membranas H1, H2, H4; temperatura: 55°C; alimentación: agua/acetona.

Se observa también en la Figura 3.33 que las membranas H1, H2, H3 y H4 alcanzan valores del factor de separación de agua/IPA muy diversos, resumidos en la Tabla 3.5, junto con los de la separación de agua/acetona. Estas diferencias se atribuyen a las diferencias en el procedimiento de preparación mediante la técnica *hot coating*. Como se explicó en el apartado 2.3, la membrana de SiO₂-ZrO₂-50% se forma depositando varias capas de soles coloidales de tamaño de partícula decreciente con el fin de estrechar la apertura de los poros en la superficie externa de la membrana, y corregir defectos o *pinholes* en las capas intermedias de la misma. Cuantas más veces se haya repetido esta operación, mayor será el espesor final de la capa activa y menor el flujo de permeado. De esta manera, a la vista de la Figura 3.33, se puede concluir que la membrana H1 es la que tiene un espesor más fino, la membrana H2, más selectiva, tiene una distribución del tamaño de poros más estrecha y uniforme, esto es, las capas han sido depositadas con mayor pericia, la membrana H3 tiene una capa aparentemente delgada que permite un flujo muy elevado, y una selectividad moderada, mientras que en la membrana H4 parecen quedar poros grandes que dejan pasar el IPA, haciendo de esta membrana poco selectiva, como revelan los valores del factor de separación recogidos en la Tabla 3.5. No se tendrán en cuenta los datos de la membrana H4 para posteriores análisis.

Tabla 3.5. Valores del factor de separación obtenidos para las membranas sintetizadas por el método *hot coating*, en la separación de agua/IPA a 75°C y agua/acetona a 55°C.

Membrana	Factor de separación al 5% en peso	
	Agua/IPA	Agua/acetona
H1	1.020	468
H2	1.820	882
H3	769	-
H4	137	152

En cuanto a la selectividad de la separación de la mezcla de agua y acetona, presenta valores menores que en el caso de la separación de agua/IPA a 75°C. Esta diferencia se atribuye a que la molécula de acetona es más compacta que la de isopropanol, por lo que puede pasar por espacios de poros en la membrana donde éste último queda retenido, bien sea por el efecto de tamizado molecular, bien por interacciones con el material de la capa activa de la membrana (Yang, 2002).

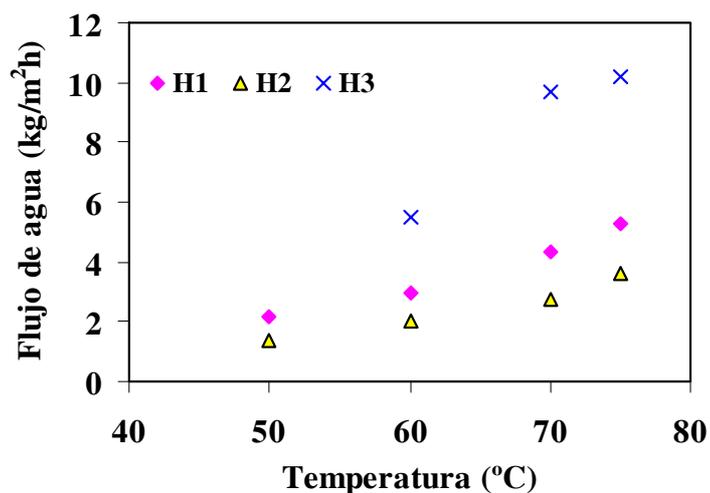
Para el estudio de la influencia de la temperatura se realizaron ensayos de pervaporación con la mezcla de agua/IPA, a temperatura y concentración constantes, para valores de temperatura de 50, 60, 70 y 75°C. Mientras que los experimentos con las membranas H1 y H2 se han realizado con mezclas 10% agua / 90% IPA, para la membrana H3 se ha utilizado una mezcla 20% agua / 80% IPA.

En la Figura 3.35 se representa la dependencia del flujo de agua respecto de la temperatura de operación. Como se viene observando, el flujo aumenta al trabajar a mayor temperatura. Aunque parece que para la membrana H3 este incremento es más marcado, hay que tener en cuenta en la interpretación de los resultados que estos datos fueron obtenidos a una concentración de agua en la alimentación del 20% en peso, en lugar del 10% en peso como en los demás casos. A mayor contenido de agua, es lógico que el flujo de agua sea más elevado que para los resultados obtenidos con las membranas H1 y H2.

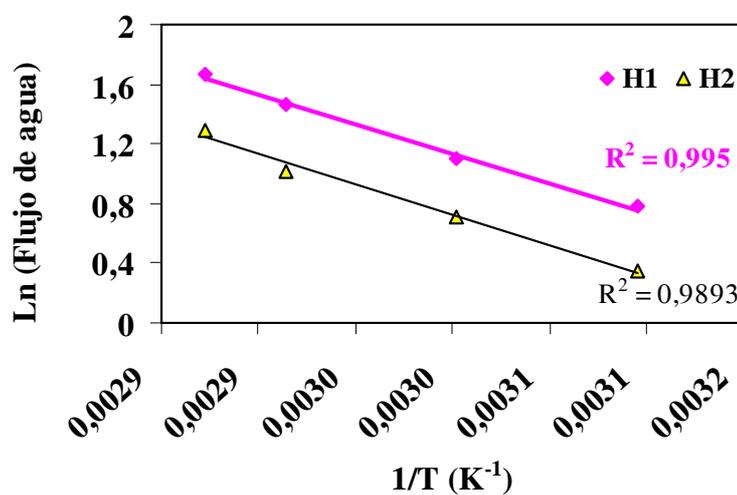
En la Figura 3.35 se comprueba también que la dependencia del flujo de agua con la temperatura sigue una relación de tipo Arrhenius, como ocurría para las membranas comerciales de sílice (Sulzer SMS y Pervatech PVP) y las membranas M0, M2, M3 y M5 sintetizadas según el método del gel polimérico y *slip casting*.

A partir de estos datos y la ecuación (3.5) se pueden calcular los valores de la energía de activación aparente que es necesaria para que se produzca el transporte de agua a través de cada una de estas membranas. Así, como las rectas $\ln J_w$ vs. $1/T$ son paralelas, se puede asumir un valor medio para las membranas H1 y H2 al 10% en peso de agua en la alimentación de la energía de activación aparente, esto es, $E_J = 33,69$ kJ/mol.

El efecto de la temperatura sobre el factor de separación está representado en las gráficas de la Figura 3.36. No existe un incremento apreciable de la selectividad al aumentar la temperatura desde 50 hasta 90°C.



(a)



(b)

Figura 3.35. Flujo de agua frente a la temperatura; membranas H1, H2, H3 y H4; alimentación: 10% en peso de agua en IPA (a membrana H3, 20% en peso de agua en IPA). Datos obtenidos a concentración constante.

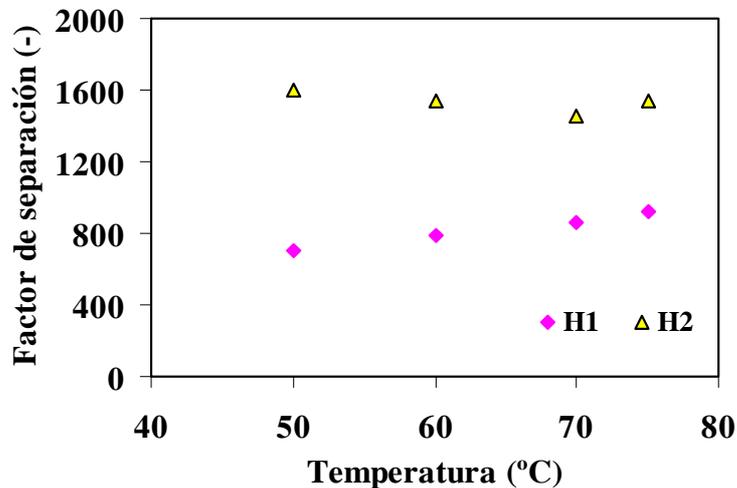


Figura 3.36 Influencia de la temperatura sobre el factor de separación, α , de las membranas H1 y H2 a 10% en peso de agua en IPA.

Efecto de impurezas

El tamaño molecular y la afinidad del material de la membrana por los disolventes orgánicos de la alimentación ejercen un efecto importante sobre el rendimiento de separación de una membrana. Ya se ha visto en las Figuras 3.33 y 3.34 cómo las membranas H1, H2 y H4 exhiben un comportamiento diferente en la pervaporación de mezclas de agua/IPA y de agua/acetona. En la industria, se trata en general de separar corrientes multicomponentes, por lo que se prevé un comportamiento distinto. El objetivo de la experimentación que se va a describir a continuación es comprobar el rendimiento de la membrana en presencia de impurezas que pueden estar presentes en las corrientes orgánicas que se manejan en los procesos industriales.

Para ello, se preparan mezclas agua/IPA y agua/acetona al 10% en peso de agua, a las que se van a ir añadiendo pequeñas cantidades de 1-butanol de forma gradual, desde una concentración de 0,001% hasta 0,21% en peso. Las condiciones

de operación se establecen en 75°C para la mezcla agua/IPA y 55°C para la mezcla agua/acetona, con 1 mmHg de presión del permeado. La Figura 3.37 compara el funcionamiento de una de las membranas de SiO₂-ZrO₂-50% (H4) en presencia de impurezas de 1-butanol.

Si se ha utilizado la membrana H4 en estos experimentos es porque ésta ha mostrado el rendimiento más bajo en la separación de mezclas binarias de agua/IPA y agua/acetona. Se pretende averiguar si la presencia de un compuesto como el 1-butanol, con mayor tamaño molecular y afinidad por la membrana igual o mayor que el isopropanol, puede favorecer la selectividad de la dicha membrana en la separación de este tipo de mezclas, al quedar retenido sobre la superficie bloqueando los poros más grandes que limitan la selectividad en el caso de las mezclas binarias.

En la Figura 3.37 se representan también valores de flujo de agua, de flujo de orgánico y factor de separación obtenidos a la misma concentración de agua en la alimentación, en el caso de las mezclas binarias sin 1-butanol. No se aprecia un efecto aparente sobre el rendimiento de la membrana de la presencia de impurezas de 1-butanol en la alimentación.

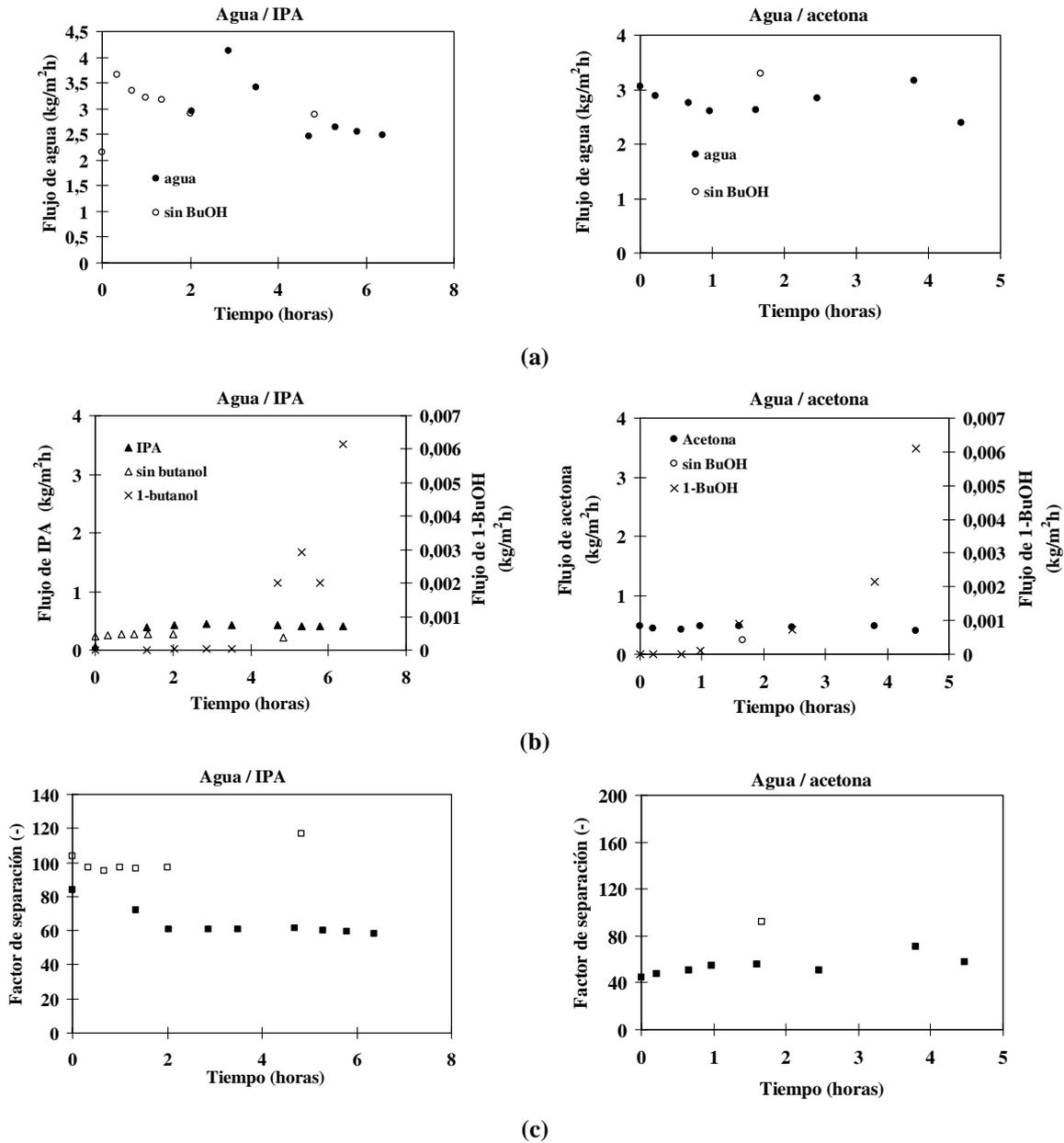


Figura 3.37. Flujo de agua (a), flujo de componentes orgánicos (b), flujo de 1-butanol y factor de separación (c) en función del tiempo, para la membrana H4, utilizando dos mezclas de alimentación: 10%agua/90%IPA (izquierda) y 10%agua/90%acetona (derecha) a las que se les añaden trazas de 1-butanol. Símbolos huecos: datos obtenidos para la mezcla binaria; símbolos llenos: datos obtenidos en presencia de trazas de 1-butanol.

3.2.3. Comparación de valores de flujo y selectividad

La Tabla 3.6 resume las características funcionales de las membranas cerámicas de pervaporación recogidas en la bibliografía, relativas a la deshidratación de la mezcla agua/IPA, junto con los resultados obtenidos en este trabajo con las membranas de sílice comerciales y las membranas de desarrollo propio de óxidos mixtos basadas en sílice y zirconia.

De las membranas comerciales aquí analizadas, la membrana Pervatech PVP proporciona el flujo de agua más elevado, lo que implicaría un diseño de proceso más eficaz al requerir menor área de membrana para llevar a cabo la separación. Por el contrario, la membrana Sulzer SMS resulta más selectiva, obteniéndose un permeado más rico en agua, aunque el flujo de permeado resulta bastante menor.

En cuanto a las membranas de desarrollo propio de óxidos mixtos de sílice y zirconia, proporcionan en general flujos de la misma magnitud que los de la membrana Pervatech PVP, siendo las membranas M2, M3 y M5 muy poco selectivas, y eso a pesar de que no se disponen de suficientes datos a la concentración del 10% en peso de agua, y se presentan los datos obtenidos al 15% en peso para la comparación.

Por otro lado, los resultados obtenidos para la membrana H2, demuestran que el método sol-gel coloidal y *hot coating* permite obtener membranas de flujos altos, similares a los de la membrana Pervatech PVP, y selectividades que alcanzan valores similares a los obtenidos con la membrana Sulzer SMS.

Comparando estos valores de flujo de agua y selectividad, con los publicados en la bibliografía respecto a una membrana de sílice fabricada por el ECN, que puede suponerse de características similares a la membrana Sulzer SMS, se observa que los valores de flujo y selectividad obtenidos por otros autores para separar la mezcla estándar de agua/IPA son del mismo orden de magnitud o inferiores que los presentados en este trabajo para la membrana Sulzer SMS, excepto quizás los publicados por Verkerk *et al.* (2001). En cuanto a otras membranas de sílice o de óxidos mixtos, los trabajos de otros autores dan lugar a flujos y selectividades más bajos que los aquí presentados, exceptuando las membranas preparadas por el

método sol-gel polimérico y *slip casting*, M2, M3 y M5, por supuesto, así como el trabajo de Asaeda *et al.* (2002a y b).

A modo de comparación, se incluyen también en la Tabla 3.6, los datos encontrados en la bibliografía referidos a pervaporación de mezclas de agua/IPA utilizando membranas de zeolita. Las membranas de zeolita tienen en general flujos mucho menores que las de óxidos amorfos basados en sílice, y selectividades más altas. Sólo los datos relativos a la membrana comercial de zeolita NaA de Mitsui Engineering & Shipbuilding Co. publicados por Okamoto *et al.* (2001) presentan valores de flujo comparables a los de las membranas de sílice.

En cualquier caso, estos resultados reflejan que si bien la capacidad de separación de una membrana se expresa en términos de flujo y selectividad, normalmente hay que llegar a un compromiso entre estos dos factores, ya que en general al aumentar uno, el otro factor disminuye. Como ambos son importantes en el proceso de separación, algunos autores definen un índice de separación por pervaporación (PSI) (Feng y Huang, 1997; Verkerk *et al.*, 2001) para medir la capacidad de separación de una membrana, como el producto entre el flujo de permeado y la selectividad. Considerando que cuando $\alpha = 1$, no hay separación pero el índice PSI puede ser aún muy alto en membranas muy porosas, se multiplica el flujo por $(\alpha - 1)$, de modo que un PSI = 0 indica la ausencia de separación.

La mayoría de las membranas para las que hay datos disponibles, muestran un descenso en el valor del PSI al aumentar la temperatura de operación, como también observaron Verkerk *et al.* (2001). Las membranas de desarrollo propio de este trabajo presentan valores de PSI del mismo orden de magnitud que los aportados por otros autores para membranas similares (Sekulic *et al.*, 2002). De las membranas de zeolita, sólo los datos aportados por Okamoto *et al.* (2001) para la membrana comercial de zeolita NaA de Mitsui superan el índice PSI de todas las membranas inorgánicas aquí resumidas.

Tabla 3.6 Resumen de las características funcionales de distintas membranas inorgánicas para el sistema agua/IPA.

Membrana	Espesor capa activa (nm)	Concentración Agua (% peso)	Temperatura (°C)	Flujo permeado (kg/m ² h)	Factor de separación (-)	PSI	Referencia bibliográfica
SiO ₂ (Sulzer SMS)	150	10	70	0,8	714	564	Este trabajo.
			90	1,6	2.028	3.245	
SiO ₂ (Pervatech PVP)	10 - 20	10	50	1,3	140	176	Este trabajo.
			70	4,8	480	2.299	
			90	8,2	985	8.038	
M2 (SiO ₂ -ZrO ₂ -5%)	ND	15	70	5,1	8,1	41	Este trabajo.
			90	7,01	4,1	28	
M3 (SiO ₂ -ZrO ₂ -10%)	ND	15	70	6,5	8,7	57	Este trabajo.
			90	7,9	10	79	
M5 (SiO ₂ -ZrO ₂ -20%)	ND	15	70	5,1	7,1	36	Este trabajo.
H1 (SiO ₂ -ZrO ₂ -50%)	500	10	75	5,2	922	4.822	Este trabajo.
H2 (SiO ₂ -ZrO ₂ -50%)	500	10	75	3,6	1.534	5.599	Este trabajo.
H3 (SiO ₂ -ZrO ₂ -50%)	500	10	75	5,0	474	2.370	Este trabajo.
H4 (SiO ₂ -ZrO ₂ -50%)	500	10	75	2,9	116	333	Este trabajo.
SiO ₂ (Sulzer SMS)	150	8,2	80	1,9	53	100	Gallego-Lizón <i>et al.</i> (2002 ^a)
SiO ₂ (ECN)	150	5	60	1,0	2.900	2.899	Bruijn <i>et al.</i> (2003)
		9		1,6	2.000	3.198	
SiO ₂ (ECN)	150	4,5	80	1,9	100	186	Veen <i>et al.</i> (2001)
SiO ₂ (ECN)	200	7	70	2,8	600	1.680	Verkerk <i>et al.</i> (2001)
		5		2,1			
		1		0,4			
SiO ₂ (capa activa interna)	ND	5	70	1,0	100	100	Cuperus y Gemert (2002)
		1		0,5			
SiO ₂ (membrana plana)	2.000	2	70	0,2	600	96	Gemert y Cuperus (1995)
γAl ₂ O ₃ /SiO _x	2.000 – 4.000	4	25	0,3	380	114	Kölsch <i>et al.</i> (2002)
			80	4,2	185	768	
SiO ₂ -ZrO ₂ -50%	500	10	75	5,4	40	216	Asaeda <i>et al.</i> (2002)

Membrana	Espesor capa activa (nm)	Concentración Agua (% peso)	Temperatura (°C)	Flujo permeado (kg/m ² h)	Factor de separación (-)	PSI	Referencia bibliográfica
SiO ₂	2.000	10	80	0,6	73	47	Sekulic <i>et al.</i> (2002)
SiO ₂ -ZrO ₂ -10%				0,9	300	258	
SiO ₂ -ZrO ₂ -30%				0,7	27	18	
SiO ₂ -TiO ₂ -10%				0,8	400	312	
Zeolita NaA (Mitsui)	30.000	10	70	2,7	(> 99,5% peso agua en permeado)	ND	Hoof <i>et al.</i> (2003)
			90	4,0			
Zeolita NaA (Mitsui)	20.000 - 30.000	10	75	1,8	10.000	17.998	Morigami <i>et al.</i> (2001)
Zeolita NaA (Mitsui)	30.000	10	75	5,7	10.000	56.800	Okamoto <i>et al.</i> (2001)
Zeolita NaA (Mitsui)	20.000 - 30.000	0	60	2,0	ND	ND	Shah <i>et al.</i> (2000)
		100		0,2			
acetato de celulosa en tubo cerámico	30.000	16mol%	25	ND	8 - 240	ND	Song y Hong (1997)
			45				
			60				
Zeolita NaA sobre C/ZrO ₂	ND	5	50	0,10	7.000	700	Jafar <i>et al.</i> (2002)
			70	0,13	6.000	780	
			50	0,12	20.000	2.400	
			70	0,14	5.000	700	
Zeolita T (FAU)	10.000 - 20.000	10	75	2,20	8.900	19.580	Cui <i>et al.</i> (2004)
Mordenita	< 1.000	10	75	0,66	4.832	3.179	Li G <i>et al.</i> (2003)
ZSM-5	3.000 - 5.000	5	30	0,15	(98,5% peso agua en permeado)	ND	Li J <i>et al.</i> (2002)

ND: No Disponible.

3.3. DESARROLLO DE APLICACIONES INDUSTRIALES DE LAS MEMBRANAS CERÁMICAS DE PERVAPORACIÓN

Una vez caracterizadas las membranas cerámicas de pervaporación disponibles, tanto comerciales como de desarrollo propio, se procede a estudiar la viabilidad de su implementación en un proceso industrial. En este capítulo, se estudia su aplicación en tres tipos de separaciones de procesos de la industria química: (1) la valorización de un efluente residual de agua/cetonas; (2) la recuperación de acetona y (3) la recuperación de tetrahidrofurano (THF), mediante pervaporación utilizando membranas cerámicas comerciales. En el primer caso, se propone una tecnología alternativa susceptible de ser contemplada como "mejor tecnología disponible" según la ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación. En el segundo y tercer caso, se plantea la mejora de un proceso para recuperar disolventes orgánicos de uso común en la industria, mediante una tecnología que permite obtener un grado de pureza de estos disolventes adecuado para su recirculación al proceso productivo.

De las membranas cerámicas comerciales disponibles, dos tienen la capa activa de sílice amorfa (Pervatech PVP y Sulzer SMS) y la otra, de zeolita NaA (SMART). Esta última es sensible en extremo a valores de pH inferiores a 6 y el fabricante no proporciona protocolo de limpieza alguno. Asaeda *et al.* (2002) citan el comportamiento inestable frente al agua de membranas cerámicas de PV con un alto contenido en sílice. Por este motivo, para la primera aplicación, es decir, la valorización de una corriente residual que, si bien consiste mayoritariamente en agua y acetona, también contiene trazas de otros subproductos de reacción, se estudia sólo el comportamiento de las membranas comerciales de sílice amorfa. Por el contrario, para la segunda aplicación, donde el objetivo es obtener un disolvente orgánico con un grado de sequedad muy alto, se utiliza la membrana SMART, debido a la elevada selectividad de las membranas de zeolita (Okamoto *et al.*, 2001).

3.3.1. Valorización de un efluente residual de compuestos cetónicos

El diagrama de la Figura 3.38 representa el proceso de fabricación de N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina (IPPD), cuyo nombre comercial es Vulkanox 4010NA y encuentra aplicación como agente antioxidante para el caucho sintético empleado en la fabricación de neumáticos. Este proceso ha sido llevado a cabo por la empresa Bayer Hispania en Barcelona, que recientemente ha interrumpido esta línea de productos.

El proceso de fabricación se basa en la reacción que tiene lugar en el reactor semicontinuo (1). Se trata de una reacción de condensación aldólica entre la diamina y la acetona para dar lugar a la imina correspondiente o base de *Schiff*, con formación de agua, seguida de una hidrogenación catalítica, con platino soportado en carbón activo como catalizador para dar lugar al producto (IPPD). El mecanismo de reacción está representado en el esquema de la Figura 3.39.

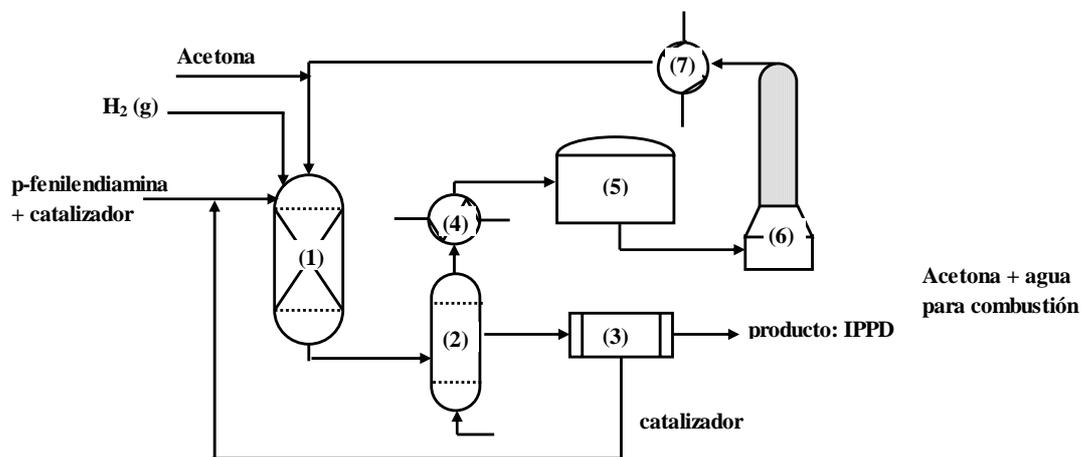


Figura 3.38. Esquema del proceso industrial de donde proviene la corriente agua/acetona problema.

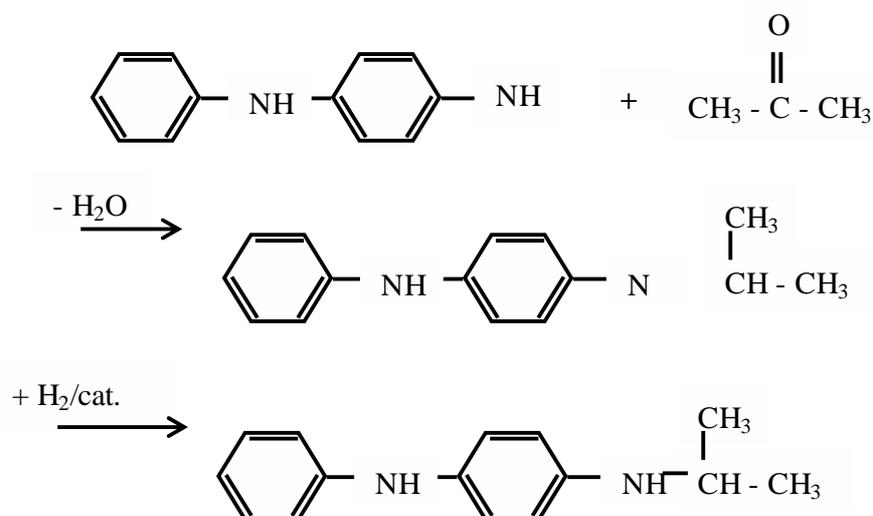


Figura 3.39. Esquema de reacción en la fabricación de N'-isopropil-N-fenil-p-fenilendiamina.

Esta reacción consta de dos etapas: una etapa inicial de adición y eliminación, donde se forma la base de *Schiff* a la vez que se desprende un mol de agua por cada mol de producto generado, y una segunda etapa donde se hidrogena la base de *Schiff* para dar lugar al producto de reacción. El hidrógeno se introduce en forma gaseosa a lo largo del tiempo de reacción, y la acetona se utiliza en exceso como reactivo y disolvente para controlar el calor desprendido, pues esta reacción es muy exotérmica.

Una vez finalizada la reacción, el reactor se vacía y el producto disuelto en acetona se lleva al depósito (2), donde se introduce vapor de agua en contracorriente. El vapor arrastra la acetona residual y lo que queda, el producto de reacción, se almacena. Después se recupera el catalizador por filtración (3). Lo que destiló, una mezcla de agua, acetona y otros productos orgánicos se somete a una destilación discontinua con reflujo en una columna de destilación con lecho de anillos Rasching (6). Por cabeza de columna se obtiene la acetona recuperada que es recirculada al proceso de fabricación, y en el fondo de la columna queda una mezcla residual con un alto contenido en agua que se gestiona como residuo del proceso, siendo necesario añadir combustible para quemarlo, lo que encarece los costes de gestión. Se producen 800 toneladas anuales de este residuo, cuyo contenido en agua está comprendido en el rango de 25 a 30 % en peso.

Por ello, se propone la aplicación de la tecnología de pervaporación para deshidratar el efluente residual de agua/acetona antes de la combustión. El objetivo es obtener un permeado acuoso de bajo contenido orgánico, apto para tratamientos posteriores, y una mezcla cetónica concentrada que puede ser incinerada sin coste de combustible adicional.

Trabajos recientes mencionan la PV como una tecnología eficaz para el tratamiento de corrientes residuales, aunque consideran que la pervaporación por sí sola no es capaz de proporcionar, en términos económicos, un retenido y un permeado de elevada pureza. (Oliveira *et al.*, 2002)

Moulin *et al.* (2002) proponen la pervaporación como tratamiento de un efluente de la industria química, que contiene compuestos orgánicos y sales. Como resultado de la separación con una membrana polimérica comercial, se obtiene un retenido acuoso que contiene las sales en proporciones adecuadas para el tratamiento biológico y un permeado orgánico que puede ser incinerado.

Tabe-Mohammadi *et al.* (2001) proponen la pervaporación con membranas hidrófobas comerciales de PDMS para separar metanol del isopentano procedente de una corriente de la fabricación de gasolinas sustituyendo el uso de MTBE por aminas terciarias. Consiguen reducir la concentración de metanol en la alimentación desde el 13 % en peso hasta el 0,085 % en peso.

Márki *et al.* (2001) estudian la recuperación de la acetona de una corriente de aire mediante un proceso híbrido consistente en una columna de absorción y una unidad de pervaporación con una membrana polimérica comercial (Celfa CMG OM-10, Suiza). Aunque se trata de un estudio a escala de laboratorio, su análisis de coste revela la pervaporación como una alternativa viable tanto desde el punto de vista técnico como económico.

Shah *et al.* (1999) estudian la aplicación de la pervaporación como tratamiento de separación de mezclas binarias y ternarias de alcoholes, agua y sales provenientes de corrientes residuales de la industria farmacéutica, cuyo tratamiento convencional es biológico o la incineración.

Lipnizki *et al.* (1999) proponen un proceso híbrido de pervaporación y adsorción para recuperar el fenol de corrientes residuales industriales. Es necesaria

una unidad de adsorción a fin de línea para que sea posible el vertido directo de acuerdo con las reglamentaciones ambientales vigentes.

En la bibliografía hay varios trabajos publicados sobre la separación de agua y cetonas (Staudt-Bickel *et al.*, 1996; Bursche *et al.*, 1997), la mayoría de las cuales se dedican a la caracterización de membranas poliméricas en términos del flujo y selectividad, parámetros los cuales son muy dependientes de la temperatura.

En todas las referencias mencionadas, las membranas de PV utilizadas son de tipo polimérico. En este trabajo, se plantea como novedad emplear membranas cerámicas de pervaporación, partiendo de su capacidad para trabajar a mayor temperatura, lo que las hace compatibles con la temperatura a la salida de la columna de destilación, y también a su capacidad de generar un flujo muy alto que aumenta la eficacia del proceso.

Para el desarrollo de esta aplicación industrial se han utilizado membranas cerámicas comerciales. Se ha realizado un estudio del comportamiento de las membranas comerciales disponibles, así como la influencia de las principales variables de operación, temperatura y composición, sobre su rendimiento en pervaporación. Para evaluar la calidad ambiental del permeado, se ha medido el valor de la demanda química de oxígeno (DQO).

De la caracterización funcional de las membranas de sílice comerciales, con mezclas preparadas de agua/IPA, se espera que la membrana Pervatech PVP dé un mayor flujo y que la membrana Sulzer SMS sea más selectiva también en la aplicación industrial.

La Figura 3.40 muestra los resultados experimentales expresados como evolución con el tiempo de la concentración de agua en la mezcla de alimentación, en función de la temperatura de operación, en el rango de 40°C a 70°C, para las dos membranas de sílice comerciales. En el experimento realizado a 40°C con la membrana Sulzer SMS, la concentración de agua de agua de la acetona residual se reduce desde un 30% en peso hasta un 4% en peso, momento en que se interrumpe el experimento por ser el flujo de permeado demasiado pequeño y estimarse un grado de sequedad adecuado para la combustión de la corriente orgánica residual.

En cuanto a la membrana de sílice Pervatech PVP, la Figura 3.40(b) representa la capacidad de deshidratación de esta membrana para esta mezcla de agua/acetona residual en las mismas condiciones de operación que para la membrana Sulzer SMS. En este caso también se alcanzan altos valores de deshidratación, en un tiempo más corto del que es necesario para la membrana Sulzer SMS.

La Figura 3.41 muestra el flujo de permeado en función de la concentración de agua en la alimentación a las temperaturas de experimentación estudiadas. En la Figura 3.41 se representan también los flujos parciales de agua y acetona que atraviesan las membranas. Para una concentración de agua del 20% en peso, el flujo total a través de la membrana Sulzer SMS aumenta desde 0,5 kg/m²h hasta 1,1 kg/m²h al subir la temperatura de 40 a 70°C.

El flujo de agua a través de la membrana Pervatech PVP, por el contrario, a 70°C y un 20% en peso de agua en la alimentación, es 4,5 kg/m²h.

Se observa que la evolución del flujo de agua con la concentración de agua en la alimentación no es lineal, sino que se curva para valores de la concentración mayores del 10% en peso de agua, sugiriendo una tendencia exponencial, como ya se observó en la separación de mezclas de agua/acetona con las membranas SiO₂-ZrO₂-50% H1, H2 y H4, preparadas por el método sol-gel coloidal. Nótese también que el orden de magnitud del flujo de agua a través de la membrana Sulzer SMS es 3 órdenes de magnitud superior al del flujo de acetona, por lo que los valores de selectividad obtenidos son muy elevados, como se ve a continuación en la Figura 3.42. Para la membrana Pervatech PVP, el flujo de agua es 2 órdenes de magnitud mayor que el flujo de acetona, lo cual revela una membrana selectiva, pero no hasta los valores alcanzados por la membrana Sulzer SMS.

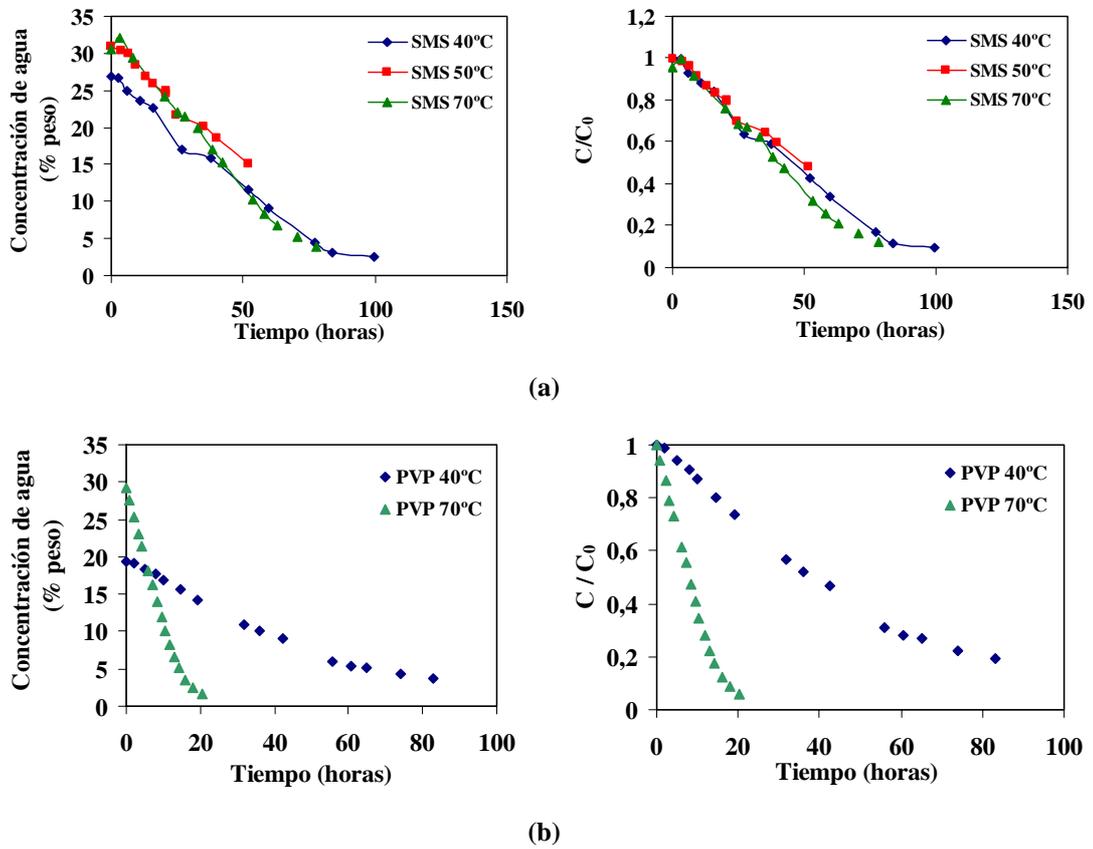


Figura 3.40. Concentración de agua en la alimentación vs. tiempo. Alimentación: efluente cetónico residual. Membrana Sulzer SMS (a). Membrana Pervatech PVP (b).

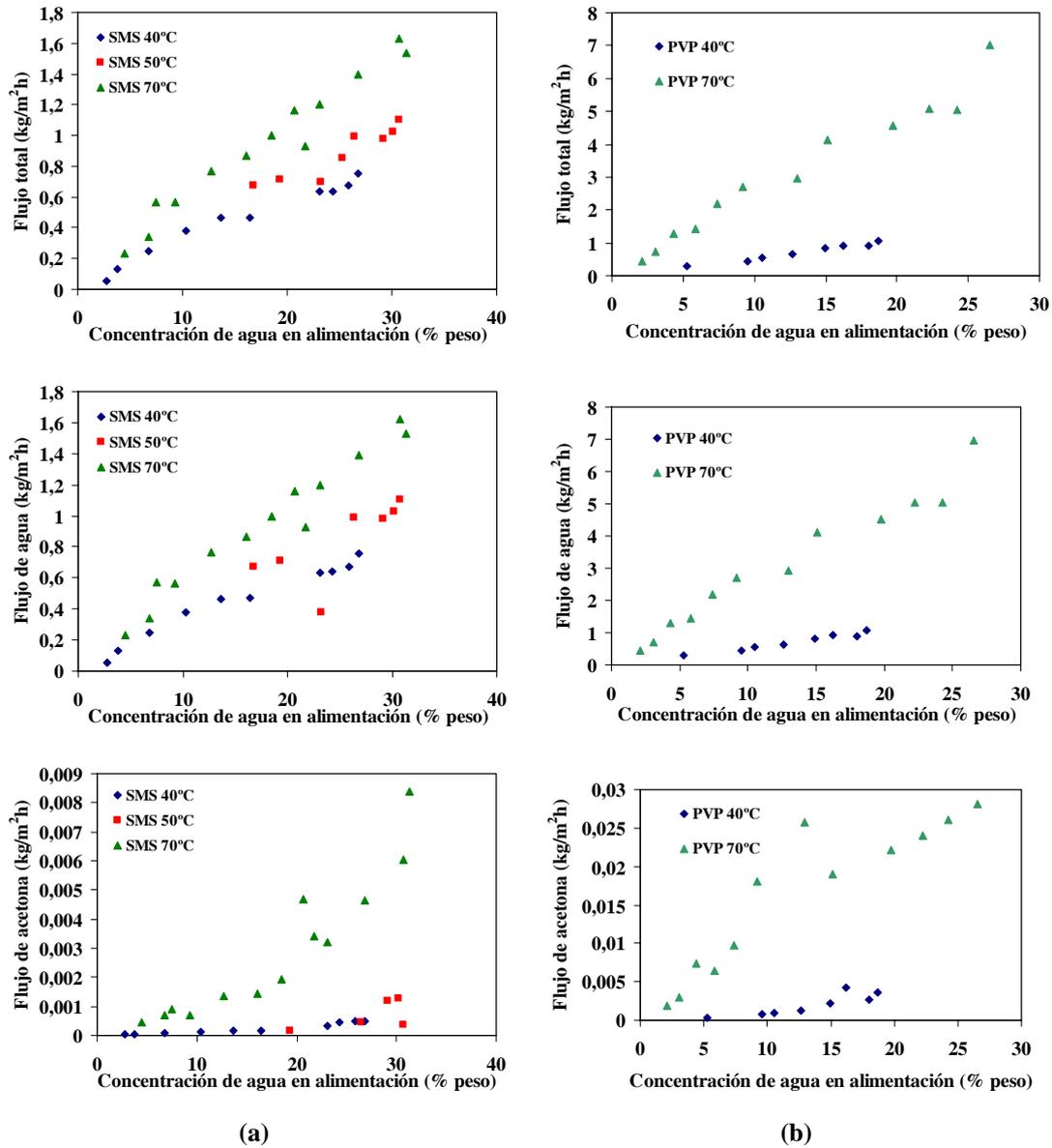


Figura 3.41. Flujo total, flujo de agua y flujo de acetona, en función de la concentración de agua en la alimentación. Alimentación: agua/acetona residual; (a) membrana Sulzer SMS, (b) membrana Pervatech PVP.

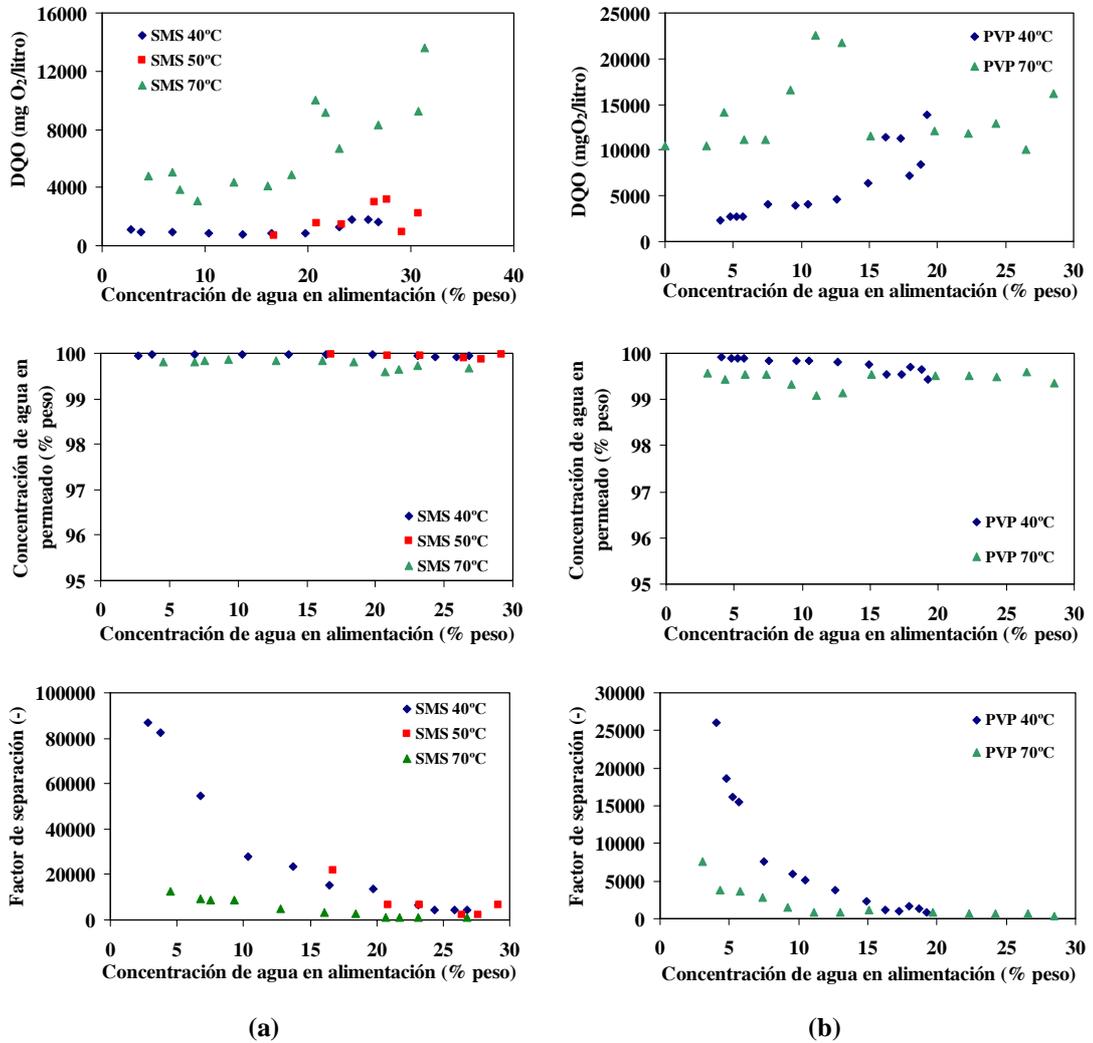


Figura 3.42. Calidad del permeado: Demanda química de oxígeno (DQO), porcentaje de agua en el permeado y factor de separación, en función de la concentración de agua en la alimentación. (a) Membrana Sulzer SMS. (b) Membrana Pervatech PVP.

Los datos experimentales que permiten evaluar la calidad del permeado se presentan en la Figura 3.42. La mejor calidad ambiental se obtiene con la membrana Sulzer SMS en los ensayos llevados a cabo a 40°C y 50°C. Se obtienen muestras de permeado con un contenido de agua superior al 99,9% en peso, con independencia de la concentración y la temperatura. En estas condiciones, la demanda química de oxígeno del permeado acuoso se mantiene entre 650 y 2.000 mgO₂/litro. De acuerdo con el Real Decreto 849/1986, de 11 de abril, por el que se aprueba el Reglamento de Dominio Público Hidráulico y modificado por el Real Decreto 606/2003, de 23 de mayo, el límite autorizado del valor de DQO en vertidos a cauces públicos es 500mgO₂/litro, pero "si un determinado parámetro tuviese definidos sus objetivos de calidad en el medio receptor, se admitirá que en el condicionado de las autorizaciones de vertido pueda superarse el límite fijado (...) para tal parámetro, siempre que la dilución normal del efluente permita el cumplimiento de dichos objetivos de calidad." Por otro lado, la mayor parte de los sistemas colectores de aguas residuales urbanas e industriales aceptan vertidos con valores de DQO inferiores a 500 mg O₂/litro.

Estos datos experimentales pueden compararse con los datos publicados por Veen *et al.* (2001) para una membrana de sílice fabricada por el ECN en la deshidratación mezclas binarias de agua y acetona. Estos investigadores obtuvieron un valor ligeramente superior del flujo de agua, 0,75 kg/m²h, a 50°C y 10% en peso de agua en la alimentación, con un valor del factor de separación de $\alpha = 33$, notablemente inferior al obtenido en este trabajo, que es del orden de $\alpha = 20.000$ en las condiciones mencionadas.

Los resultados mostrados demuestran que la alimentación residual puede ser deshidratada con eficacia usando las dos membranas estudiadas, aunque el proceso es más eficiente con la membrana Pervatech PVP, ya que proporciona un flujo de permeado mucho más alto a las temperaturas de trabajo estudiadas. El retenido correspondiente puede ser incinerado sin necesidad adicional de combustible en ambos casos. Sin embargo, la membrana Sulzer SMS proporciona valores del factor de separación 3 veces superiores que la membrana de Pervatech PVP,

proporcionando un permeado acuoso con un contenido orgánico menor del 0,5% en peso a 70°C, y menor que el 0,1% en peso a 40°C y 50°C.

La influencia de la temperatura es muy marcada en el caso de la membrana Pervatech PVP, siendo el flujo total obtenido a 70°C 6 veces superior al que se obtiene a 40°C. Por el contrario, el factor de separación de la mezcla residual agua/acetona con la membrana Pervatech es del orden de 4,7 veces mayor a 40°C que a 70°C.

Como se ha mostrado para los ensayos de caracterización con la mezcla de agua/IPA, la velocidad de permeación a través de una membrana de pervaporación exhibe una dependencia de la temperatura que responde a la ecuación (3.5) de tipo Arrhenius.

Se observa, por tanto, la misma dependencia exponencial del flujo de permeado con respecto de la temperatura, observada en la PV de mezclas de agua/IPA para estas membranas y descrita por Feng y Huang (1997) para membranas de pervaporación poliméricas. Esta tendencia exponencial responde a la ecuación (3.5) de tipo Arrhenius, donde E_J se considera la energía de activación aparente para la permeación del agua, en este caso. La Figura 3.43 ilustra el flujo de agua respecto del inverso de la temperatura a distintas concentraciones de agua en acetona residual, para la membrana Sulzer SMS. En la Figura 3.43, se aprecia que la dependencia del $\ln J_w$ con la temperatura es similar en el rango de concentraciones de agua en la alimentación. Los valores del parámetro E_J son 18,3 kJ/mol para la membrana Sulzer SMS tomando datos al 20% en peso de agua en la alimentación. En Feng y Huang (1995) aparecen recogidos numerosos valores numéricos del parámetro E_J de la bibliografía, siempre en el rango entre $E_J = 4$ y $E_J = 92$ kJ/mol. Elshof *et al.* (2003) proporcionan datos de la energía de activación aparente para el flujo de agua a partir de mezclas con metanol, dioxano y DMF utilizando una membrana inorgánica de sílice. en la alimentación. Los valores obtenidos por estos autores se encuentran entre $E_J = 47$ kJ/mol y $E_J = 52$ kJ/mol, al 15% en peso de agua en la alimentación.

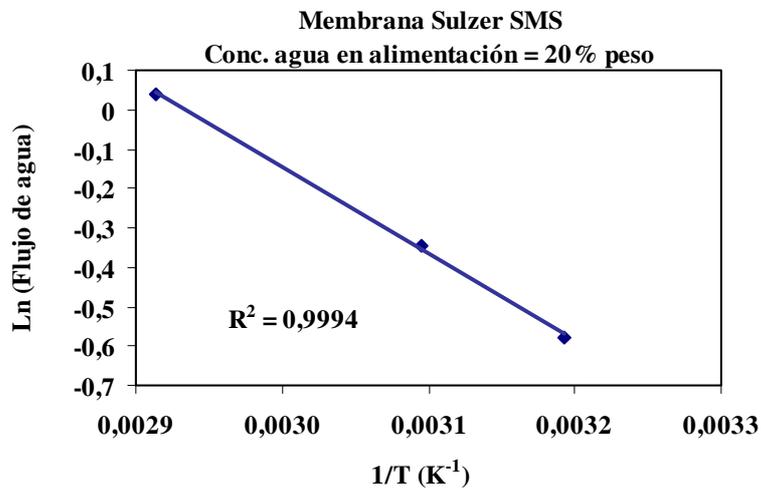


Figura 3.43. Influencia de la temperatura sobre el flujo de permeado a través de (a) la membrana Sulzer SMS al 20% en peso de agua en acetona residual.

3.3.2. Recuperación de disolventes a partir de efluentes industriales con acetona y THF

En este apartado se presenta el estudio experimental de la deshidratación mediante pervaporación de dos disolventes de procedencia industrial consistentes en disoluciones acuosas con tetrahidrofurano (THF), que forma un azeótropo al 5% en peso de agua, y acetona, donde las composiciones del equilibrio líquido y vapor están muy próximas para concentraciones de agua del 3,5% en peso, e inferiores.

El objetivo en este caso es obtener los disolventes orgánicos con un alto grado de sequedad, como requisito necesario para la realización del proceso, ya que este trabajo forma parte de un estudio dirigido a la implantación de procesos de pervaporación para la recuperación de disolventes.

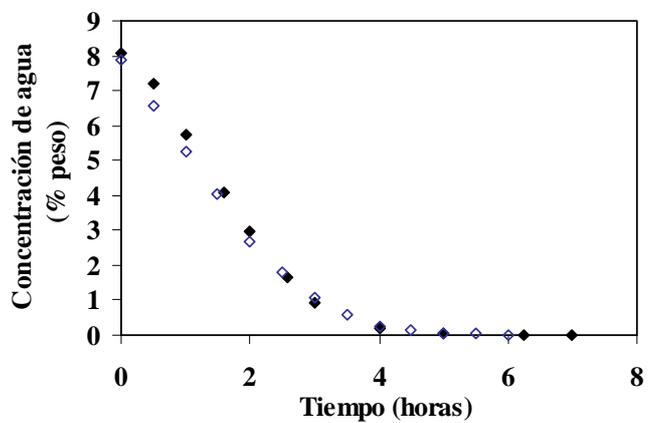
Para ello, se utiliza la membrana cerámica de zeolita NaA comercializada por SMART Chemicals Co. (Reino Unido).

Las corrientes de alimentación son: agua/THF con un contenido inicial de agua del 7,9% en peso y agua/acetona con un contenido inicial de agua del 3,25% en peso. Se estudió la influencia de la temperatura en el rango de interés, es decir, de 45°C a 55°C para THF y de 40°C a 48°C para el caso de la mezcla de agua/acetona, sobre el flujo y la selectividad o factor de separación.

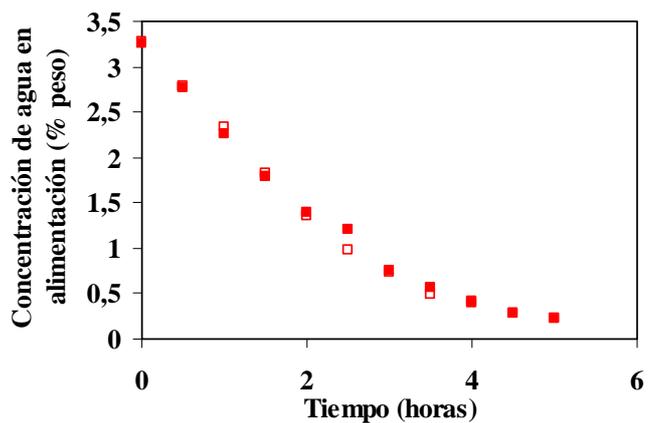
Los ensayos de pervaporación han sido llevados a cabo en una instalación a escala de laboratorio suministrada por Sulzer Chemtech, donde fue montado el módulo tubular con la membrana de zeolita. Las corrientes de alimentación, la membrana y la instalación de pervaporación han sido descritas en el apartado 3.1. En la experimentación se utilizaron 2 litros de mezcla de alimentación, que se hicieron circular a un caudal de 2,5 litros/minuto.

En primer lugar, se realizaron experimentos preliminares con el objetivo de investigar la viabilidad del proceso y la consecución de un alto grado de sequedad. La Figura 3.49 muestra la evolución del contenido de agua en el tanque de alimentación con el tiempo para los dos disolventes bajo estudio. El contenido de agua en THF se reduce hasta 0,1% en peso. El contenido final de agua en acetona alcanzado es 0,2% en peso. La evolución de la concentración en experimentos por duplicado resulta muy similar, como se ve en la misma Figura 3.49. Estos valores de sequedad cumplen los requisitos industriales y hacen posible la recirculación del disolvente a los procesos de fabricación.

En la Figura 3.50 se representan los datos obtenidos en la separación de agua/THF, relativos al flujo de agua y a la selectividad o factor de separación de la membrana SMART en función de la concentración de agua en la alimentación. El flujo de agua aumenta al aumentar la temperatura de operación. Para una concentración de agua en el retenido del 7% en peso, los flujos de agua son 2,3 veces mayores a 55°C que a 45°C.



(a)



(b)

Figura 3.49. Concentración de agua en la alimentación vs. tiempo para la deshidratación de (a) agua/THF, temperatura: 55°C y (b) agua/acetona, temperatura: 48°C. Membrana: Zeolita NaA SMART.

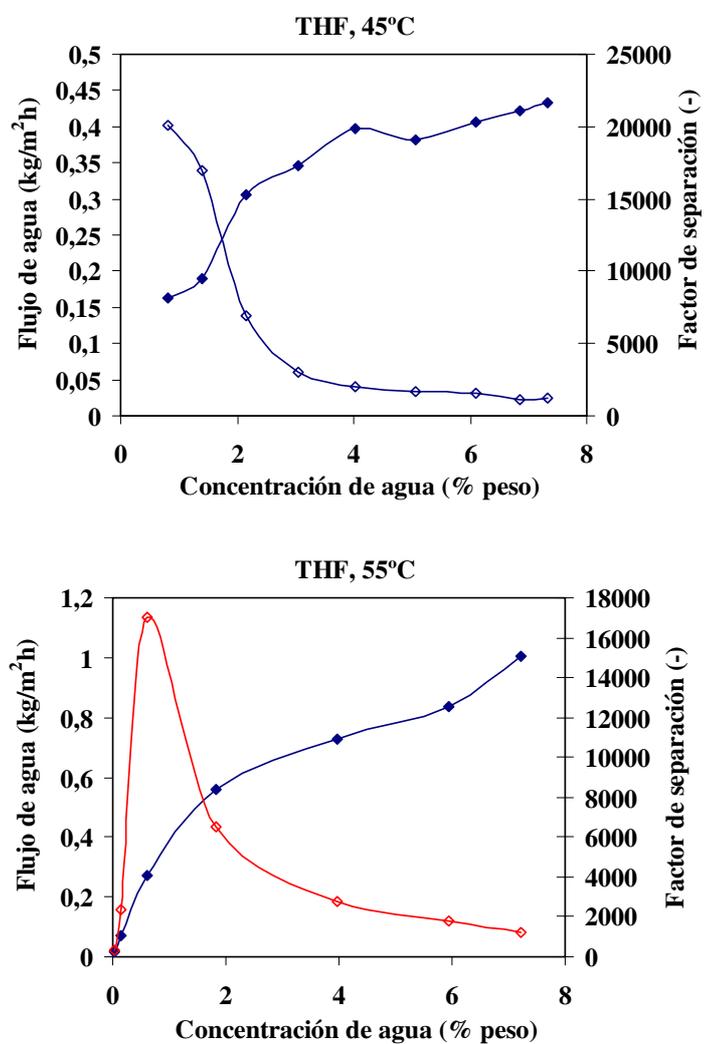


Figura 3.50. Flujo de agua y factor de separación en función de la concentración de agua en la alimentación de agua/THF, con la membrana Zeolita NaA SMART. Influencia de la temperatura.

Son significativos los elevados valores del factor de separación, calculados con la ecuación (3.3), obtenidos en los ensayos de pervaporación de agua/THF. A 45°C, el factor de separación de agua para el agua toma un valor casi constante en torno a 1.500, en el rango de concentraciones de agua en la alimentación de 7,9 a 4% en peso, seguido de un aumento brusco hasta valores de 20.000 a 0,8% en peso de agua. El comportamiento a 55°C es parecido, aunque el valor α experimenta un descenso importante al disminuir la concentración de la alimentación por debajo de 0,6% en peso de agua.

Los resultados de deshidratación de acetona a las temperaturas de trabajo 40°C y 48°C se representan en la Figura 3.51, como flujo de agua y factor de separación en función del contenido de agua en la alimentación. Para una concentración de agua en la alimentación del 3% en peso, los flujos aumentan de 0,13 hasta 0,31 kg/m²h al incrementar la temperatura de 40°C a 48°C. Los valores del factor de separación para la mezcla de agua/acetona se mantienen por debajo de 100 cuando se trabaja a 48°C, variando entre 50 y 1.000 a 40°C, en función del contenido de agua en la alimentación, en el rango de 3 a 0,25% en peso.

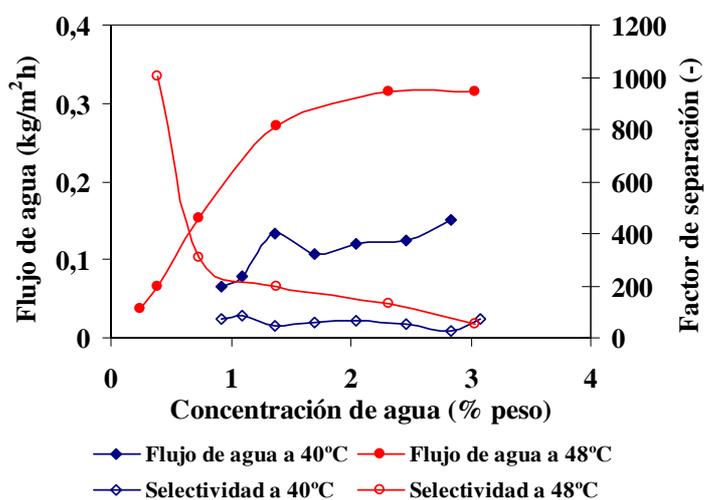
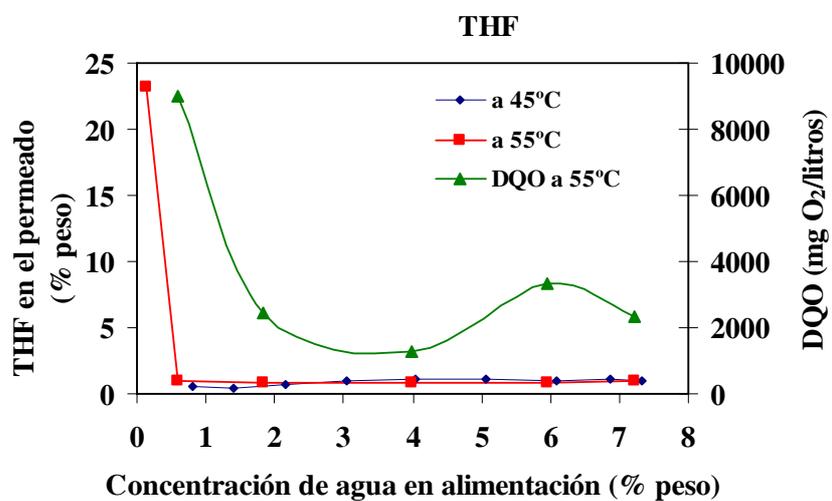
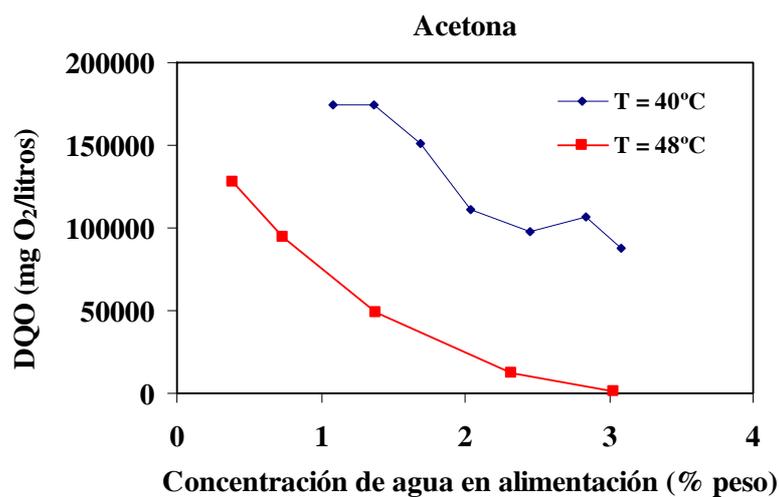


Figura 3.51. Flujo de agua y factor de separación frente a la concentración de agua en la alimentación de agua/acetona, con la membrana Zeolita NaA SMART.



(a)



(b)

Figura 3.52. Calidad del permeado en función de la concentración de agua en la alimentación. (a) Contenido de THF en el permeado y (b) demanda química de oxígeno del permeado recogido en la separación de agua/acetona, con la membrana: Zeolita NaA SMART.

La calidad del permeado ha sido determinada mediante análisis de la demanda química de oxígeno (DQO) en el caso de la deshidratación de acetona (Figura 3.52). Los altos valores de DQO indican un elevado porcentaje de orgánico en el permeado recogido. Por lo tanto, si bien la acetona es deshidratada hasta el nivel de sequedad exigido, el permeado acuoso contiene cantidades considerables de disolvente orgánico, limitando la posibilidad de su vertido directo, de acuerdo con las regulaciones ambientales vigentes. Por el contrario, en el caso de la deshidratación de THF, los resultados son diferentes. El permeado contiene menos de un 1% en peso de THF tanto en los ensayos realizados a 45°C como a 55°C. Sólo cuando la concentración de agua en la alimentación alcanza valores inferiores a 0,15% en peso, el permeado se enriquece en THF. Por ello, se consigue deshidratar el disolvente y al mismo tiempo obtener un permeado que es principalmente agua con un bajo contenido en THF.

Se han medido también los valores de la demanda química de oxígeno de los permeados recogidos en el ensayo realizado a 55°C con la mezcla agua/THF. El valor de DQO se mantiene en torno a 2.000 mg O₂/litro hasta que la concentración de agua en la alimentación es inferior al 2% en peso, aumentando hasta fuera de los límites de determinación del método analítico (> 700.000 mg O₂/litro) a valores de la concentración de agua del 0,15% en peso o menores.

Los datos de flujo y selectividad obtenidos en la pervaporación de agua/acetona y agua/THF con varios tipos de membranas cerámicas se resumen en la Tabla 3.7. Tanto el flujo como la selectividad se ven muy influidos por la temperatura y la concentración de alimentación. En la separación de agua/THF, la membrana preparada por Li S *et al.* (2001) da los flujos más altos a la misma concentración y temperatura que las demás, aunque los factores de separación presentados en este trabajo son más elevados.

En la separación de agua/acetona, ha de tenerse en cuenta que la mayoría de los trabajos publicados con zeolitas hidrófilas han sido realizados por el mismo grupo de investigación (Kita *et al.*, 1995; Morigami *et al.*, 2001; Okamoto *et al.*, 2001). Además, es preciso tener en cuenta que la mayoría de los trabajos recogidos en la Tabla 3.7 son de índole académica, y no se centran en la zona de bajas

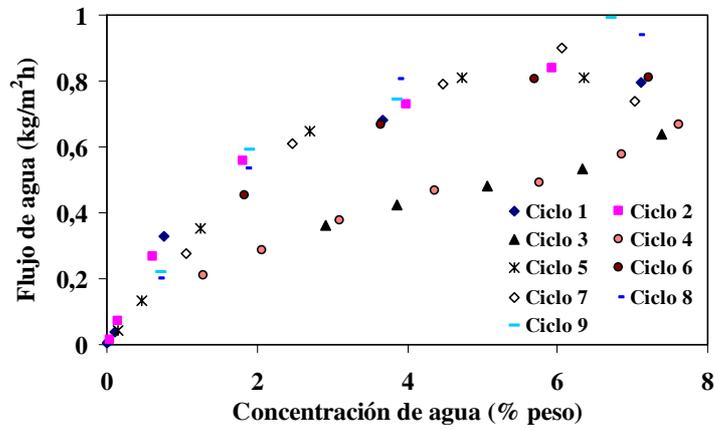
concentraciones de agua en la alimentación, que es la de interés en el presente trabajo. Por lo tanto, no se puede efectuar una comparación de los datos experimentales con la bibliografía, aunque se presentan aquí por metodología.

Tabla 3.7. Resumen de las características de pervaporación de distintas membranas inorgánicas para la deshidratación de mezclas agua/acetona y agua/THF.

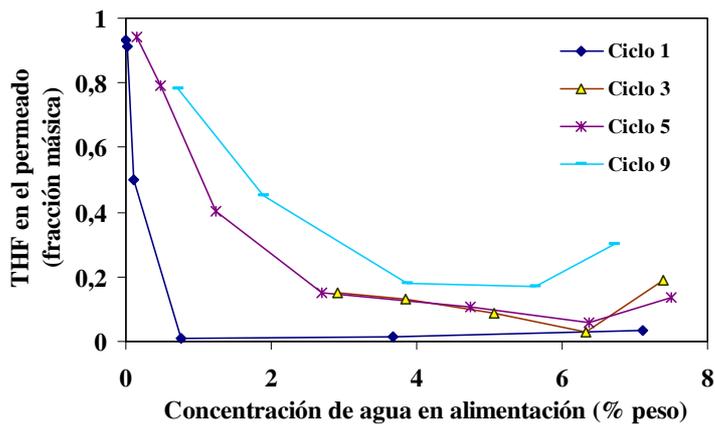
Membrana	Disolvente	Espesor capa activa (nm)	Concentración de Agua (% peso)	Temperatura (°C)	Flujo (kg/m ² h)	Factor de separación (-)	Referencia bibliográfica
Zeolita NaA (SMART)	Acetona	-	3	40	0,13	50	Este trabajo
				48	0,314	50	
Zeolita NaA (SMART)	THF	-	7	45	0,43	1.240	Este trabajo
				55	0,98	1.240	
Zeolita NaA (Mitsui)	Acetona	20.000 - 30.000	10	50	0,91	5.600	Morigami <i>et al.</i> (2001)
Zeolita NaA (Mitsui)	Acetona	30.000	50	60	2,6	ND	Shah <i>et al.</i> (2000)
Zeolita NaA	Acetona	30.000	5	50	0,83	6.800	Okamoto <i>et al.</i> (2001)
			10		0,91	5.600	
Zeolita A (no comercial)	Acetona	30.000	5	50	0,83	6.800	Kita <i>et al.</i> (1995)
Zeolita KA en membrana de PVA	Acetona	7.000 – 8.000	7,2	50	0,4	200	Gao <i>et al.</i> (1996)
Zeolita T (FAU)	Acetona	10.000 - 20.000	10	50	0,45	880	Cui <i>et al.</i> (2004)
Silicalita-1 resistente en medio ácido	Acetona	32.000	20 kmol/m ³	45	0,06	ND	Masuda <i>et al.</i> (2003)
gel de acrilamida sobre SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Acetona	< 1.000	6,2	50	0,216	2.000	Sakohara <i>et al.</i> (1990)
SiO ₂ (ECN)	Acetona	150 - 200	10	50	0,752	33	Veen <i>et al.</i> (2001)
SiO ₂ -ZrO ₂ -50%	Acetona	< 1.000	5,2	50	2,52	ND	Yang y Asaeda (2003)
Zeolita tipo Y	THF	ND	6,7	60	10,80	230	Li S <i>et al.</i> (2001)
Mordenita					2,23	11	
ZSM-5					0,72	3,4	
Zeolita tipo A					2,09	49	
SiO _x (plana)	THF	2.000 - 4.000	5	60	0,10	1.275	Kölsch <i>et al.</i> (2002)
SiO ₂ -ZrO ₂ -50%	THF	< 1.000	5,2	65	21,6	2.000	Asaeda <i>et al.</i> (2002)

Los resultados que se ofrecen a continuación tratan sobre la estabilidad de la membrana SMART. La Figura 3.53 muestra los resultados obtenidos en 9 ciclos consecutivos de pervaporación de la mezcla agua/THF llevados a cabo a 55°C. En cada nuevo ciclo se repone la mezcla de alimentación al 7,9% en peso de agua. En la Figura 3.53a se representa el flujo de agua, en la Figura 3.53b se representan sólo 4 de estos ciclos representativos de las tendencias de la selectividad en forma de fracción másica de THF en el permeado, y la Figura 3.53c como factor de separación calculado según la ecuación (3.3). Los ciclos 1 y 2 ofrecen resultados repetitivos en cuanto a flujo de agua y selectividad de la membrana, siendo la concentración de THF en el permeado inferior al 1% en peso. Sólo cuando la concentración de la alimentación es inferior a 0,5% en peso, el permeado se enriquece en THF.

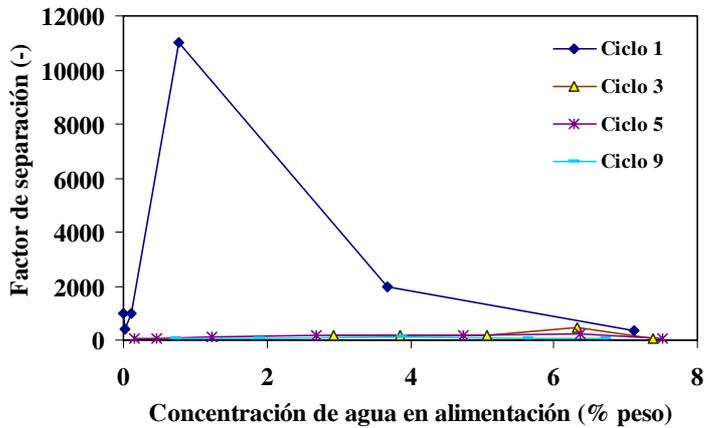
Sin embargo, en los ciclos 3 y 4 se observa la disminución del flujo de agua y de la selectividad. Ante esta situación, se procede a realizar un lavado de la membrana, consistente en un ciclo de permeación con agua destilada. Después de este procedimiento de limpieza, en el ciclo 5 y sucesivos el flujo de agua vuelve a los valores de los ciclos 1 y 2, como se observa en la Figura 3.53a. No ocurre lo mismo con la selectividad, observándose un aumento de la concentración de THF en el permeado, hasta alcanzar valores superiores al 10% en peso en la mayoría de las muestras recogidas. Estos resultados parecen indicar una probable modificación de la estructura porosa de la membrana en contacto con el agua. La membrana utilizada, comercializada por SMART Chemicals Co., no viene acompañada de ningún procedimiento de limpieza y mantenimiento. Sólo se conoce su extrema sensibilidad a valores de pH inferiores a 6, parámetro que no fue controlado durante los ciclos de lavado con agua. En la bibliografía hay algunas referencias a ensayos de pervaporación con agua en membranas de zeolita A (Shah *et al.*, 2000; Okamoto *et al.*, 2001), los cuales sin embargo no mencionan comportamientos inestables. El comportamiento inestable frente al agua de membranas cerámicas de pervaporación con un alto contenido en sílice ha sido referenciado por Asaeda *et al.* (2002).



(a)



(b)



(c)

Figura 3.53. Flujo de agua (a) y selectividad (b) para la mezcla agua/THF a 55°C, en 9 ciclos de operación. Membrana SMART.

3.4. MODELADO MATEMÁTICO DEL FLUJO DE AGUA EN MEMBRANAS CERÁMICAS DE PERVAPORACIÓN

El modelado matemático es una herramienta básica para el diseño de procesos. En el caso de la pervaporación, el modelo está formado por ecuaciones que describen los balances de materia y de energía a la unidad elemental, así como por las ecuaciones de transporte de los componentes que permean entre ambas caras de la membrana.

Para ello, el modelo matemático que se plantea en este trabajo tiene en cuenta que las etapas básicas en que tiene lugar el mecanismo de transporte en pervaporación son (Figura 3.54):

1. Transporte por difusión del componente desde la alimentación líquida hasta la superficie de la membrana
2. Adsorción del componente en la capa activa de la membrana de PV.
3. Difusión molecular del componente adsorbido a través de la capa activa.
4. Desorción del soluto en fase vapor en la cara posterior de la capa densa.
5. Transporte del componente desde la superficie de la capa activa hasta el permeado, a través del soporte poroso.
6. Transporte del componente desde la cara externa del soporte hasta el seno del permeado, por difusión en fase vapor.

El modelo que se desarrolla a continuación se centra en la ecuación de flujo del agua a través de la membrana, que en este trabajo es el agua, ya que se trata de membranas hidrófilas. Se consideran las siguientes hipótesis:

1. Se describe el flujo de la especie que permea de forma preferente a través de la membrana como difusión unidimensional en estado estacionario. La velocidad de permeación es independiente del tiempo y no se produce acumulación en el interior de la membrana.

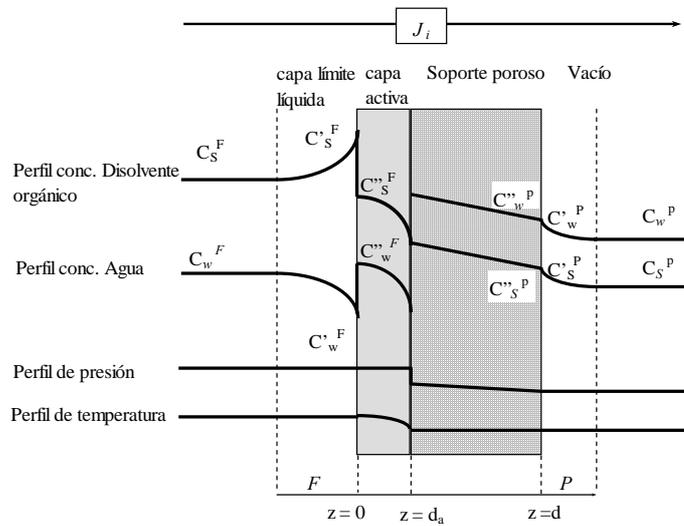


Figura 3.54. Perfiles de concentración, temperatura y presión en el proceso de pervaporación a través de membranas compuestas (Heintz y Stephan, 1994).

2. Las etapas determinantes del transporte son la adsorción y difusión del agua en el material de la membrana (Fleming y Slater, 1992). La mayoría de los autores no tienen en cuenta las resistencias al transporte de materia en la alimentación. Okamoto *et al.* (2001) observaron que la permeación de agua en membranas de zeolita A es un proceso activado por la temperatura, de modo que la etapa determinante es la difusión a través de la membrana y no la adsorción en los poros. Shah *et al.* (2000) describen el transporte de agua y otros disolventes a través de la matriz de zeolita en tres etapas: (i) fuerte adsorción debida a fuerzas electrostáticas en la celda; (ii) difusión superficial de la sustancia de celda en celda de la matriz y (iii) vaporización de la sustancia en el lado del permeado. Como el tamaño de la molécula es del mismo orden de magnitud que los espacios formados por las celdas de la matriz zeolítica, la interacción y la fricción entre la pared y las moléculas determinan el transporte en la membrana. Elshof *et al.* (2003) aplican este fenómeno de difusión superficial para describir el transporte de agua a través de membranas microporosas de sílice. Además, como los datos experimentales obtenidos en este trabajo han sido recogidos en condiciones

hidrodinámicas correspondientes al régimen turbulento, con valores del número de Reynolds entre 3.500 y 8.000, se considerará despreciable la resistencia al transporte de materia en la película líquida adyacente a la membrana. Se puede mencionar que Song y Hong (1997) no encontraron influencia del caudal de alimentación sobre el flujo de agua o IPA puros a través de membranas de acetato de celulosa sobre soporte cerámico tubular, ni aun en régimen laminar, por lo que no existía resistencia en la capa límite.

3. En las interfases fluido-membrana existe una situación de equilibrio. Esto significa que el potencial químico de un componente en la alimentación o en el permeado es igual al potencial químico del componente en la cara adyacente de la membrana, dando lugar a un gradiente continuo de dicho potencial químico entre una y otra cara de la membrana.
4. La presión total en el lado del permeado es muy baja, por lo que se considera que la concentración del componente que permea en dicha cara se aproxima a 0.

En base a las hipótesis planteadas, el perfil de concentraciones mostrado con anterioridad en la Figura 3.54, simplifica según el representado en la Figura 3.55.

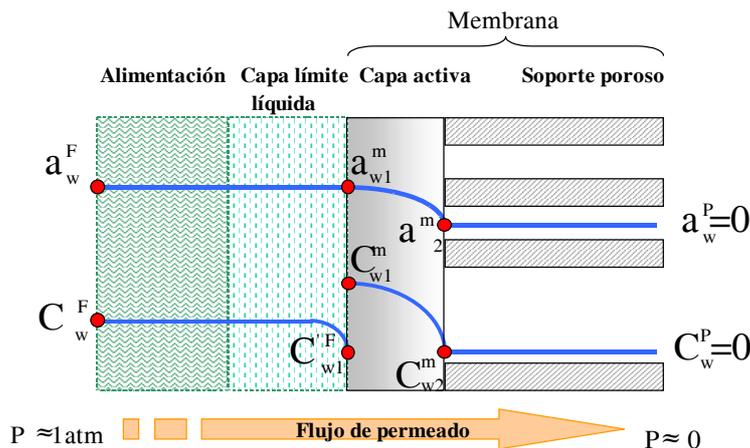


Figura 3.55. Transporte de agua a través de membranas compuestas hidrófilas de pervaporación. Modelo de disolución-difusión reducido.

A continuación se desarrolla la derivación de una ecuación que predice el flujo de agua en la pervaporación de mezclas binarias agua/disolvente orgánico a través de membranas cerámicas de pervaporación.

3.4.1. Desarrollo del modelo matemático

El punto de partida para el desarrollo del modelo matemático que describe el flujo de agua a través de membranas cerámicas de PV será el modelo propuesto por González y Ortiz (2001). Este modelo describe el transporte de metanol a través de membranas poliméricas de pervaporación basándose en la ley de Fick termodinámica y en el modelo de disolución-difusión. Se pretende validarlo a los datos experimentales obtenidos en los ensayos de pervaporación realizados con las membranas cerámicas comerciales Pervatech PVP y Sulzer SMS.

La ley de Fick termodinámica y el modelo de solución-difusión describen el proceso de difusión en términos de fricción (Mulder, 1996). Las moléculas del componente que permea se mueven a través de la membrana a velocidad v_i debido a una fuerza $d\mu_i/dz$ que actúa sobre ellas. La fuerza impulsora (el gradiente de potencial químico) mantiene la velocidad contra la resistencia de la membrana. Si la resistencia de fricción se denomina f_i , la velocidad viene dada por:

$$v_i = -\frac{1}{f_i} \left(\frac{d\mu_i}{dz} \right) = -m_i \left(\frac{d\mu_i}{dz} \right) \quad (3.6)$$

donde m_i es el coeficiente de movilidad de la sustancia en el interior de la membrana, expresada en mol - m/Ns. La cantidad de moléculas que pasan a través de la sección transversal de la membrana por unidad de tiempo viene dada por:

$$J_{i,mol} = v_i C_i = -m C_i \frac{d\mu_i}{dz} \quad (3.7)$$

donde J_i es el flujo de permeado que atraviesa la membrana, μ_i es el potencial químico, y el subíndice i se refiere al componente que permea a través de la membrana.

Como la pervaporación implica la evaporación del permeado, es posible que se produzca un gradiente de temperatura a través de la membrana. Sin embargo, este gradiente suele despreciarse (Nelson *et al.*, 2001; Kitao *et al.*, 1991), considerando el proceso isoterma (Karlsson y Trägårdh, 1993).

Con esta aproximación, la variación elemental del potencial químico se reduce a:

$$d\mu_i = RTd \ln a_i^m + V_i dP \quad (3.8)$$

donde a_i^m es la actividad del componente i en la fase membrana.

Al contrario de lo que sucede en otros procesos de separación tales como la ósmosis inversa, el término $V_i dP$ de la ecuación (3.8) puede considerarse despreciable comparado con $RTd \ln a_i^m$ (Lipnizki *et al.*, 2004), ya que en procesos de pervaporación el valor de la diferencia de presión entre la cara anterior (alimentación líquida) y posterior (permeado a vacío) de la membrana no se aleja de 1 bar de presión.

Por tanto, se obtiene:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i^m \quad (3.9)$$

donde μ_i^0 es el potencial químico del componente i en las condiciones de referencia.

Sustituyendo la ecuación (3.9) en la ecuación (3.7) se obtiene:

$$J_{i,mol} = -m_i C_i RT \frac{d \ln a_i^m}{dz} \quad (3.10)$$

El coeficiente de difusión termodinámica está relacionado con la movilidad a través de:

$$D_{T,i} = m_i RT \quad (3.11)$$

y sustituyendo la ecuación (3.11) en la ecuación (3.10) queda:

$$J_{i,mol} = -D_{T,i}(C_i, C_j) C_i \frac{d \ln a_i^m}{dz} \quad (3.12)$$

Este tipo de ley (también denominada ley de Fick generalizada) sí tiene en cuenta la desviación de la idealidad termodinámica. La ecuación (3.11) se puede expresar de la siguiente manera:

$$J_{i,mol} = -D_{T,i}(C_i, C_j) \frac{d \ln a_i^m}{d \ln C_i} \frac{dC_i}{dz} \quad (3.13)$$

que expresa el flujo de la especie i en función de su gradiente de concentración a través de la membrana. Esta es la forma más habitual de encontrar la ecuación de flujo en la bibliografía. Por comparación con la ley de Fick,

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dz} \quad (3.14)$$

la relación entre el coeficiente de difusión D_i y el coeficiente de difusión termodinámico $D_{T,i}$ viene dado por

$$D_i = D_{T,i} \left(\frac{d \ln a_i^m}{d \ln C_i} \right) \quad (3.15)$$

En los sistemas ideales la actividad a_i es proporcional a la concentración C_i , y $D_i = D_{T,i}$, y la ecuación (3.13) se reduce a la ley de Fick clásica. Sin embargo, para sistemas no-ideales, se debe considerar la actividad de los componentes de la alimentación en lugar de la concentración.

Para una disolución líquida en contacto con la membrana en la zona de la alimentación, el potencial químico puede ser descrito a través de (Fleming y Slater, 1992):

$$\mu_i^F = \mu_i^o(P, T) + RT \ln a_i^F \quad (3.16)$$

En el interior de la membrana:

$$\mu_i^m = \mu_i^o(P, T) + RT \ln a_i^m \quad (3.17)$$

Considerando el equilibrio en la interfase alimentación – membrana, el potencial químico del componente i en la alimentación es igual al potencial químico del componente i en la membrana, por lo tanto:

$$\mu_i^{m(z=0)} = \mu_i^f \quad (3.18)$$

y dada la relación entre el potencial químico y la actividad del compuesto:

$$a_i^{m(z=0)} = a_i^F = \gamma_i^F C_i^F \quad (3.19)$$

donde γ_i^F es el coeficiente de actividad del componente i en la mezcla líquida de alimentación.

La ecuación (3.13) puede expresarse ahora como sigue, ya para el compuesto que permea en los casos analizados en este trabajo, es decir, el agua,

$$J_{w, mass} = -D_{T,w}(C_w^m)C_w \left(\frac{d \ln a_w^m}{dz} \right) \quad (3.20)$$

De acuerdo con la hipótesis de equilibrio en la superficie de la membrana, $a_w^{m(z=0)} = a_w^F$.

Para integrar la ecuación (3.20) es necesario además expresar la dependencia del coeficiente de difusión $D_{T,w}$ respecto de la concentración.

No se han encontrado expresiones para membranas cerámicas que relacionen el coeficiente de difusión con la concentración del componente que permea, en operaciones de pervaporación. Un trabajo que se aproxima al tema de interés es el de Skoulidas y Sholl (2001) y Jobic *et al.* (2004), sobre separación de gases utilizando membranas de zeolita. En dicho trabajo se propone también una dependencia exponencial entre el coeficiente de difusión y la concentración del componente adsorbido en la membrana, según la relación:

$$D_t(C) = D_0(C) \frac{\partial \ln f}{\partial \ln C} \quad (3.21)$$

donde el término de la derivada parcial que incluye la fugacidad de las moléculas adsorbidas, f , se conoce como el factor de corrección termodinámica, D_0 es igual a la llamada difusividad de Maxwell-Stefan. Otros autores (Verkerk *et al.*, 2001) obvian la dependencia de la concentración de D_t y D_0 , considerándolos independientes de C .

Observando la ecuación (3.20) junto con la ecuación (3.21), se puede asociar el coeficiente de difusión termodinámica D_T con D_0 que expresa el efecto de fricción de la molécula en el medio (Wesseling y Krishna, 2000) o bien, difusividad intrínseca en membranas inorgánicas microporosas (Lange *et al.*, 1995). Partiendo de esta referencia, en este trabajo se propone la siguiente expresión para relacionar la difusividad del componente adsorbido en la membrana inorgánica con la concentración de éste en la membrana:

$$D_w = D_{w,0} \exp(\tau C_w^m) \quad (3.22)$$

donde τ es un coeficiente de ajuste que dependerá de las interacciones entre el componente y la membrana. La ecuación (3.22) es similar a la ecuación de Long, que es la correlación más extendida para describir el transporte difusivo de un componente a través de una membrana homogénea de tipo polimérico (Huang *et al.*, 2001).

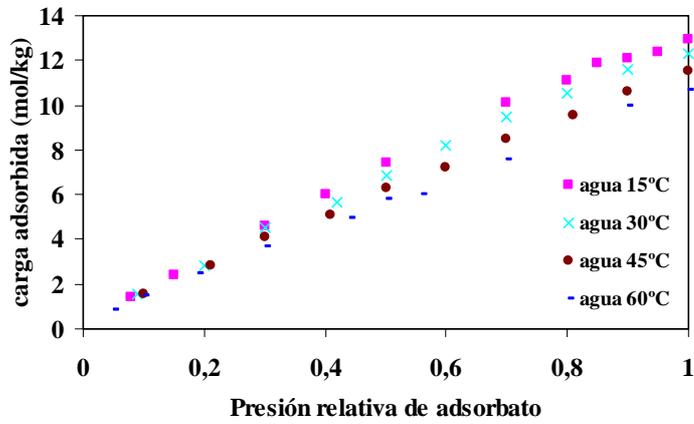
Por otra parte, es necesario establecer una relación entre la actividad del componente que permea en la fase líquida de alimentación, y su concentración en la membrana. Partiendo de la hipótesis de equilibrio en la interfase, es necesario disponer de la isoterma de adsorción líquido-sólido. En el trabajo de Wolf y Schlünder (1999) se presentan datos de adsorción de mezclas de agua/IPA sobre gel de sílice y sílice microporosa sobre soporte cerámico, utilizados para la representación de la isoterma de adsorción del agua y del isopropanol en el caso de la sílice soportada, mostrada en la Figura 3.56.

Teniendo en cuenta esta referencia, se puede justificar en este trabajo que la adsorción del agua sigue una relación lineal a través de un parámetro constante, k_w , al menos en el rango de concentraciones de interés para este trabajo, es decir,

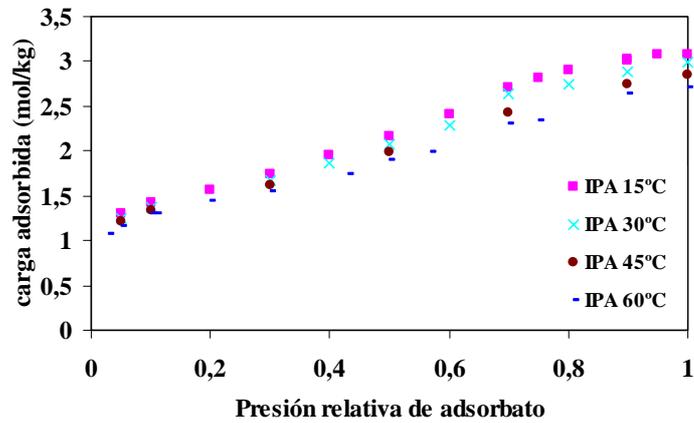
$$C_w^m = k_w a_w^F \quad (3.23)$$

Introduciendo las ecuaciones (3.22) y (3.23) en (3.20) se obtiene la siguiente expresión:

$$J_w = -D_{w,0} \exp(\tau k_w a_w^F) k_w a_w \frac{d \ln a_w^F}{dz} \quad (3.24)$$



(a)



(b)

Figura 3.56. Isotermas de adsorción en sílice sobre soporte cerámico para los componentes puros: agua (a) e IPA (b), a partir de los datos publicados por Wolf y Schlünder (1999)

La integración de la ecuación (3.24) para el caso de presión despreciable en la cara del permeado, lo que equivale a una actividad del agua en el permeado igual a cero, conduce a:

$$J_w = \frac{\rho_w D_{w,0}}{\tau \delta} [\exp(\tau k_w a_w^F) - 1] \quad (3.25)$$

donde δ es el espesor de la capa activa de PV de la membrana. La ecuación (3.25) también puede escribirse como sigue:

$$\ln \left[J_w + \frac{\rho_w D_{w,0}}{\delta \tau} \right] = \ln \left(\frac{\rho_w D_{w,0}}{\delta \tau} \right) + (\tau k_w) a_w^F \quad (3.26)$$

Para los valores habituales de los parámetros $D_{w,0}$, τ y δ en membranas de pervaporación, el término $\frac{\rho_w D_{w,0}}{\delta \tau}$ es despreciable en comparación con los valores de J_w , excepto para bajas concentraciones de agua en la membrana y por lo tanto la ecuación (3.26) se puede simplificar según la siguiente expresión

$$\ln J_w = \ln \left(\frac{\rho_w D_{w,0}}{\delta \tau} \right) + (\tau k_w) a_w^F \quad (3.27)$$

Por lo tanto, la ecuación (3.27) es la expresión simplificada del flujo de agua como función exponencial de la actividad del agua en la alimentación, obtenida de la combinación de la ley de Fick termodinámica y el modelo de disolución-difusión aplicado a la predicción de flujo de un componente contenido en una mezcla líquida, siempre que la isoterma de adsorción sea lineal.

En la ecuación (3.27) la dependencia del flujo con la temperatura está incorporada principalmente en el término $D_{w,0}$. Teniendo en cuenta que de forma habitual se considera una dependencia de tipo Arrhenius entre el coeficiente de difusión y la temperatura,

$$D_{w,0} = D_{w,00} \exp \left(-\frac{E_{act}}{RT} \right) \quad (3.28)$$

Introduciendo la ecuación (3.29) en la ecuación (3.28) se llega a:

$$\ln J_w = \ln \left(\frac{D_{w,00} \rho_w}{\delta \tau} \right) - \frac{E_{act}}{R} \frac{1}{T} + (\tau k_w) a_w^F \quad (3.29)$$

donde los parámetros cinéticos que se deben determinar de forma experimental son:

$$\ln J_{00,w} = \ln \left(\frac{D_{w,00} \rho_w}{\tau \delta} \right) \quad (3.30)$$

donde $D_{w,00}$ es el coeficiente de difusión intrínseco (m^2/s),

$$E_{act} \quad (3.31)$$

y

$$\zeta = \tau k_w \quad (3.32)$$

El primero, $J_{00,w}$, depende de manera proporcional de la densidad y del coeficiente de difusión intrínseco del agua, siendo inversamente proporcional al espesor de la membrana, δ , y al parámetro de interacción, τ , como viene dado por la ecuación (3.30). En segundo lugar, E_{act} es la energía de activación aparente para el transporte de agua por difusión a través de la membrana. El tercer parámetro, ζ , se relaciona con la adsorción del agua en la membrana, ya que contiene la influencia del parámetro del equilibrio de adsorción.

3.4.2. Determinación de los parámetros de transporte de materia característicos de membranas cerámicas comerciales de pervaporación

A continuación, se pasa a comprobar la validez del modelo matemático propuesto para la descripción de la deshidratación de disolventes orgánicos con membranas cerámicas de PV, cuya capa selectiva está formada de óxidos de silicio, SiO_2 y mixtos, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$.

3.4.2.1. Membrana Pervatech PVP

Para validar la aplicabilidad del modelo desarrollado, en la Figura 3.57 se muestra el procedimiento seguido en la determinación de los parámetros del modelo matemático. La Figura 3.57a representa el flujo de agua a través de la membrana Pervatech PVP, en la deshidratación de la mezcla de agua/IPA y de la mezcla residual agua/acetona, en función de la fuerza impulsora expresada como actividad de agua en la alimentación. Los valores de actividad del agua en las mezclas líquidas de alimentación han sido calculados en las condiciones experimentales mediante la herramienta Aspen Plus, utilizando el método de contribución de grupos UNIFAC, seleccionado según el procedimiento descrito en el Anexo 3.

Se observa una tendencia exponencial del flujo de agua respecto de la actividad del agua en la alimentación, por lo que se ha representado en escala semi-logarítmica el flujo de agua frente a la actividad de agua en la alimentación en la Figura 3.57b. Se obtiene un buen ajuste lineal de $\ln J_w$ frente a a_w y además los datos obtenidos a diferentes temperaturas forman rectas paralelas, tanto en la separación de agua/IPA como en la separación de agua/acetona. Esto demuestra que la temperatura no influye en el valor de la pendiente, equivalente al parámetro ζ de la ecuación (3.31). Por el contrario, el valor de la ordenada en el origen sí depende de la temperatura, lo que también concuerda con lo descrito por el segundo término de la ecuación (3.29). Además, a la vista de los altos coeficientes de regresión obtenidos en el ajuste de los datos experimentales a la expresión lineal, se puede afirmar que la ecuación (3.29) es adecuada para la descripción del flujo de agua a través de la membrana Pervatech PVP.

La Tabla 3.8 recoge los valores de los parámetros calculados de este modo para la membrana Pervatech PVP, en los ensayos de pervaporación para deshidratar mezclas de agua/IPA y de agua/acetona residual.

Tabla 3.8. Parámetros cinéticos de la membrana Pervatech PVP.

Alimentación	ζ	$\text{Ln } J_{w,00}$	E_{act} (kJ/mol)
agua/IPA	3,3	14,4	43,5
agua/acetona	4,9		

La dependencia del parámetro ζ del tipo de mezcla de alimentación se asigna a la influencia que tiene el compuesto orgánico sobre el parámetro de interacción τ del agua con el material de la membrana, el cual es directamente proporcional a ζ según la expresión (3.31).

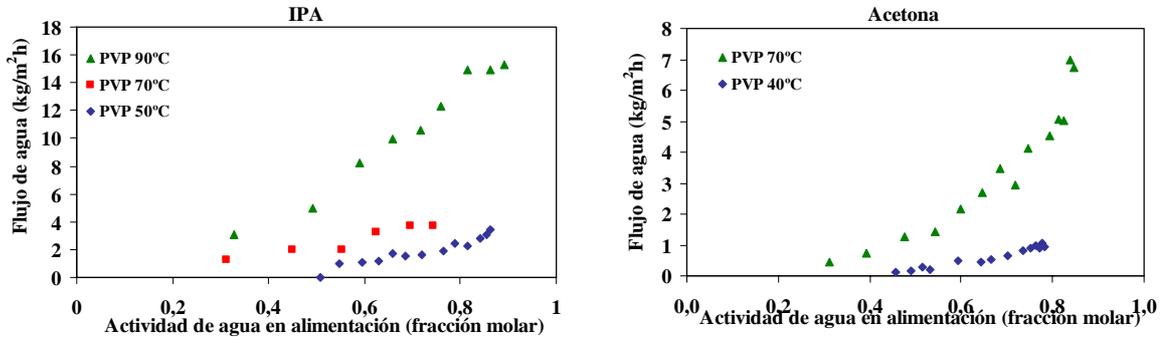
3.4.2.2. Membrana Sulzer SMS

En la Figura 3.58 se representa el mismo procedimiento para la determinación de los parámetros del modelo seguido en el caso de la membrana Sulzer SMS, para la mezcla de alimentación de agua/acetona. La Tabla 3.9 recoge los parámetros del modelo cinético que describen el flujo de agua en función de la actividad de agua en la alimentación para la membrana Sulzer SMS.

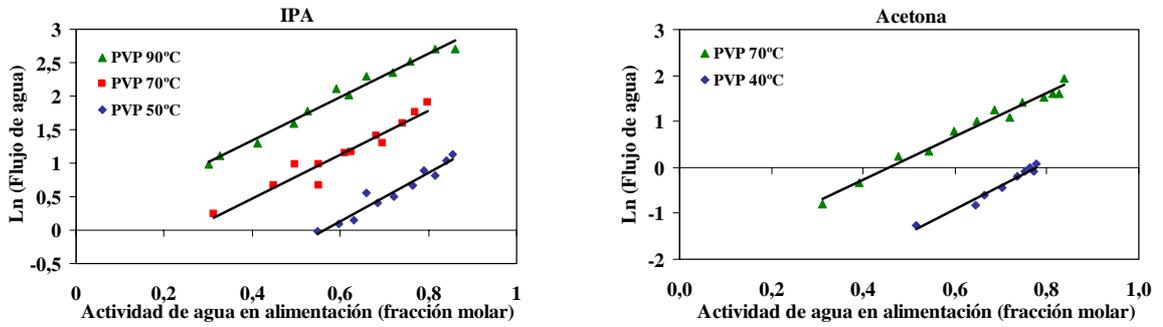
Tabla 3.9. Parámetros cinéticos de la membrana Sulzer SMS.

Alimentación	ζ	$\text{Ln } J_{w,00}$	E_{act} (kJ/mol)
agua/acetona	5,1	1,8	16,4

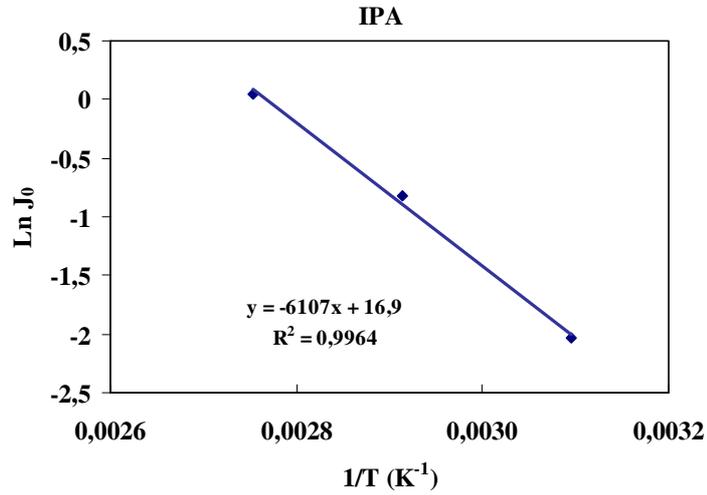
Ya se ha comentado que los flujos de agua a través de esta membrana son inferiores a los obtenidos con la membrana Pervatech PVP. Esto se refleja en los valores tan diferentes del parámetro $J_{w,00}$ para la membrana Sulzer SMS y la membrana Pervatech PVP, recogidos en las Tablas 3.9 y 3.8, respectivamente. Según la definición de este parámetro derivada de la ecuación (3.31), $J_{w,00}$ inversamente proporcional al espesor de la membrana. Una razón para el mayor flujo observado a través de la membrana de Pervatech PVP utilizada en este trabajo puede ser que su capa activa es más delgada, hasta 10 veces mayor, según los datos suministrados por los fabricantes.



(a)

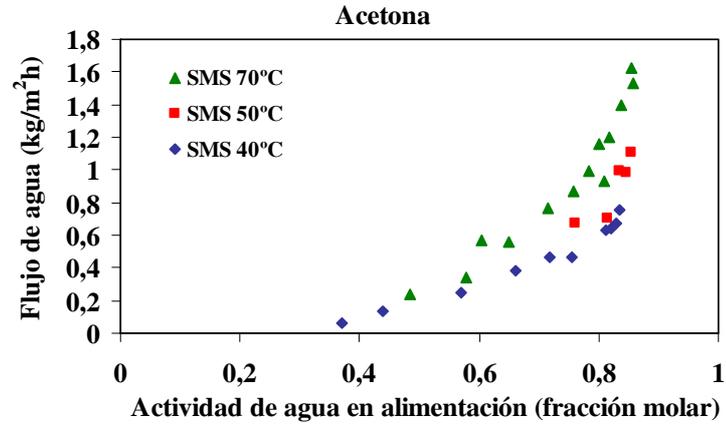


(b)

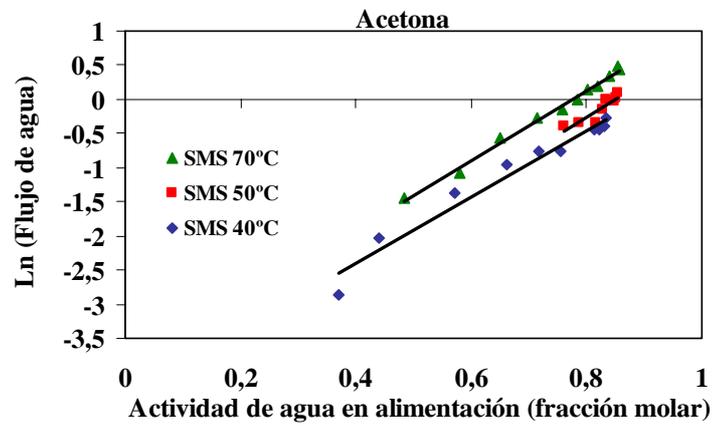


(c)

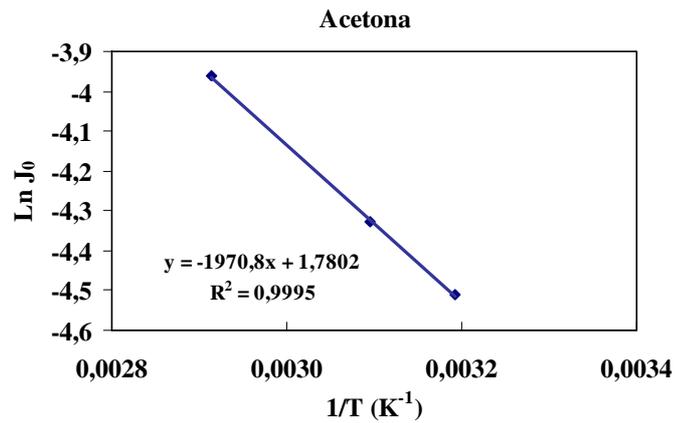
Figura 3.57. Determinación de los parámetros cinéticos del modelo. Membrana: Pervatech PVP.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.58. Determinación de los parámetros cinéticos del modelo. Membrana: Sulzer SMS

La Figura 3.59 es la representación semi-logarítmica del flujo de agua en función de la actividad de agua en la alimentación para la deshidratación de la mezcla residual agua/acetona usando las dos membranas de sílice comerciales, Pervatech PVP y Sulzer SMS, a dos temperaturas de trabajo diferentes, 40 y 70°C. Se observa que las cuatro líneas dibujadas son casi paralelas, y dos de ellas aparecen superpuestas. Esto es lo que se esperaba dado que los valores del parámetro ζ individuales de cada membrana recogidos en las Tablas 3.8 y 3.9 tienen un valor similar en la deshidratación de acetona, incluso al emplear para ello membranas de sílice producidas por distintos fabricantes, y con diferente espesor nominal. Por el contrario, el parámetro ζ obtenido para el sistema Pervatech PVP-agua-IPA es inferior, $\zeta = 3,3$. Esto indica que la presencia del componente orgánico puede modificar la adsorción del agua en la superficie de la membrana.

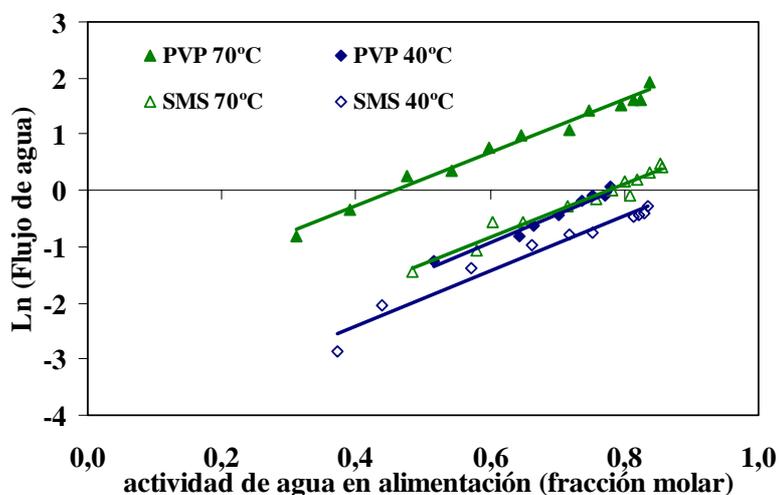


Figura 3.59. Ln (flujo de agua) frente a la actividad de agua en la alimentación para la mezcla residual de agua/acetona a través de las membranas Pervatech PVP y Sulzer SMS.

3.4.2.3. Membrana SMART

Para validar la aplicabilidad de esta ecuación de flujo a distintos sistemas, se representa en la Figura 3.60 el flujo de agua frente a la actividad de agua en la alimentación, obtenido de los ensayos de pervaporación efectuados con la membrana SMART y la alimentación de agua/THF, a las dos temperaturas de trabajo, 45°C y 55°C.

Tabla 3.10. Parámetros cinéticos de la membrana SMART.

T (°C)	ζ	Ln $J_0(T)$
45	2,4	-2,5
55	2,4	-1,9

Se observa una ligera variación exponencial del flujo de agua con respecto a la actividad de agua en la alimentación. La representación de Ln J_w en función de la actividad de agua confirma la relación lineal entre el logaritmo del flujo de agua y la actividad del componente que permea en la alimentación, validando así la ecuación (3.29). La Tabla 3.10 recoge los parámetros cinéticos que describen la difusión de agua a través de la membrana SMART, calculados a dos temperaturas experimentales. El valor de ζ es independiente de la temperatura, pero para la determinación correcta de los parámetros que caracterizan la dependencia del flujo con la temperatura sería necesario obtener datos experimentales en un rango más amplio de temperaturas.

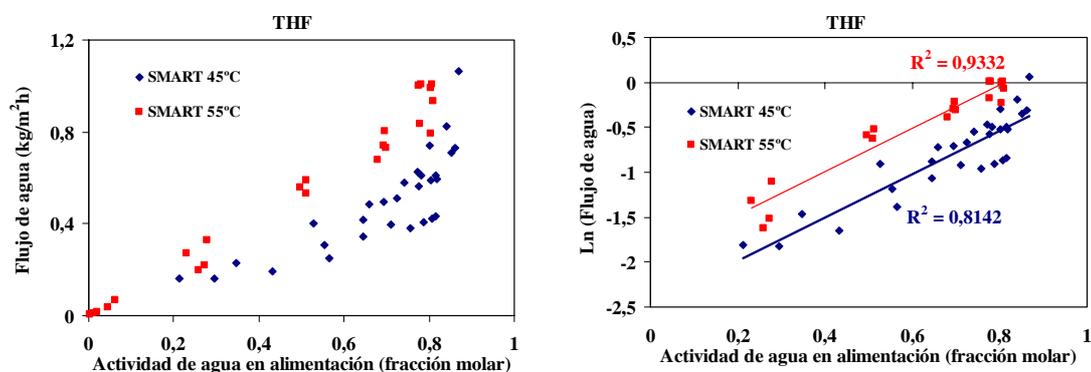


Figura 3.60. Flujo de agua) frente a la actividad de agua en la alimentación para la separación de agua/THF con la membrana SMART.

3.4.3. Aplicación del modelo de transporte de materia a las membranas de desarrollo propio

Los ensayos de caracterización funcional efectuados sobre las membranas de óxidos mixtos $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ desarrolladas en este trabajo, han puesto de manifiesto que el flujo de agua presenta un comportamiento similar al observado para las membranas comerciales, a las mismas condiciones de operación. Partiendo de esta evidencia experimental, a continuación se trata de comprobar si el modelo matemático desarrollado resulta adecuado para las membranas de óxidos mixtos.

En la Figura 3.63 se representa el flujo de agua en función de la actividad de agua para las membranas desarrolladas de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, en la pervaporación de una mezcla de agua/IPA a 70°C (las membranas M2, M3 y M5) y 75°C (las membranas H1, H2, H3 y H4). También se representan los datos obtenidos en la pervaporación de una mezcla de agua/IPA a 70°C junto a la membrana comercial Pervatech PVP.

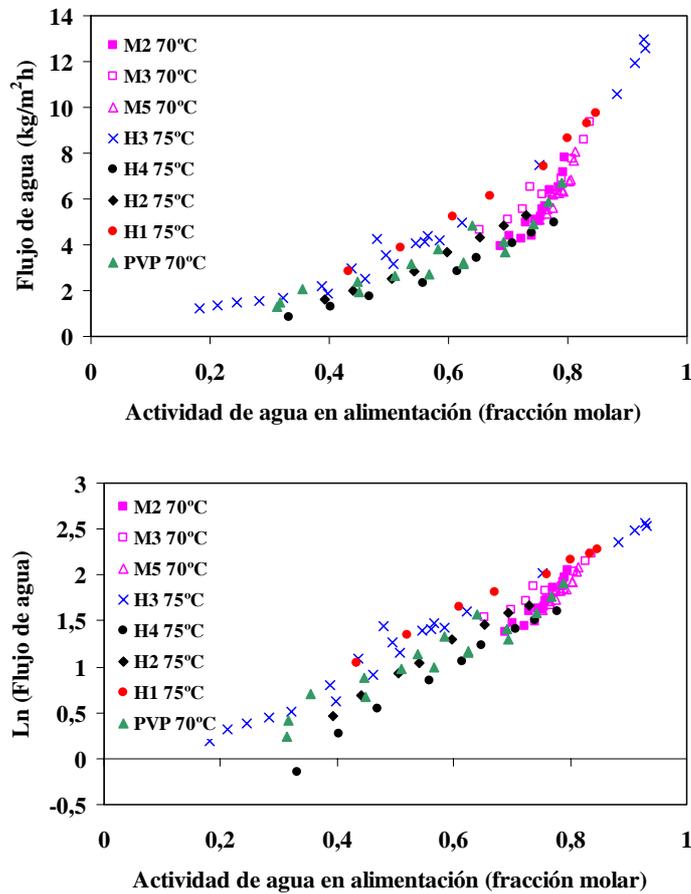


Figura 3.63. Flujo de agua en función a la actividad de agua en la alimentación para las membranas M2, M3, M5 y H1, H2, H3 y H4 en la pervaporación de mezclas de agua/IPA a 70 y 75°C, respectivamente. Los datos de la membrana Pervatech PVP a 70°C también se incluyen para la comparación.

Se evidencia un comportamiento exponencial del flujo de agua respecto de la actividad de agua en la alimentación, de las membranas de óxidos mixtos entre sí, independientemente del método de fabricación utilizado, así como de estas membranas comparadas con las membranas comerciales, a pesar de las diferencias en la composición de la capa activa y en la preparación de ésta. Por ello, la representación del $\text{Ln } J_w$ frente a la actividad de agua, queda una nube de puntos alrededor de una misma línea recta para todas estas membranas.

Partiendo de esta similitud de comportamientos, se realiza un ajuste conjunto de los datos experimentales de pervaporación de agua/IPA con las membranas cerámicas indicadas, a 70 y 75°C, respecto de las ecuaciones propuestas (3.29) y (3.31). Los valores de los parámetros globales calculados de la regresión de estos datos experimentales son los que están recogidos en la Tabla 3.13.

Tabla 3.13. Valores de los parámetros del modelo calculados a partir de los datos experimentales obtenidos para todas las membranas en pervaporación de agua/IPA.

T = 75°C

$$\text{Ln } J_{0,w}(T = 75^\circ \text{C}) = \text{Ln} \left(\frac{D_{w,00} \rho_w}{\delta \tau} \right) = -0,98 \quad \zeta = (\tau k_w) = 3,7$$

En la Figura 3.64 se comparan los valores experimentales de flujo de agua a través de todas las membranas, con los valores de flujo de agua calculados según la ecuación (3.27) del modelo (representados por la línea continua), a 70 y 75°C (en el caso de las membranas de SiO₂-ZrO₂-50%, H1 a H4), utilizando los parámetros de la Tabla 3.13. Como se ha observado antes, el modelo semi-empírico desarrollado predice de forma razonable los resultados experimentales, lo que da validez a las hipótesis fundamentales adoptadas.

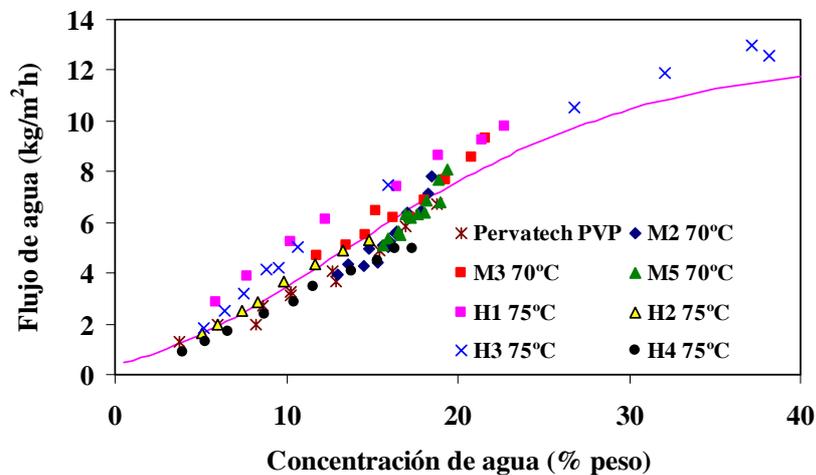


Figura 3.64. Flujo de agua permeado en la pervaporación de mezclas agua/IPA través de membranas inorgánicas hidrófilas a 70-75°C. La línea continua representa la predicción del modelo.

Por lo tanto, del modelo matemático desarrollado se concluye que el flujo de agua a través de la capa activa de una membrana cerámica hidrófila en pervaporación puede ser descrita en función de la actividad del agua en la alimentación y de la temperatura. Se necesitan tres parámetros cinéticos que han de ser determinados de manera experimental.

Para confirmar la validez del modelo matemático propuesto, se realiza la comparación de los resultados simulados frente a los experimentales en las condiciones experimentales estudiadas. En la Figura 3.65 se muestra el gráfico de paridad que compara el flujo de agua experimental y el flujo de agua calculado según la ecuación (3.29) y siguientes.

De esta representación gráfica se deduce que la diferencia entre los valores simulados y experimentales es inferior al 20% para el 79,3% de los datos. La desviación estándar entre los datos experimentales y los calculados para las membranas Pervatech PVP, H2 y H4 resulta de 3,5 y para las membranas H1, H3, M2, M3 y M5 de 6,2. Esto indica que el ajuste entre los valores del flujo de agua

calculados y los obtenidos de forma empírica es aceptable. De este modo, se confirma la validez del modelo matemático que predice el flujo de agua a través de las membranas inorgánicas hidrófilas en pervaporación.

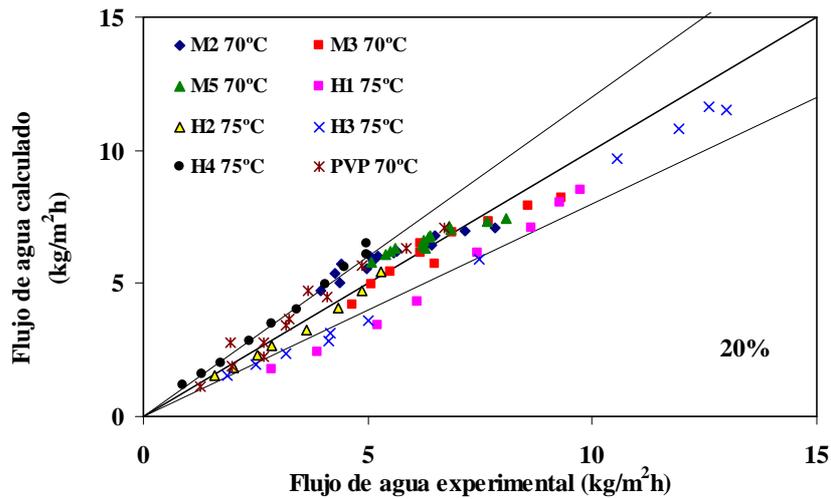


Figura 3.65. Gráfico de paridad para el flujo de agua.