



Universidad de Cantabria

**Escuela Técnica Superior de Ingenieros
Industriales y de Telecomunicación**

Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica

**Intensificación del proceso de absorción
de dióxido de azufre mediante contacto
no dispersivo y líquidos iónicos**

Memoria de Tesis Doctoral presentada para optar al
título de Doctor por la Universidad de Cantabria

Patricia Luis Alconero

Directores de Tesis:
Prof. Dr. Ángel Irabien Gulías
Dra. Aurora Garea Vázquez

Santander, 2009

La presente tesis se presenta como un resumen de trabajos previamente publicados o aceptados para su publicación en revistas científicas de carácter internacional incluidas en el *Journal of Citation Reports-Science Edition*, cumpliendo con la normativa existente en la Universidad de Cantabria y en el Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica en lo referente a la elaboración de Tesis Doctorales como compendio de artículos.

A continuación se listan las publicaciones que forman parte de la presente Tesis así como las reuniones científicas y congresos internacionales a través de los cuales se ha realizado la difusión de los resultados.

Compendio de artículos publicados/aceptados:

1. Luis P., Ortiz I., Aldaco R., Irabien A., 2007. A novel group contribution method in the development of a QSAR for predicting the toxicity (*Vibrio fischeri* EC_{50}) of ionic liquids, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 67 (3) 423–429.
2. Luis P., Ortiz I., Aldaco R., Garea A., Irabien A., 2007. Recovery of sulfur dioxide using non-dispersive absorption, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 5, art. no. A52.
3. Luis P., Garea A., Irabien A., 2008. Sulfur dioxide non-dispersive absorption in N,N-dimethylaniline using a ceramic membrane contactor, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83 (11) 1570 – 1577.
4. Luis P., Garea A., Irabien A., 2009. Zero solvent emission process for sulfur dioxide recovery using a membrane contactor and ionic liquids, *Journal of Membrane Science*, 330 (1 – 2) 80 – 89.

-
5. Luis P., Neves L.A., Afonso C.A.M., Coelho I.M., Crespo J.G., Garea A., Irabien A. Facilitated transport of CO₂ and SO₂ through Supported Ionic Liquid Membranes (SILMs), Desalination, en prensa, abril 2009.

Artículos enviados:

1. Luis P., Garea A., Irabien A. Quantitative structure – activity relationships (QSARs) to estimate ionic liquids ecotoxicity EC₅₀ (*Vibrio fischeri*), Journal of Molecular Liquids.

Reuniones científicas:

1. Luis P., Aldaco R., Ortiz I., Irabien A., Predicting ecotoxicity of ionic liquids using a group contribution method, Red Temática de Líquidos Iónicos, Santiago de Compostela (España), 8 – 10 Septiembre de 2005. Participación: ORAL.
2. Luis P., Garea A., Irabien A., A novel Group contribution method in the development of a QSAR for predicting the toxicity of ionic liquids, Red Temática de Líquidos Iónicos, Vigo (España), 23 – 24 junio de 2006. Participación: ORAL

Congresos internacionales:

1. Luis P., Ortiz I., Irabien A., Estimation of octanol-water partition coefficient for imidazolium ionic liquids using a group contribution method, 10th Mediterranean Congress of Chemical Engineering, Barcelona (España), 15 – 18 Noviembre de 2005. Participación: PÓSTER.
2. Luis P., Ortiz R., Aldaco R., Irabien A., Application of a novel QSAR to predict octanol-water partition coefficient for ionic liquids, 6^o Congreso Internacional de Química de la ANQUE.

Química y Desarrollo Sostenible, Tenerife (España), 5 - 7
Diciembre de 2006. Participación: ORAL.

3. Luis P., Ortiz I., Aldaco R., Garea A., Irabien A., Emission zero recovery of sulphur dioxide using non-dispersive absorption, 1st International Congress on Green Process Engineering, Toulouse (Francia), 24 - 26 Abril de 2007. Participación: ORAL.
4. Luis P., Ortiz I., Aldaco R., Irabien A., Assessment of ionic liquids toxicity by means a novel QSAR, BATIL Meeting (Biodegradability and Toxicity of Ionic Liquids Meeting), Berlin (Alemania), 6 - 8 Mayo de 2007. Participación: ORAL.
5. Luis P., Neves L.A., Coelho I.M., Crespo J.G., Irabien A., Sulfur dioxide permeability in supported ionic liquid membranes, EWM 2008 (Engineering with Membranes) Congress, Algarve (Portugal), 25 - 28 Mayo de 2008. Participación: ORAL.
6. Luis P., Afonso C.A.M., Coelho I.M., Crespo J., Irabien A., Ionic liquids as efficient solvents for sulfur dioxide recovery, 23rd European Symposium on Applied Thermodynamics (ESAT), Cannes (Francia), 29 Mayo - 1 Junio de 2008. Participación: PÓSTER (nominación a premio al mejor poster).
7. Luis P., Garea A., Irabien A., Sulfur dioxide recovery using a non-dispersive absorption process with ionic liquids, ICOM 2008 (2008 International Congress on Membranes and Membrane Processes), Honolulu (Hawaii, USA), 12 - 18 Julio de 2008. Participación: PÓSTER.

-
8. Luis P., Garea A., Irabien A., Quantitative structure-activity relationships (QSARs) to estimate ionic liquids EC₅₀ (*Vibrio fischeri*), EUCHEM 2008 (Conference on Molten Salts and Ionic Liquids), Copenhagen (Dinamarca), 24 – 29 Agosto de 2008. Participación: PÓSTER (premio al mejor póster).
 9. Luis P., Garea A., Irabien A., Modelling of non-dispersive SO₂ absorption process, CHEMREACTOR-18 (XVIII International Conference on Chemical Reactors), Malta (Italia), 29 Septiembre – 3 Octubre de 2008. Participación: ORAL.
 10. Luis P., Garea A., Irabien A., Zero solvent emission absorption processes using ionic liquids in membrane contactors, Green Solvents – Progress in Science and Application, Friedrichshafen (Alemania), 8 – 11 Octubre de 2008. Participación: ORAL.
 11. Luis P., Garea A., Irabien A., A cleaner technology: non-dispersive membrane gas absorption, 11th Mediterranean Congress of Chemical Engineering, Barcelona (España), 21 – 24 Octubre de 2008. Participación: ORAL.
 12. Luis P., Garea A., Irabien A., Technical evaluation of a membrane-absorption process for sulfur dioxide recovery, Advanced Membrane Technology IV: Membranes for Clean and Sustainable Processes, Trondheim (Noruega), 7 – 12 Junio de 2009. Participación: ORAL.
 13. Luis P., Garea A., Irabien A., Modeling of non-dispersive sulfur dioxide absorption: Process intensification, 2nd International Congress on Green Process Engineering (GPE-EPIC), Venice (Italy), 14 – 17 Junio de 2009. Participación: por determinar.

-
14. Irabien A., Garea A., Luis P., Hybrid molecular QSAR model for toxicity estimation: Application to ionic liquids, 19th European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE19), Cracow (Poland), 14 – 17 Junio de 2009. Participación: PÓSTER.
 15. Sanz-Merino A., Luis P., Garea A., Irabien A., Quantitative structure-activity relationships to estimate the octanol-water partition coefficient of ionic liquids, 24th ESAT (European Symposium on Applied Thermodynamics), Santiago de Compostela (España), 27 Junio – 1 Julio de 2009. Participación: ORAL.
 16. Luis P., Garea A., Irabien A., Intensification of SO₂ recovery with ionic liquids, 8th World Congress of Chemical Engineering (WCCE8), Montreal (Canada), 23 – 27 Agosto de 2009. Participación: por determinar.
 17. Luis P., Garea A., Irabien A., Effect of membrane wetting on the process efficiency of a hollow fibre membrane contactor for gas recovery, EUROMEMBRANE 2009, Montpellier (France), 6 – 10 Septiembre de 2009. Participación: ORAL.

El siguiente trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología de España a través del Proyecto C CTM2006-00317.

Durante la ejecución del presente trabajo, su autora, Patricia Luis Alconero, ha disfrutado de una beca F.P.U. (Formación de Profesorado Universitario) del Ministerio de Educación y Ciencia (AP-2004-6222), y de una beca ERASMUS para la realización de una estancia de investigación de tres meses en la Universidade Nova de Lisboa (Caparica, Portugal).

Por todo ello, expresamos nuestro más sincero agradecimiento hacia dichas instituciones.

Siempre he pensado que la parte más importante de una tesis son los agradecimientos, donde brevemente intentamos reconocer a todas las personas que han hecho posible su elaboración. Por ello, dejaré por un momento el rigor científico e intentaré expresar con palabras lo que siento al ver finalizar una etapa de mi vida al tiempo que comienza otra.

Han sido varios años de esfuerzo y dedicación y durante este camino son muchas las personas que han aportado una idea, una palabra de apoyo o lo más valioso, su tiempo, dando un fuerte impulso al trabajo que representa esta tesis. Todo lo que pueda decir no será suficiente para expresar mi gratitud.

En primer lugar, no solo porque así lo requieren las formas sino porque es el lugar que merecen ocupar, agradezco enormemente la labor que han realizado mis directores de tesis, Ángel Irabien y Aurora Garea, no sólo en lo relativo al trabajo científico sino también en mi formación como persona. La confianza que habéis depositado en mi, las oportunidades que me habéis ofrecido durante todos estos años y vuestra ayuda para solventar todo tipo de obstáculos hacen que me sienta realmente afortunada y orgullosa de haber formado parte de vuestro grupo de trabajo y espero que siga así durante mucho tiempo.

Asimismo, no puedo dejar de mencionar a las personas que también han hecho posible el camino recorrido por formar parte de mis inicios en la investigación, desde aquel día en que aún siendo estudiante de Ingeniería Química me animaron a solicitar una beca de iniciación a la investigación: Inmaculada Ortiz, Ane Miren Urtiaga y Rubén Aldaco, sois vosotros también parte de lo que soy ahora, por ello, GRACIAS.

Gostaria de agradecer ao Prof. João G. Crespo, Prof. Carlos A.M. Afonso, Prof. Isabel Coelho, PhD. Luísa Neves e a outros

colegas do laboratório a oportunidade de trabalhar com vocês na Universidade Nova de Lisboa (Caparica, Portugal) e no Instituto Superior Técnico (Lisboa, Portugal) durante três meses. Foi um período muito especial na minha vida e nunca esquecerei. A TODOS UM MUITO OBRIGADA!

Y cómo no, el resto de profesores que habéis compartido vuestro conocimiento y experiencia para ayudarme a seguir adelante y me habéis formado en mi profesión de ingeniera. Sois tantos que no puedo nombraros a todos, pero me gustaría destacar a Raquel Ibáñez, Daniel Gorri, Iñaki Fernández, Gema Ruiz y M^a José Rivero, por vuestra ayuda, GRACIAS.

No puedo tampoco dejar de agradecer a Elena Manteca, Rafael Campo, Félix Gómez, Inma López y Pilar Aleson, por su labor de gestión que hace que todo sea mucho más fácil. GRACIAS

A todos mis compañeros y compañeras, los que comenzasteis conmigo y a los que os conocí después, por los buenos momentos, por las risas en el laboratorio, por las conversaciones interminables sobre ciencia y más ciencia, por hacer que sea incapaz de olvidar todos esos momentos. GRACIAS.

A mis amigos y amigas, os prometo que a partir de ahora estaré más disponible. GRACIAS.

Y por último, pero como ya se sabe no menos importante sino todo lo contrario, me gustaría destacar el apoyo incondicional que he tenido de mis padres, mi hermano y mi abuela; nunca os podré llegar a recompensar como os merecéis todo lo que me dais diariamente. A vosotros va dedicado este trabajo.

iMuchas gracias a tod@s!

*Si he conseguido ver más lejos es porque me he aupado en
hombros de gigantes.
(Isaac Newton, 1642 - 1727)*

**Intensificación del proceso de absorción de dióxido de azufre
mediante contacto no dispersivo y líquidos iónicos**

**Intensification of sulfur dioxide absorption by means of non-
dispersive contact and ionic liquids**

ÍNDICE

Resumen / Abstract.....	1 / 5
1. Introducción general	11
1.1. Intensificación de la absorción de dióxido de azufre	11
1.2. Objetivos y estructura de la tesis.....	40
1.3. Referencias del Capítulo 1.....	42
2. Materiales y procedimientos empleados. Resumen de resultados y discusión	61
2.1. Absorción no dispersiva de dióxido de azufre. Estudio experimental	61
2.1.1. Conclusiones sobre la absorción no dispersiva de dióxido de azufre con N,N-dimetilanilina	83
2.2. Modelado de la absorción de dióxido de azufre en el contactador de membranas	84
2.2.1. Conclusiones sobre el modelado del proceso de absorción no dispersiva.....	108

2.3. Intensificación del proceso de recuperación de dióxido de azufre mediante líquidos iónicos.....	110
2.3.1. Síntesis de líquidos iónicos. Evaluación y estimación de propiedades.....	111
2.3.2. Intensificación de la absorción no dispersiva.....	140
2.3.3. Conclusiones sobre la intensificación del proceso mediante líquidos iónicos.....	148
2.4. Apéndices del Capítulo 2.....	150
2.5. Nomenclatura del Capítulo 2	158
2.6. Referencias del Capítulo 2.....	161
3. Conclusiones y progreso de la investigación / Conclusions and on-going research	175 / 180
4. Artículos científicos / Scientific papers	187
4.1. Luis P., Ortiz I., Aldaco R., Irabien A., A novel group contribution method in the development of a QSAR for predicting the toxicity (<i>Vibrio fischeri</i> EC ₅₀) of ionic liquids, <i>Ecotoxicology and Environmental Safety</i> , 67 (3) 423 – 429, 2007.	
4.2. Luis P., Ortiz I., Aldaco R., Garea A., Irabien A., Recovery of sulfur dioxide using non-dispersive absorption, <i>International Journal of Chemical Reactor Engineering</i> 5, (art. no. A52), 2007.	

- 4.3. Luis P., Garea A., Irabien A., Sulfur dioxide non-dispersive absorption in N,N-dimethylaniline using a ceramic membrane contactor, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83 (11) 1570 – 1577, 2008.
- 4.4. Luis P., Garea A., Irabien A., Zero solvent emission process for sulfur dioxide recovery using a membrane contactor and ionic liquids, *Journal of Membrane Science*, 330 (1 – 2) 80 – 89, 2009.
- 4.5. Luis P., Neves L.A., Afonso C.A.M., Coelho I.M., Crespo J.G., Garea A., Irabien A., Facilitated transport of CO₂ and SO₂ through Supported Ionic Liquid Membranes (SILMs), *Desalination*, in press.

RESUMEN / ABSTRACT

*Investigar es ver lo que todo el mundo ha visto y pensar lo
que nadie ha pensado.
(Albert Szent-Györgi, 1893 - 1986)*

RESUMEN

La intensificación de procesos es un área que está recibiendo un interés considerable en la Ingeniería Química. Consiste en el desarrollo de equipos y técnicas innovadoras que ofrecen mejoras sustanciales en la producción y procesado de productos químicos, principalmente mediante la disminución del volumen del equipo, consumo de energía o generación de residuos, dando lugar a tecnologías más baratas, seguras y sostenibles. Esta tesis enfatiza la intensificación de procesos como estrategia en la recuperación de dióxido de azufre, acorde con la eficiencia de materiales y la protección del medio ambiente.

La eliminación de dióxido de azufre de emisiones gaseosas mediante absorción selectiva es un método común para separar y concentrar el dióxido de azufre y reducir la contaminación del aire y el riesgo medioambiental asociado. Los disolventes orgánicos (e.g. N,N-dimetilanilina) son comúnmente utilizados como líquidos de absorción debido a su afinidad e interacción reversible con el dióxido de azufre dando lugar a procesos regenerativos. Como resultado, el dióxido de azufre puede ser recuperado y convertido en un producto de elevada pureza. Sin embargo, el empleo de torres de absorción y de otros sistemas en los que se produce un contacto directo entre la corriente de gas y el líquido de absorción, genera desventajas desde el punto de vista económico y medioambiental. El arrastre de gotas por el contacto directo y la evaporación del líquido en la corriente de gas originan pérdidas de disolvente y su emisión al medio ambiente.

En este contexto, el principal objetivo de esta tesis es intensificar el proceso de absorción en dos etapas para eliminar las pérdidas de disolvente y mejorar la eficiencia del proceso:

- i) Sustitución del equipamiento convencional (e.g. torres de absorción) por un equipo de membranas para eliminar el arrastre de gotas y,
- ii) Sustitución del absorbente (N,N-dimetilanilina) por líquidos iónicos para eliminar las pérdidas del disolvente debido a la volatilización del líquido en la corriente gaseosa dada su presión de vapor prácticamente despreciable.

De esta forma, se ha desarrollado un proceso con emisión de disolvente próxima a cero contribuyendo a la intensificación del proceso de absorción de dióxido de azufre.

En primer lugar esta tesis sitúa la absorción no dispersiva basada en membranas como una tecnología más limpia que puede mejorar la eficiencia del proceso y eliminar el arrastre de gotas. Las operaciones con membranas son ampliamente conocidas por su carácter compacto (alta relación área/volumen), su flexibilidad y su modularidad, características que pueden ayudar para intensificar los procesos. Además, los sistemas de membranas tienen numerosas ventajas, como el área interfacial controlada y el control independiente de las velocidades del gas y del líquido. Un contactor de membranas de fibra hueca es un equipo de membranas disponible donde la fase gas y líquida fluyen en lados opuestos de la membrana y una interfase fluido/fluido se forma en la boca de los poros. La transferencia de materia tiene lugar por difusión a través de la interfase y la fuerza impulsora de la separación es un gradiente de concentración basado en la solubilidad, siendo la selección del líquido de absorción un asunto clave a considerar. Además, debido a que la membrana introduce una nueva resistencia al transporte de materia, debe ser considerada en el diseño del equipo.

En esta tesis se propone el empleo de un contactor de membranas de fibra hueca cerámico, asegurando resistencia química hacia la N,N-dimetilanilina, para estudiar la eliminación de dióxido de azufre de una corriente gaseosa con una composición típica de procesos de tostación de minerales con azufre, conteniendo dióxido de carbono, aire y dióxido de azufre. El estudio experimental de la transferencia de materia a través de la membrana permite obtener el coeficiente global de transferencia de materia del contactor. Los resultados obtenidos demuestran la viabilidad técnica del proceso. Asimismo, con objeto de adquirir un mejor entendimiento del proceso, se ha realizado un análisis numérico mediante el modelo de resistencias en serie y mediante un modelo basado en la ecuación de continuidad. La principal resistencia a la transferencia de materia y la influencia de las condiciones de operación en la eficiencia del proceso han sido determinadas, permitiendo evaluar el diseño del equipo para aplicaciones técnicas.

La segunda etapa en la intensificación del proceso de absorción consiste en utilizar un líquido iónico para eliminar las pérdidas de disolvente debido a su volatilización en la corriente gaseosa. Los líquidos iónicos son sales con un punto de fusión menor de 100°C. Se caracterizan por tener una presión de vapor prácticamente despreciable, reduciendo el riesgo medioambiental y la contaminación del aire. Por estas características, los líquidos iónicos son compuestos muy interesantes para esta aplicación.

La selección del líquido iónico más apropiado para la recuperación del dióxido de azufre implica tener en cuenta algunas consideraciones: ecotoxicidad acuática del líquido iónico (muchos líquidos iónicos son solubles en agua), afinidad hacia el dióxido de azufre, viscosidad y coste. En esta tesis, un estudio de absorción/desorción ha sido realizado para evaluar la afinidad del dióxido de azufre con nuevos líquidos iónicos y la interacción

reversible que tiene lugar. Además, con objeto de incluir la ecotoxicidad acuática de los líquidos iónicos como una variable en la toma de decisiones, se ha desarrollado una relación cuantitativa estructura-actividad (QSAR), obteniéndose las contribuciones de cada descriptor molecular en la ecotoxicidad. La permeabilidad de dióxido de azufre a través de membranas soportadas con líquido iónico también ha sido evaluada. Finalmente, se ha seleccionado el líquido iónico etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio ([EMIM][EtSO₄]) como absorbente en el contactor de membranas de fibra hueca para evaluar la transferencia de materia en comparación con el empleo del disolvente industrial. La diferencia entre los coeficientes de transferencia de materia estimados y los obtenidos experimentalmente para ambos disolventes es analizada asumiendo un mojado parcial de la membrana. La influencia de la afinidad del líquido iónico hacia el dióxido de azufre en la eficiencia del proceso es también evaluada mediante análisis numérico.

En resumen, esta tesis es el primer trabajo conocido que combina el empleo de un contactor de membranas de fibra hueca con líquidos iónicos, contribuyendo al desarrollo de procedimientos innovadores para intensificar el proceso de absorción de dióxido de azufre.

ABSTRACT

Process intensification is an area of interest in Chemical Engineering. It consists of the development of innovative devices and techniques that offer significant improvements in chemical manufacturing and processing, decreasing substantially equipment volume, energy consumption, or wastes, and ultimately leading to cheaper, safer and sustainable technologies. This thesis emphasizes the process intensification as the strategy to the recovery of sulfur dioxide, according to the material efficiency and environmental protection.

Removal of sulfur dioxide from gas emissions by selective absorption is a common method to separate and concentrate sulfur dioxide and to reduce air pollution and environmental risks. Organic solvents (e.g. N,N-dimethylaniline) are typically used as absorption solvents due to their affinity and reversible interaction with sulfur dioxide leading to a regenerative process. As a result, sulfur dioxide can be recovered and converted into a product of high purity. However, the use of scrubbers and other systems where a direct contact between the gas stream and the absorption liquid occurs produces some economic and environmental drawbacks. Drops dragging and solvent evaporation take place, leading to solvent losses and their release to the environment.

In this context, the aim of this work is to intensify the absorption process by two steps, avoiding solvent losses and improving the process efficiency:

- i) Substitution of conventional equipment (e.g. scrubbers) for a membrane device to avoid drops dragging and,
- ii) Substitution of the absorption solvent (N,N-dimethylaniline) for ionic liquids to avoid solvent losses

due to volatilization of solvent into the gas stream because of their negligible vapor pressure.

According to this intensification, a zero solvent emission process has been developed. Thus, this work contributes to the intensification of industrial sulfur dioxide absorption.

This work addresses the non-dispersive absorption based on membranes as a cleaner technology that may improve the process efficiency and avoid drops dragging. Membrane operations are well-known for their compactness (high area/volume ratio), their flexibility and their modularity, all characteristics that can help to reach the objectives of the process intensification. In addition, membrane devices have a number of advantages, such as controlled interfacial area and independent control of gas and liquid flow rates. Suitable membrane equipment is a hollow fibre module with gas and liquid flowing on the opposite sides of the membrane and a fluid/fluid interface at the mouth of the membrane pores. Mass transfer takes place by diffusion across the interface and the driving force for the separation is a concentration gradient based on the solubility, thus, the selection of the absorption liquid a key issue to be taken into account. In addition, because the membrane introduces a new resistance to mass transfer, it must be considered in the equipment design.

This work uses a ceramic hollow fibre membrane contactor as the membrane device to ensure chemical resistance to N,N-dimethylaniline in order to study the sulfur dioxide removal from a typical gas stream of roasting processes of mine ores containing sulfur, which includes carbon dioxide, air and sulfur dioxide. The experimental study of the mass transfer through the membrane allows calculating the overall mass transfer coefficient of the contactor. From the results, the technical viability has been concluded. In addition, in order to achieve a better understanding of

the process, a numerical analysis is performed by means of the resistance-in-series model and a model based on the continuity equation. The main resistance to mass transfer and the influence of the operating conditions in the process efficiency have been obtained, allowing the evaluation of equipment design for technical applications.

The second step to intensify the absorption process uses an ionic liquid to avoid solvent losses due to solvent volatilization into the gas stream. Ionic liquids are salts with a melting point lower than 100°C. They show negligible vapour pressure, reducing the environmental risk of air pollution. For this reason, ionic liquids are considered very interesting compounds for this application.

Selection of the most appropriate ionic liquid for sulfur dioxide recovery involves taking into account some considerations: ionic liquid aquatic ecotoxicity (most of ionic liquids show water solubility), affinity towards sulfur dioxide, viscosity and cost. In this thesis, an absorption/desorption study has been carried out to evaluate the sulfur dioxide affinity with novel ionic liquids and the reversible interaction that takes place. Furthermore, in order to include the ionic liquid aquatic ecotoxicity as a variable in the decision making, a quantitative structure-activity relationship (QSAR) has been developed and the contribution of each molecular descriptor to the ecotoxicity has been obtained. Sulfur dioxide permeability through supported ionic liquid membranes has been also evaluated. Finally, the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate ([EMIM][EtSO₄]) has been selected and used as the absorption liquid in the hollow fibre membrane contactor in order to evaluate the mass transfer in comparison with that when the industrial solvent is used. The difference between the estimated mass transfer coefficients and the experimental results for both solvents is discussed assuming partial wetting of the membrane. By

means of a numerical analysis, the influence of the affinity of the ionic liquid towards sulfur dioxide on the process efficiency is evaluated.

In summary, this thesis provides the first work that combines the use of a hollow fibre membrane contactor and ionic liquids, contributing to the development of innovative procedures to fulfil process intensification in sulfur dioxide recovery.

INTRODUCCIÓN GENERAL

1

*La verdadera ciencia enseña, por encima de todo, a dudar y a ser ignorante.
(Miguel de Unamuno, 1864 - 1936)*

1. INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1 Intensificación de la absorción de dióxido de azufre

El dióxido de azufre (SO_2) es un compuesto clave en la industria de los derivados del azufre. Se produce principalmente mediante la combustión de azufre elemental o la oxidación de sulfuros. Su uso se ha extendido ampliamente como agente de blanqueo y desinfectante, tomando relevancia como materia prima en la industria de la celulosa y el papel, fabricación de textiles y procesado de alimentos. Pero es en la fabricación del ácido sulfúrico donde el SO_2 adquiere máximo protagonismo: en torno al 98% de la cantidad total de SO_2 producida es empleada en fabricar este ácido (Müller, 2005).

Sin embargo, debido a que la mayor parte de los combustibles fósiles y menas metálicas no ferrosas contienen azufre, se producen grandes volúmenes de SO_2 residual en grandes instalaciones de combustión y de producción de metales no ferrosos (Müller, 2005). Los gases de salida generados en instalaciones de combustión normalmente contienen menos de 0.5 % vol. de SO_2 , siendo el contenido de azufre en el combustible el que determina tal porcentaje. En el caso de procesos de fabricación de metales que emplean sulfuros metálicos, se genera una corriente de gases que alcanza hasta un 11 % vol. SO_2 (Kohl y Nielsen, 1997).

El ciclo global del azufre implica un flujo atmosférico de entre 140 y 350 ($\times 10^6$) toneladas por año, siendo el 20% aproximadamente de origen antropogénico (Müller, 2005). La cantidad total emitida a la atmósfera de óxidos de azufre (como SO_2) asciende a más de 5×10^6 toneladas por año en el área de la Unión Europea, correspondiendo a España 0.98×10^6 toneladas por año (EPER, 2006).

Considerando las propiedades físico-químicas del SO_2 y el volumen en que se genera, el SO_2 residual es considerado como una de las

amenazas más importantes para el medio ambiente. Los óxidos de azufre en combinación con las partículas y la humedad del aire producen los efectos más perjudiciales atribuidos a la contaminación atmosférica del aire, originando efectos sobre la visibilidad (los aerosoles resultantes de las reacciones fotoquímicas entre el SO_2 , las partículas y otros contaminantes originan una neblina atmosférica), sobre los materiales (e.g. corrosión de metales, ataque a piedra caliza, deterioro de tejidos), sobre la salud (e.g. irritación del sistema respiratorio, problemas respiratorios crónicos tras exposición continuada), sobre la vegetación (e.g. necrosis en plantas) y la *lluvia ácida*, que puede producirse por deposición seca (asentamiento de gases y partículas procedentes de la atmósfera) y deposición húmeda (lluvia, niebla y nieve ácidas), originando un fenómeno de acidificación de las fuentes naturales de agua y la lixiviación de los nutrientes del suelo. Como consecuencia, se producen efectos devastadores sobre la vida de los peces y la desmineralización del suelo, que conlleva un cambio en la vegetación natural (Von Burg, 1995; Wark y Warner, 1997). También es importante destacar que los óxidos de azufre originan, junto con otros contaminantes como óxidos de nitrógeno y partículas, contaminación atmosférica transfronteriza, siendo su emisión a la atmósfera un asunto de interés global (Convenio de Ginebra, 1979; Protocolo de Helsinki, 1985; Protocolo de Oslo, 1994; Directiva 96/61/CE; Directiva 2001/81/CE). Además, la recuperación del SO_2 de una corriente gaseosa industrial es un reto de importancia creciente debido a los límites de emisión e inmisión regulados, cada vez más estrictos (Directiva 96/61/CE; Directiva 1999/30/CE; Directiva 2000/76/CE; Directiva 2001/80/CE; Directiva 2001/81/CE; BREF, 2001), y por otra parte, debido a que numerosos procesos de desulfuración, como aquellos que emplean reactivos cálcicos, producen grandes cantidades de residuos sólidos y en muchos casos no permiten la recuperación del dióxido de

azufre (procesos no regenerativos). Por ello, el tratamiento de corrientes de gases conteniendo dióxido de azufre y su posterior recuperación es una cuestión de gran relevancia para realizar una gestión sostenible de los recursos y eliminar la carga ambiental que implica su emisión a la atmósfera.

La Figura 1.1 muestra de forma general las posibles estrategias de tratamiento o recuperación del dióxido de azufre. Los factores que influyen en la selección de esta estrategia varían según el tipo de sistema a utilizar; algunos parámetros a considerar son (Kohl y Nielsen, 1997):

- el caudal del gas a tratar
- la concentración de SO_2 en la entrada y salida del proceso
- los costes de la instalación
- tipo, cantidad, calidad y disponibilidad de absorbentes, agua, vapor y energía
- tipos, cantidades, características y opciones de vertido de subproductos/residuos sólidos y líquidos
- pérdida de carga de la fase gas
- requerimientos de operación, mantenimiento, espacio, tiempo de instalación, materiales de construcción, etc.

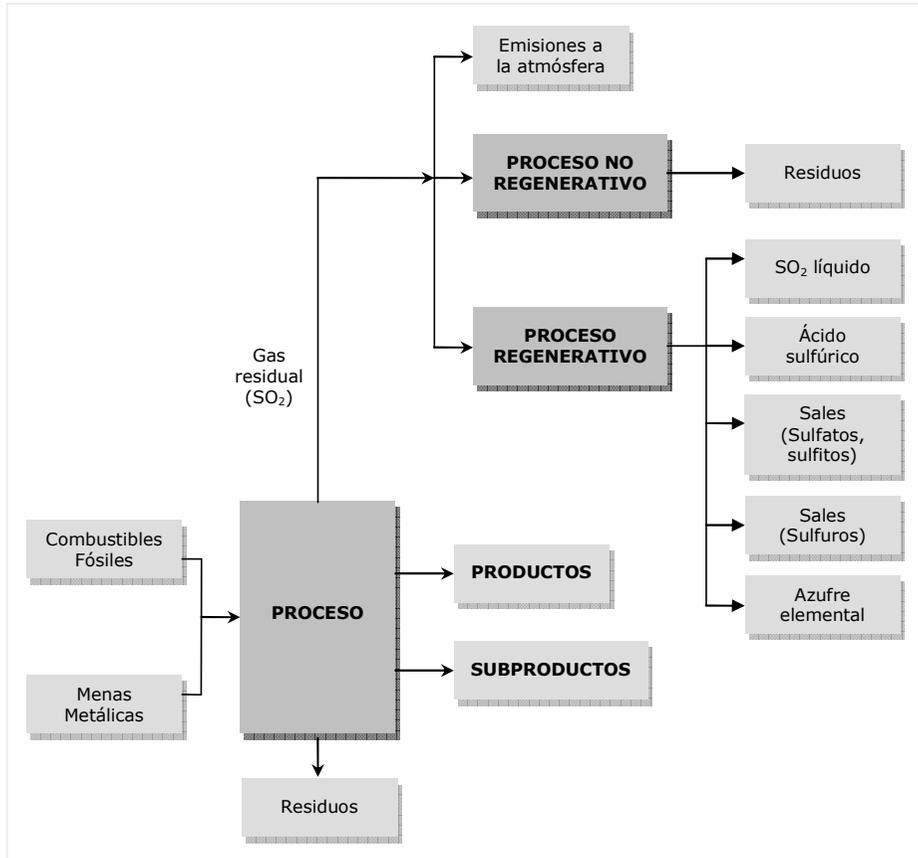


Figura 1.1. Estrategias de tratamiento/recuperación de SO₂.

Los procesos regenerativos son los más eficientes puesto que permiten la recuperación del SO₂ (BREF, 2001). Muchos de estos procesos incluyen el empleo de disolventes orgánicos como absorbentes (Neumann y Lynn, 1986; van Dam et al, 1997; Li et al, 2002) y están ampliamente representados en la industria para corrientes gaseosas con más de un 3.5 %vol. de SO₂ (Müller, 2005, Kohl y Nielsen, 1997): *Lurgi-Sulphidine process* (solución acuosa de xilidina y toluidina) (Weidmann y Roesner, 1936), *UCAP process* (solución acuosa de trietanolamina) (Yon et al, 1979), *Solinox process* (solución de (poly)etilenglicol dimetil éteres) (Heisel y Belloni, 1991) y el proceso desarrollado por la *American Smelting*

and Refining Company, empleando N,N-dimetilanilina como líquido absorbente (proceso ASARCO) (Gleason et al, 1940; Fleming y Fitt, 1950; Henderson y Pfeiffer, 1974). La N,N-dimetilanilina presenta una presión de vapor mayor que la de la xilidina o toluidina, de forma que las pérdidas de N,N-dimetilanilina por evaporación (o el coste para recuperarla de los gases) será mayor que para las otras aminas. Sin embargo, cuando la concentración de SO_2 en la corriente gaseosa es alta, el empleo de N,N-dimetilanilina adquiere mayor interés ya que absorbe más cantidad de SO_2 y no requiere agua para disolver el compuesto que se forma con el dióxido de azufre como ocurre con las otras aminas (Kohl y Nielsen, 1997). En la Figura 1.2 se muestra la isoterma de absorción del dióxido de azufre en N,N-dimetilanilina y en xilidina (Fleming y Fitt, 1950), observándose además que el sistema SO_2 y N,N-dimetilanilina sigue la ley de Henry.

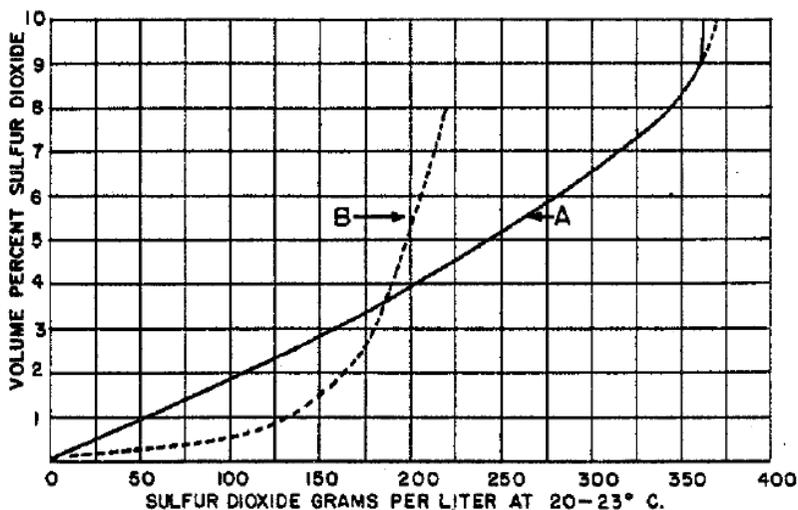
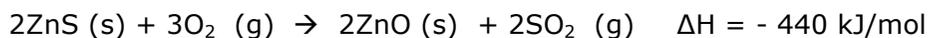


Figura 1.2. Isotermas de absorción de dióxido de azufre (curva A: dióxido de azufre y N,N-dimetilanilina; curva B: dióxido de azufre y xilidina (1:1 xilidina y agua)) (Figura extraída de: Fleming y Fitt, 1950).

El dióxido de azufre recuperado mediante los procesos regenerativos puede ser convertido en diferentes productos, tales como SO₂ líquido, ácido sulfúrico o azufre elemental. El mercado de estos productos depende de la demanda local y de factores económicos. Por ejemplo, la distancia que deben ser transportados y el método de transporte utilizado son factores importantes en el análisis económico. En general, el ácido sulfúrico tiene mayor mercado que el azufre elemental, y éste último presenta ventajas económicas frente al SO₂ líquido, dado su menor coste de transporte y almacenamiento (Kohl y Nielsen, 1997).

En el presente trabajo, se describe el proceso de fabricación de óxido de zinc (ZnO) y la recuperación del SO₂ residual mediante el proceso ASARCO para su posterior comercialización como SO₂ líquido, por su interés en la actividad industrial situada en la Comunidad Autónoma de Cantabria, y su potencial intensificación.

La materia prima es el sulfuro de zinc o blenda (ZnS), siendo enriquecida mediante flotación para obtener un concentrado con una composición típica de 55% Zn, 8% Fe y 32% S. El primer paso en el proceso es la tostación del sulfuro de zinc con objeto de obtener óxido de zinc. Durante esta reacción exotérmica, el azufre es liberado como dióxido de azufre (Müller, 2005):



La Figura 1.3 muestra globalmente los flujos de materia generados en el proceso. El óxido de zinc producido es utilizado en gran medida para la recuperación electrolítica del zinc (Müller, 2005). En el proceso de tostación se produce una corriente gaseosa con alrededor de un 5% vol. de dióxido de azufre. Tras varias etapas de acondicionamiento de la corriente de gases, el dióxido de azufre se concentra mediante dos etapas (Fleming y Fitt, 1950):

- Absorción de SO_2 con N,N-dimetilanilina (DMA)
- Desorción de SO_2 mediante calor.

Los aspectos críticos del proceso son la separación y concentración de dióxido de azufre, constituyendo la intensificación de la etapa de absorción el objetivo de esta tesis.

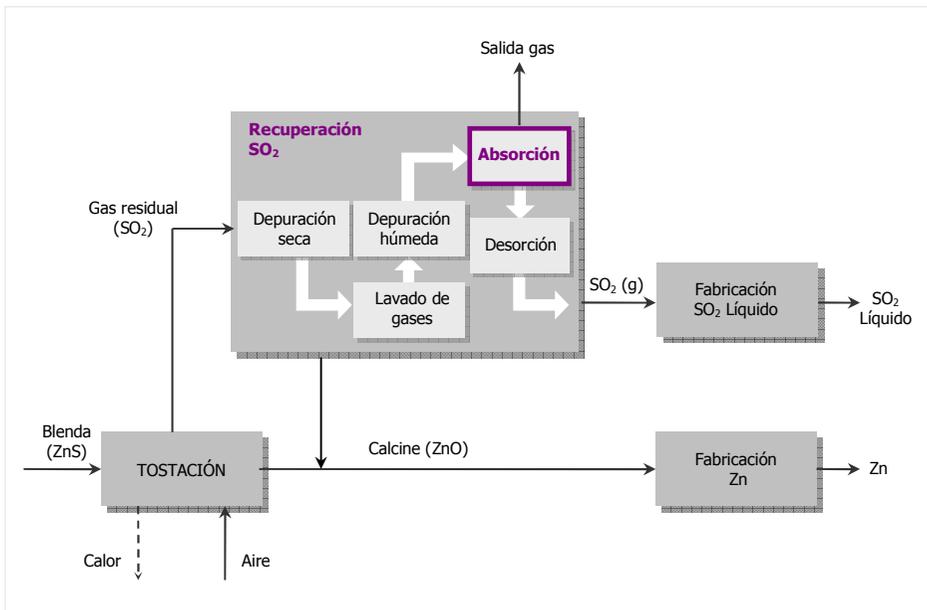


Figura 1.3. Diagrama de bloques del proceso de fabricación de Zinc y Dióxido de Azufre líquido.

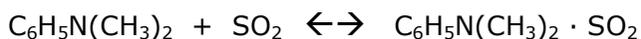
El contacto entre el gas y el líquido determina la eficiencia de la absorción y la capacidad de recuperación del SO_2 . La N,N-dimetilanilina es una amina aromática que se utiliza en muchas aplicaciones como absorbente de dióxido de azufre debido a su alta afinidad y su interacción reversible, dando lugar a un proceso regenerativo (Balej y Regner, 1956; Neumann y Lynn, 1986; Basu y Dutta, 1987; Demyanovich y Lynn, 1987; Bhattacharya et al, 1996; van Dam et al, 1997). En la Tabla 1.1 se muestran algunas de sus propiedades físico-químicas.

Tabla 1.1. Propiedades físico-químicas de la N,N-dimetilanilina (Kohl y Nielsen, 1997).

Propiedad	N,N-dimetilanilina*
Fórmula	C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂
Masa molecular, g·mol ⁻¹	121.18
Punto de ebullición, °C	193
Solubilidad en agua, g/100g agua a 20°C	1.6
Presión de vapor a 30°C, mm Hg	1
Presión de vapor a 70°C, mm Hg	10
Densidad, kg·m ⁻³	980
Coefficiente de reparto octanol/agua (logP _{ow})	2.28±0.06

* Grado comercial

El dióxido de azufre reacciona reversiblemente con la N,N-dimetilanilina formando un compuesto de adición que permanece en disolución, según la siguiente reacción (Basu y Dutta, 1987):



El dióxido de azufre actúa como el aceptor del par de electrones que proceden de la N,N-dimetilanilina, que actúa como donador dado que se trata de una base de Lewis (van Dam et al, 1997). La regeneración se lleva a cabo mediante un incremento de temperatura que libera al dióxido de azufre y permite que la N,N-dimetilanilina sea recirculada nuevamente al proceso. Como resultado, el dióxido de azufre puede ser recuperado y convertido en un producto de alta pureza mediante posteriores etapas de concentración.

El diagrama de flujo simplificado del proceso empleando N,N-dimetilanilina se muestra en la Figura 1.4.

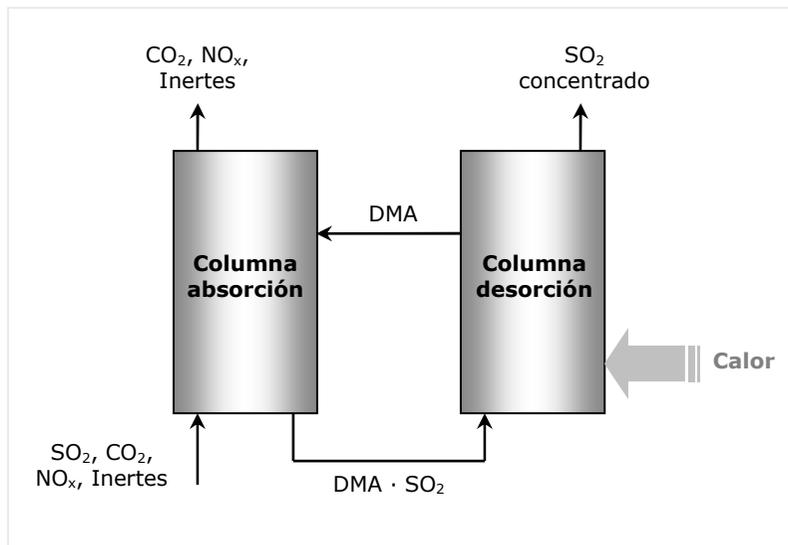


Figura 1.4. Diagrama de bloques simplificado de la absorción – desorción de SO_2 mediante el proceso ASARCO (DMA: N,N-dimetilanilina).

El contacto entre la corriente gaseosa con dióxido de azufre y la N,N-dimetilanilina se lleva a cabo en una columna de absorción de platos con tres zonas diferenciadas, tal y como se muestra en la Figura 1.5 (Fleming y Fitt, 1950).

La corriente de gas asciende a través de la corriente descendente de N,N-dimetilanilina anhidra, produciéndose un contacto directo entre ambas fases en la parte inferior de la torre. El dióxido de azufre se disuelve en la N,N-dimetilanilina y a medida que el gas se empobrece en SO_2 se enriquece en vapor de N,N-dimetilanilina volatilizado. La N,N-dimetilanilina desciende plato a plato enriqueciéndose con SO_2 y cambiando de color de amarillo a rojizo. Debido al calor implicado en el proceso de absorción, se requieren varias bombas e intercambiadores de calor que disipen el calor generado.

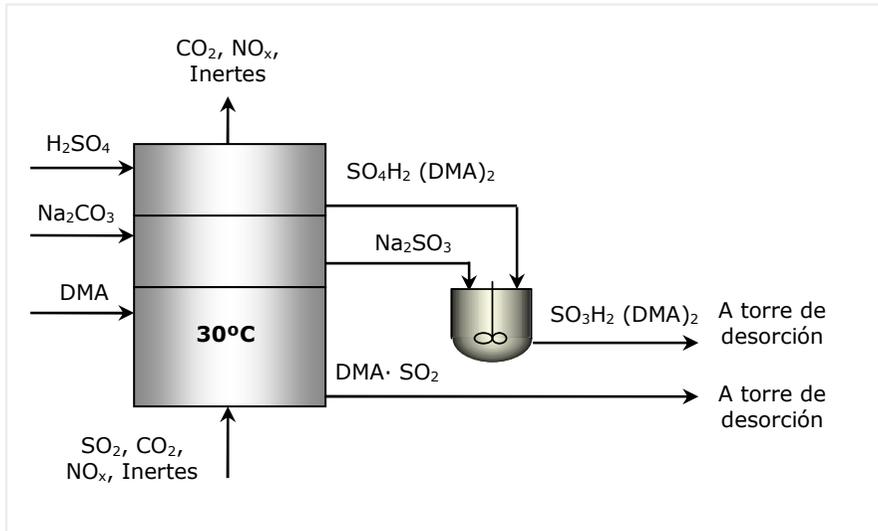
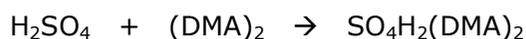


Figura 1.5. Esquema de la columna de absorción en el proceso ASARCO (DMA: N,N-dimetilanilina).

La concentración de dióxido de azufre alcanzable en la N,N-dimetilanilina depende de la temperatura del líquido y de la concentración de SO_2 en el gas, de forma que bajas temperaturas favorecen la absorción y reducen la presión de vapor de la N,N-dimetilanilina, reduciendo su volatilización. En general, la concentración de SO_2 en N,N-dimetilanilina es en torno a un 60% del valor de equilibrio (Figura 1.2) (Fleming y Fitt, 1950), tomando un valor de $140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ aproximadamente cuando la concentración de dióxido de azufre en la fase gas es de 5 %vol. SO_2 .

Debido al contacto directo entre el gas y el líquido, el gas que sale de esta sección contiene vapor de N,N-dimetilanilina, además de un pequeño porcentaje de SO_2 . Para aumentar la eficacia de absorción y minimizar las pérdidas de N,N-dimetilanilina, se pone en contacto con una solución de carbonato sódico y de ácido sulfúrico diluido:



El sulfato de N,N-dimetilanilina se mezcla con el sulfito de sodio en un tanque de mezcla para obtener sulfito de dimetilanilina, que será conducido a la etapa de desorción dejando libre la N,N-dimetilanilina para ser recirculada al proceso:



La configuración de la torre de desorción se muestra en la Figura 1.6.

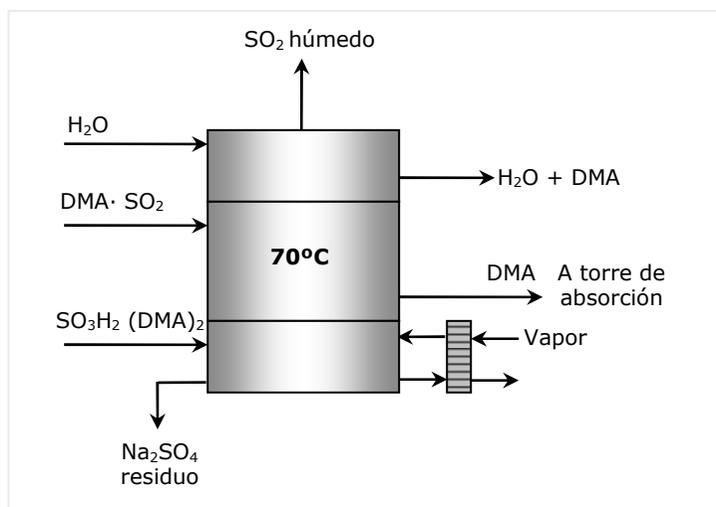


Figura 1.6. Esquema de la torre de desorción en el proceso ASARCO (DMA: N,N-dimetilanilina).

La N,N-dimetilanilina enriquecida con SO_2 (en torno a $140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) procedente de la torre de absorción se calienta en la torre de desorción, liberándose el dióxido de azufre y el líquido, siendo este último recirculado a la torre de absorción. La reacción tiene lugar a 70°C :



La corriente de gases con SO_2 concentrado se pone en contacto con agua con objeto de retener la N,N-dimetilanilina volatilizada.

El empleo de torres de absorción y otros sistemas dispersivos de uso habitual en la industria en los que existe un contacto directo entre la fase gas y la fase líquida (N,N-dimetilanilina) presenta diversos inconvenientes. En la etapa de absorción, el arrastre de gotas originado por el contacto directo junto con la evaporación del disolvente debido a su presión de vapor produce pérdidas de disolvente. Como referencia, en torno a 0.6 – 0.8 kg de N,N-dimetilanilina se pierden en el proceso industrial por tonelada de dióxido de azufre producido, lo que origina un coste aproximado de 80 – 100 ($\times 10^3$) Euros por año por la reposición del absorbente. La Figura 1.7 introduce los flujos externos de N,N-dimetilanilina (0.6 - 0.8 $\text{kg}_{\text{DMA}}/\text{t}_{\text{SO}_2}$) en el proceso industrial.

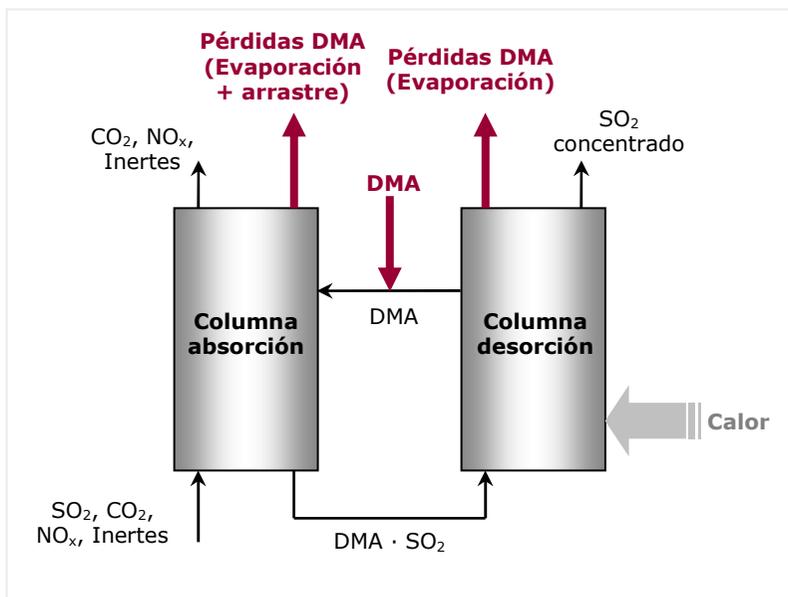


Figura 1.7. Pérdidas de disolvente en el proceso de recuperación de SO_2 (DMA: N,N-dimetilanilina).

En este sentido, la gestión tradicional del medioambiente y la prevención de la contaminación no serán suficientes a largo plazo por lo que nuevos modelos, más innovadores e integrados, son necesarios. La Química y la Ingeniería están prestando atención significativa a la búsqueda de tecnologías que nos dirijan hacia una mayor sostenibilidad. Un ejemplo prometedor es la estrategia de **intensificación de procesos**. Ramshaw, uno de los pioneros en este campo, definió la intensificación de procesos como una estrategia para conseguir reducciones considerables del tamaño de una planta química alcanzando un objetivo de producción fijado (Ramshaw, 1995; Ramshaw, 1999). Sin embargo, el concepto de intensificación de procesos ha ido evolucionando hasta la concepción actual: consiste en el desarrollo de equipos innovadores y diseño de nuevos procesos que van a producir mejoras sustanciales en los procesos químicos y otros procesos de fabricación, tales como la disminución de los costes de fabricación, tamaño de equipo, consumo energético, generación de residuos, y mejora del control remoto, flujos de información y flexibilidad del proceso (Stankiewicz y Moulijn, 2000; Stankiewicz y Moulijn, 2002; Stankiewicz, 2003; Stankiewicz, 2006; Drioli y Fontananova, 2008; Moulijn et al, 2008; Becht et al, 2009).

La estrategia que se propone en este trabajo para eliminar las pérdidas de disolvente y aumentar la eficiencia del proceso de absorción de dióxido de azufre se puede dividir en dos etapas: i) Intensificación del proceso mediante el uso de un contactor de membranas que sustituye a los equipos de absorción basados en contacto dispersivo; ii) Intensificación del proceso mediante el empleo de líquidos iónicos como absorbentes de baja volatilidad.

Los procesos con membranas satisfacen los requerimientos de la intensificación de procesos debido a que tienen el potencial de sustituir técnicas convencionales intensivas energéticamente,

consigue un transporte selectivo y eficiente de componentes específicos y mejora el desarrollo de procesos reactivos, son sistemas compactos, flexibles y modulares (Drioli et al, 2005; Criscuoli y Drioli, 2007; Drioli y Curcio, 2007; Drioli y Fontananova, 2008). Además, la absorción no dispersiva en un contactor gas-líquido de membranas impide el arrastre de gotas debido a que no tiene lugar un contacto directo entre la fase gaseosa y la fase líquida, sino a través de los poros de la membrana (Gabelman y Hwang, 1999).

La utilización de un líquido iónico en combinación con la tecnología de membranas elimina las pérdidas de disolvente por volatilización del líquido a la fase gaseosa, ya que presenta una presión de vapor extremadamente pequeña (Earle et al, 2006; Meindersma et al, 2007). Sin embargo, no sólo tiene interés su aplicación en contactores gas-líquido donde la membrana actúa como medio de separación de ambas fases, sino también en sistemas donde la membrana proporciona selectividad a la separación por contener el líquido iónico ocluido en el interior de los poros. Además, se ha demostrado en la literatura la interacción reversible entre el dióxido de azufre y algunos líquidos iónicos (Huang et al, 2006; Yuan et al, 2007; Huang et al, 2008; Luis et al, 2008a), dando lugar a la recuperación completa del dióxido de azufre con un rango muy interesante de líquidos iónicos técnicamente viables.

Intensificación del proceso de absorción mediante absorción no dispersiva

Los contactores de membrana representan una tecnología con un amplio abanico de aplicaciones (Gabelman y Hwang, 1999; Drioli et al, 2005; Klaassen et al, 2008), tales como extracción líquido-líquido (e.g. Alonso et al, 1994; Ortiz et al, 1996; Urriaga et al, 2000; He et al, 2004; Correia et al, 2007; Juang y Huang, 2008),

destilación con membranas (e.g. Curcio y Drioli, 2005; Alves y Coelho, 2006; Diban et al, 2009; Xie et al, 2009), pertracción con membranas (e.g. Bringas et al, 2006; Marták y Schlosser, 2006; Ortiz e Irabien, 2008, Carrera et al, 2009), ultrafiltración-nanofiltración-ósmosis inversa (e.g. Jiao et al, 2004; Zhang et al, 2006; Kim et al, 2007; Dialynas y Diamadopoulos, 2009), pervaporación (e.g. Urtiaga et al, 1999; Diban et al, 2008; García et al, 2009) electrodiálisis (e.g. Huang et al, 2007; Mier et al, 2008), etc., presentando posibilidades de innovación. Existen también un gran abanico de aplicaciones para sistemas gas-líquido, principalmente para la recuperación de un componente de una corriente gaseosa (Zhang y Cussler, 1985; Karoor y Sirkar, 1993; Kreulen et al, 1993; Nii y Takeuchi, 1994; Jansen et al, 1994; Iversen et al, 1997; Gabelman y Hwang, 1999; Li et al, 2000; Ozturk et al, 2000; Lee et al, 2001; Klaassen, 2003; Wang et al, 2004; Dindore et al, 2004; Nymeijer et al, 2004; Dindore et al, 2005; Atchariyawut et al, 2007; Boucif et al, 2008; Luis et al, 2008b; Koonaphapdeelert et al, 2009; Luis et al, 2009). Son sistemas donde la función de la membrana es facilitar la transferencia de materia difusiva entre dos fluidos, uno de ellos es inmovilizado en los poros de la membrana de forma que la interfase fluido-fluido está localizada en la boca de cada poro (Gabelman y Hwang, 1999), y como no existe un contacto directo entre fases, no se produce el arrastre de gotas hacia la fase gas. La Figura 1.8 muestra esquemáticamente la reducción de pérdidas de disolvente con respecto al proceso de absorción convencional de recuperación de dióxido de azufre de la Figura 1.7.

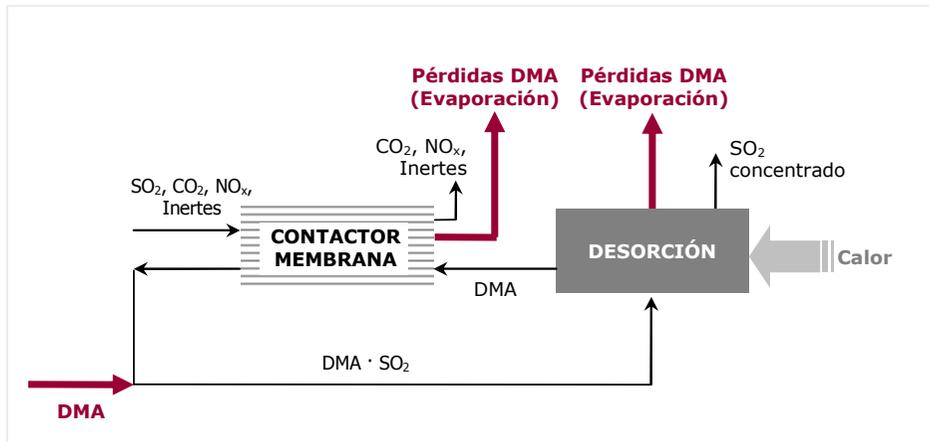


Figura 1.8. Intensificación del proceso de absorción de SO_2 mediante membranas (DMA: N,N-dimetilanilina).

Sólo se requiere una diferencia de presión muy pequeña para asegurar que la interfase fluido/fluido permanece en el poro. La membrana no proporciona selectividad a la separación, la transferencia de materia tiene lugar por difusión a través de la interfase y la fuerza impulsora para la separación es un gradiente de concentración basado en la solubilidad del gas en el líquido. De esta forma, los procesos gas-líquido basados en membranas son procesos que combinan la técnica convencional de absorción de gases en un disolvente y un contactor de membranas como dispositivo de transferencia de materia.

Existen diferentes configuraciones en cuanto a la disposición y geometría de la membrana, siendo los módulos de fibra hueca los más interesantes desde el punto de vista del área interfacial entre las fases.

Los módulos de fibra hueca se caracterizan por un paquete de fibras que constituyen la membrana, cuyo diámetro puede comprender desde micras hasta milímetros, dependiendo del material de la membrana, unidas mediante un adhesivo de sellado, que suele ser

generalmente epoxi, y todo ello introducido en una carcasa que permite la configuración modular. Las fibras porosas presentan un diámetro de poro cuyo tamaño depende de la aplicación o del tipo de material de la membrana. En los contactores diseñados para un contacto líquido-líquido o líquido-gas, una de las fases circulará por el interior de las fibras y la otra por el exterior (por la carcasa) produciéndose el contacto en los poros de la membrana (Gabelman y Hwang, 1999). En la Figura 1.9 se muestra esquemáticamente una configuración típica de un módulo de fibras huecas.

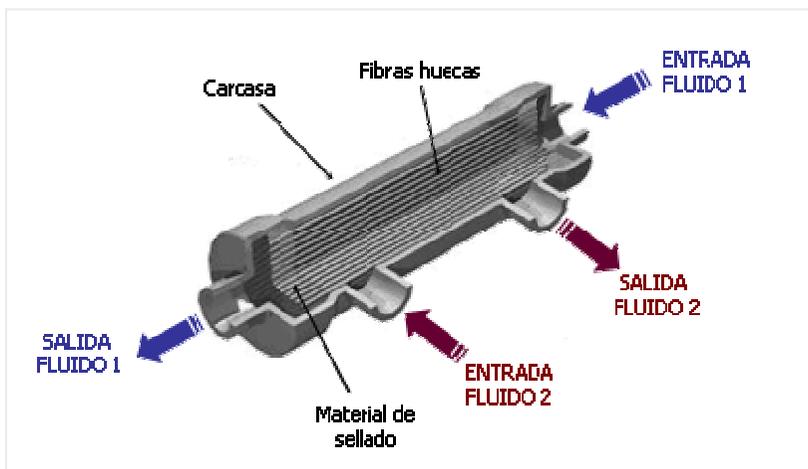


Figura 1.9. Esquema de un módulo de fibras huecas.

Las ventajas que ofrecen los contactores de membrana frente a las columnas y otros equipos convencionales de transferencia de materia para contacto gas – líquido, además de la eliminación de pérdidas de disolvente por arrastre de gotas, son las siguientes (Karoor y Sirkar, 1993; Kreulen et al, 1993; Gabelman y Hwang, 1999; De Montigny et al, 2005; Drioli et al, 2005):

- El área superficial de contacto disponible entre la fase gas y la fase líquida permanece constante, a altas y bajas velocidades de flujo, ya que los dos fluidos circulan de forma independiente. Por el contrario, las columnas están sujetas a

inundaciones para altas velocidades de flujo, y a su vaciado si las velocidades son bajas.

- El escalado de la planta es sencillo en contactores de membrana. Las operaciones de membranas se escalan linealmente, de forma que un incremento en la capacidad del sistema es conseguido simplemente mediante la incorporación de módulos de membrana (considerando las limitaciones del equipo como bombas, tuberías, etc.).
- El diseño modular permite operar en un amplio rango de capacidades: procesos flexibles.
- El área interfacial es conocida, ya que corresponde al área de la membrana, lo que permite que el proceso pueda ser descrito mucho más fácilmente que en los contactores de fase dispersa, donde el área interfacial es difícil de determinar porque la distribución del tamaño de burbuja o de gota depende de las condiciones de operación y de las propiedades del fluido, por lo que el coeficiente global de transferencia de materia y el área interfacial suelen ser determinadas conjuntamente ($k_G a$, $k_L a$, etc) en los cálculos de transferencia de materia.
- Se consigue una mayor eficiencia (medida como altura de una unidad de transferencia) con contactores de membrana que con contactores dispersivos.
- La retención del disolvente es baja, lo cual es de gran interés cuando el disolvente empleado tiene un elevado coste.
- En contraposición a las columnas de fase dispersa agitada, los contactores de membrana no tienen partes móviles.

Sin embargo, un aspecto importante a considerar es la resistencia del equipo al ataque químico. La membrana, la carcasa y el adhesivo de sellado (e.g. epoxi) utilizado para asegurar el haz de

fibras al tubo pueden ser vulnerables al ataque de algunos disolventes orgánicos. Esto implica que la selección de los materiales del módulo puede convertirse en un aspecto clave y limitante en el proceso.

Por otra parte, la membrana introduce una nueva resistencia a la transferencia de materia y debe ser considerada en el diseño del proceso. En muchas publicaciones [e.g. Mavroudi et al, 2003; Luis et al, 2007a; Yan et al, 2007] se enfatiza que el mejor modo de operación es aquel en el que los poros están llenos de gas, siendo la difusividad efectiva varios órdenes de magnitud mayor que la resultante cuando los poros están llenos de líquido. El modo de operación depende del material de la membrana y del tipo de líquido de absorción: membranas hidrófilas son utilizadas con líquidos hidrófobos y membranas hidrófobas con líquidos hidrófilos. Sin embargo, en la práctica los disolventes podrían mojar la membrana penetrando parcialmente en los poros si la presión del líquido supera un valor crítico, que según la ecuación de Laplace-Young viene dado por (Gabelman y Hwang, 1999; Lu et al, 2008):

$$\Delta P = \frac{2\sigma \cos \theta}{r} \quad (1.1)$$

donde σ es la tensión superficial, θ el ángulo de contacto y r es el radio de poro. El mojado parcial hace que la resistencia a la transferencia de materia aumente significativamente (Malek et al, 1997; Lu et al, 2005; Wang et al, 2005; Mavroudi et al, 2006; Lu et al, 2008; Zhang et al, 2008). La Figura 1.10 muestra esquemáticamente los modos de operación citados.

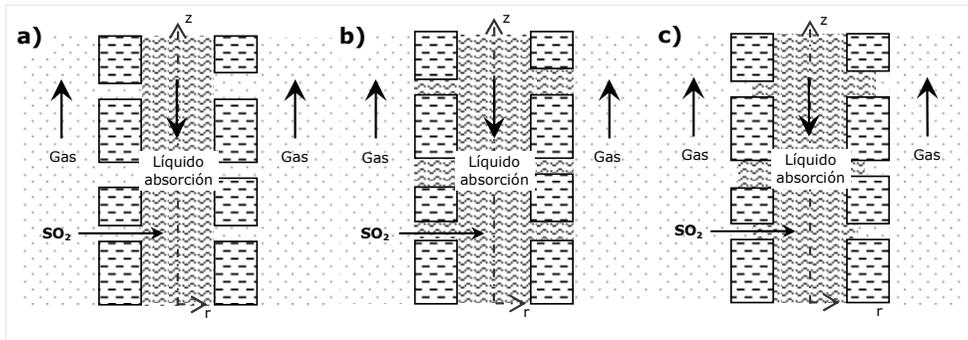


Figura 1.10. Modos de operación según el fluido ocluido en los poros: a) poros llenos de gas; b) poros llenos de líquido; c) mojado parcial de poros.

Dado el carácter agresivo de la N,N-dimetilanilina y su baja compatibilidad con los polímeros hidrófilos comerciales, un módulo de fibras cerámicas con una carcasa de acero inoxidable y epoxi como adhesivo de sellado es utilizado en este trabajo con objeto de operar en condiciones de no mojado de poros y asegurar una buena resistencia química del equipo.

Tras la determinación experimental de los parámetros de interés del sistema estudiado, el modelado de la absorción de dióxido de azufre mediante membranas permite realizar un diseño del proceso evaluando la influencia de las condiciones de operación en la eficiencia del proceso. Este análisis puede realizarse considerando los perfiles de concentración (en dimensión radial y/o axial) a través de la fibra, o mediante un análisis simplificado considerando que la resistencia de la fase gas y líquida es descrita por un coeficiente de transferencia de materia para cada fase, k_g y k_l , respectivamente, es decir, aplicando el modelo de resistencias en serie.

Intensificación del proceso de absorción mediante el empleo de líquidos iónicos

El término “líquido iónico” debería ser literalmente entendido como un líquido compuesto completamente por iones (catión + anión), en contraposición a una solución iónica, que es una solución de una sal en un disolvente molecular (Figura 1.11) (Stark y Seddon, 2007).

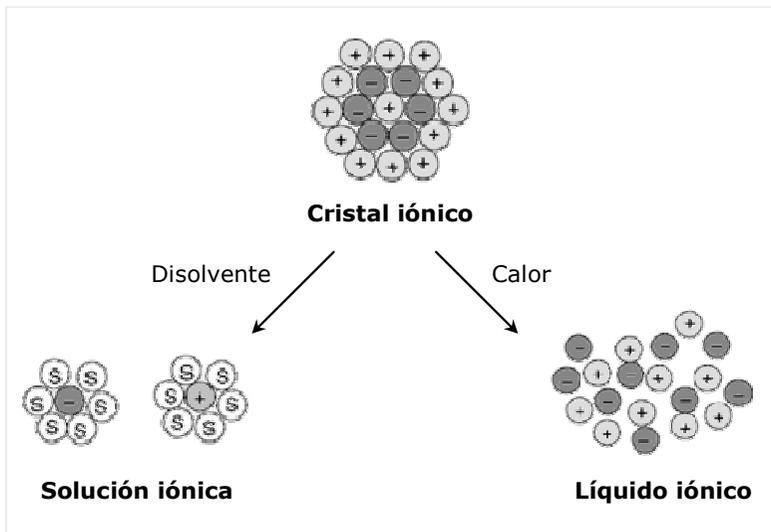


Figura 1.11. Diferencia entre una disolución iónica y un líquido iónico.

Los líquidos iónicos tienen una presión de vapor prácticamente despreciable (Earle et al, 2006; Meindersma et al, 2007), reduciendo los riesgos medioambientales asociados a la contaminación del aire, y presentan un punto de fusión menor de 100°C (Meindersma et al, 2007). La razón para su bajo punto de fusión se encuentra en la asimetría de al menos uno de los iones y en la baja atracción intermolecular, además de la atracción iónica. Asimismo, son compuestos no inflamables, presentan una elevada estabilidad térmica y alta conductividad, siendo muy útiles en muchos campos de aplicación (Earle and Seddon, 2000; Rogers and Seddon, 2003; Baker et al, 2005; Joglekar et al, 2007; Ortiz et al,

2008; Singh y Kumar, 2008; Wasserscheid y Welton, 2008a; Wasserscheid y Welton, 2008b) y siendo utilizados a nivel industrial desde 2002 con el proceso BASIL™ (Biphasic Acid Scavenging utilising Ionic Liquids) implantado por BASF (Plechkova y Seddon, 2008). Sin embargo, sus propiedades físicas no son siempre conocidas, su viscosidad es usualmente mayor que la propia de los disolventes comunes y su toxicidad está siendo evaluada en la actualidad (e.g. Jastorff et al, 2005; Pretti et al, 2006; Ranke et al, 2007; Zhao et al, 2007; Frade et al, 2007; Luis et al, 2007b; Kulacki y Lamberti, 2008; Luo et al, 2008; Matzke et al, 2008; Romero et al, 2008; Li et al, 2009; Matzke et al, 2009; Studzinska y Buszewski, 2009; Luis et al, enviado). Estos aspectos deben ser considerados para su aplicación en los procesos industriales.

La Figura 1.12 muestra los líquidos iónicos más comunes. El grupo R del catión es variable, siendo común los grupos metil, etil, butil, etc., aunque pueden ser cualquier variedad de otros grupos funcionales (e.g. fluoroalquil, alquenil, metoxi). La variabilidad del anión y los grupos R en los cationes de imidazolio, piridinio, pirrolidinio, amonio o fosfonio, entre otros, permite ajustar las propiedades de los líquidos iónicos y optimizar el líquido iónico para una aplicación específica. Por esta razón, los líquidos iónicos son denominados "disolventes de diseño" (Seddon, 1997; Freemantle, 1998; Jastorff et al, 2005; Ranke et al, 2007; Stark y Seddon, 2007).

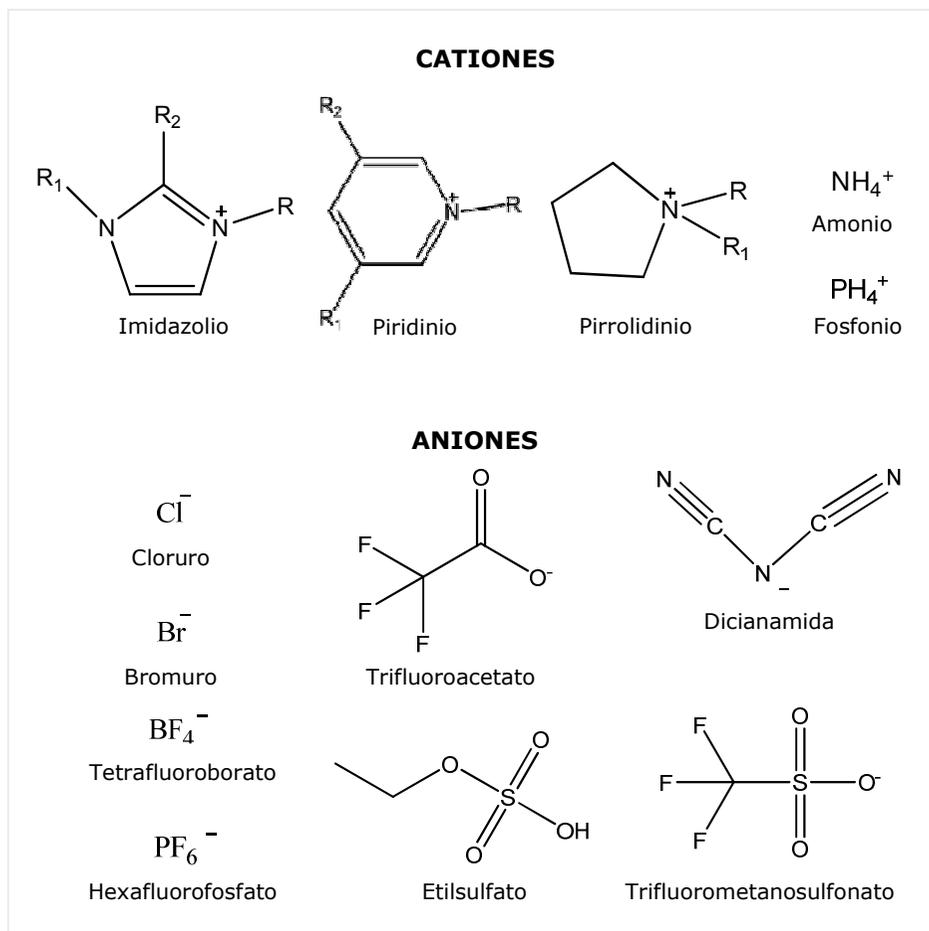


Figura 1.12. Cationes y aniones de líquidos iónicos comunes.

Dado el carácter no volátil de los líquidos iónicos y la posibilidad de seleccionar (o diseñar) el mejor líquido iónico para recuperar el dióxido de azufre de una corriente gaseosa, su aplicación en combinación con la tecnología de membranas tiene un elevado interés.

La sustitución de la N,N-dimetilanilina como disolvente de absorción por un líquido iónico en el contactor de membranas, proporciona la ventaja adicional de eliminar las pérdidas de disolvente por volatilización en la corriente gaseosa, acercándose hacia un proceso

de emisión cero de disolvente acorde con la intensificación del proceso. La Figura 1.13 muestra el esquema simplificado de dicho proceso y sus mejoras, eliminando (o minimizando) las pérdidas por arrastre y evaporación.

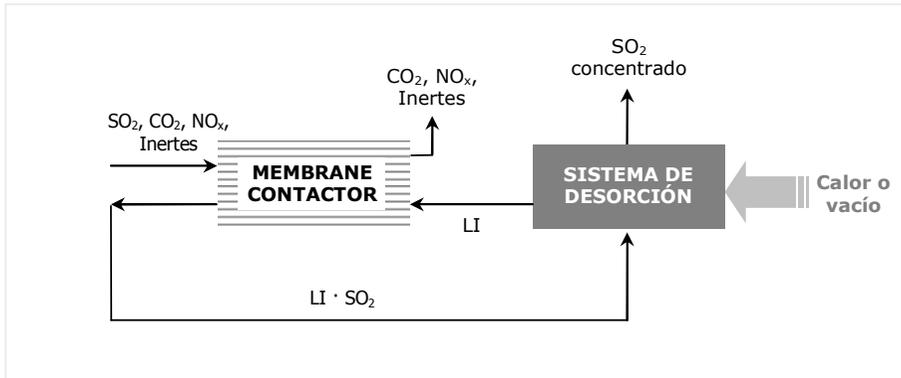


Figura 1.13. Intensificación del proceso de absorción de SO₂ mediante el empleo de líquidos iónicos (LI: líquido iónico)

Actualmente, también se están desarrollando membranas soportadas con líquidos iónicos (SILMs). A diferencia del sistema de membranas anteriormente indicado, en SILMs, el líquido iónico se encuentra ocluido en los poros de la membrana. La molécula de soluto se disuelve en la interfase entre la fase gaseosa de alimentación y la membrana, difunde a través de la membrana y se desorbe en la superficie opuesta, obteniéndose un proceso como el descrito en la Figura 1.14.

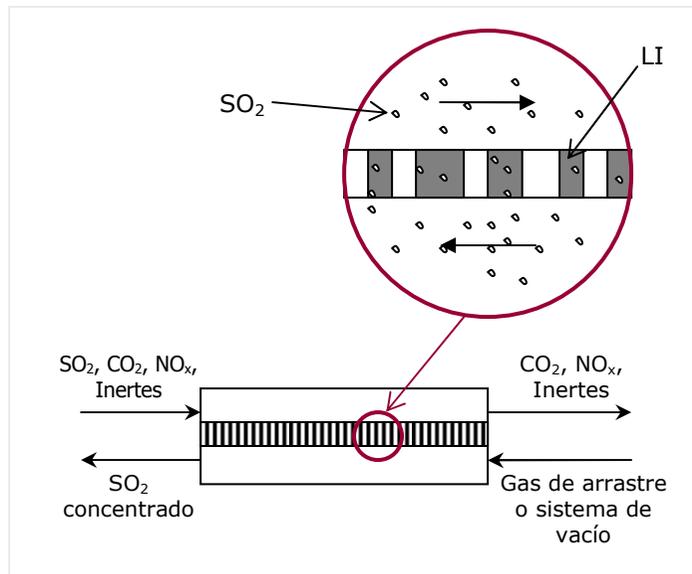


Figura 1.14. Intensificación del proceso de absorción de SO_2 mediante SILM (LI: líquido iónico)

Las SILMs presentan ventajas respecto a otros sistemas de membranas, como son la pequeña cantidad de líquido iónico requerida, ya que es sólo la necesaria para mojar los poros de la membrana, y la facilidad de operación, ya que el líquido no fluye. Además, la estabilidad de la membrana cuando se utilizan líquidos iónicos es significativamente mayor que cuando se emplean otro tipo de líquidos (Branco et al, 2002a; Branco et al, 2002b; Branco et al, 2002c; Fortunato et al, 2004; Fortunato et al, 2005a; Fortunato et al, 2005b; Gan et al, 2006; Jiang et al, 2007; Wang et al, 2008a; Wang et al, 2008b) por lo que su interés en aplicaciones gas-líquido está aumentando considerablemente.

*Estimación mediante QSARs de la ecotoxicidad (EC_{50} *Vibrio fischeri*) de líquidos iónicos*

La selección del líquido iónico más apropiado es un aspecto muy importante ya que se traduce en una alta eficiencia del proceso. Bajo la nueva regulación REACH sobre el registro, evaluación y autorización de sustancias químicas (European Commission, 2003), tendrá prioridad el uso de aquellas sustancias que sean respetuosas con el medioambiente y que no supongan un riesgo para las personas. Por ello es necesario conocer las propiedades de los líquidos iónicos, no sólo las relacionadas con su aplicación en el proceso (e.g. viscosidad, solubilidad de SO_2) sino también aquellas que describen su impacto en el medio ambiente (e.g. coeficiente de partición octanol-agua, ecotoxicidad acuática).

La solubilidad en agua de muchos líquidos iónicos es significativa (Wong et al, 2002; Ropel, 2004; Ropel et al, 2005; Domanska et al, 2008; Freire et al, 2008; Freire et al, 2009) por lo que su vertido a los ecosistemas acuáticos podría dar lugar a la contaminación del agua y los consecuentes riesgos relacionados. En estudios recientes, varias propiedades y sus efectos en organismos acuáticos están siendo investigadas (Wong et al, 2002; Jastorff et al, 2003; Belvèze, 2004; Poole, 2004; Ranke et al, 2004; Wilkes, 2004; Bernot et al, 2005; Docherty y Kulpa Jr., 2005; García et al, 2005; Latala et al, 2005; Jastorff et al, 2005; Pretti et al, 2006; Ranke et al, 2007; Zhao et al, 2007; Frade et al, 2007; Luis et al, 2007b; Kulacki y Lamberti, 2008; Luo et al, 2008; Matzke et al, 2008; Romero et al, 2008; Li et al, 2009; Matzke et al, 2009; Studzinska y Buszewski, 2009).

La determinación experimental de la ecotoxicidad es necesaria para evaluar el efecto que origina un compuesto en el medio ambiente y los riesgos medioambientales asociados. Existen diferentes ensayos experimentales con sistemas biológicos para determinar la toxicidad

acuática, tales como la toxicidad en peces, algas, crustáceos (e.g. *Daphnia magna*) y bacterias (e.g. *Vibrio fischeri*). El ensayo con las bacterias luminiscentes *Vibrio fischeri*, conocidas comúnmente como *Photobacterium phosphoreum*, es de gran interés acorde con la regulación española. La Orden de 13 de Octubre de 1989 (BOE, 1989) fue adoptada para identificar la propiedad H-14 (ecotoxicidad) de residuos peligrosos. Según esta regulación, un residuo muestra carácter ecotóxico si sus lixiviados presentan un valor de EC_{50} (15min) menor de $3000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Además, algunas Comunidades Autónomas han desarrollado regulación específica para establecer valores límite de emisión (VLE) en aguas residuales. El VLE es la máxima concentración del compuesto químico que puede ser emitida al medioambiente. Según la legislación actual, por ejemplo, un VLE de $25 \text{ equitox}\cdot\text{m}^{-3}$ ($1 \text{ equitox}\cdot\text{m}^{-3} = 100/EC_{50}(\%)$) es establecido como límite en la comunidad de Madrid (España) (BOCM, 1993).

En la actualidad se ha demostrado que existirán al menos 10^6 líquidos iónicos simples que pueden ser preparados en el laboratorio; 10^{12} combinaciones binarias de líquidos iónicos y 10^{18} sistemas ternarios posibles (Meindersma et al, 2007) por lo que la medida experimental de las propiedades físico-químicas y medioambientales requiere un gran coste y consumo de tiempo. La comunidad científica internacional propone el empleo de modelos de estimación (European Commission, 2002; European Commission, 2003; United Nations, 2005; European Chemicals Bureau, 2003), sin embargo, la aplicación de modelos existentes a nuevas sustancias químicas implica una dificultad añadida ya que no están incluidas en el grupo de datos del modelo (de Roode et al, 2006). Según la legislación europea REACH (European Commission, 2003) se espera que los modelos de estimación jueguen un papel muy significativo en la predicción de la toxicidad para evaluar el peligro y el riesgo de las sustancias. Esto implica la necesidad de desarrollar

modelos relevantes para el REACH y utilizarlos para estimar las propiedades de interés (Hengstler et al, 2006; OECD, 2007a; OECD, 2007b; Ahlers et al, 2008; Lahl y Gundert-Remy, 2008; Lilienblum et al, 2008). El "Joint Research Centre of the European Commission" está desarrollando una base de datos de modelos de estimación para satisfacer estas necesidades (<http://ecb.jrc.ec.europa.eu/qsar/>). Los líquidos iónicos se están convirtiendo en disolventes de gran interés industrial (Plechkova y Seddon, 2008) por lo que modelos específicos para líquidos iónicos deben ser desarrollados para continuar con la estrategia del REACH, ya que los modelos existentes presentan limitaciones de aplicación en la predicción de propiedades de sales desconocidas.

Las relaciones estructura-actividad y las relaciones cuantitativas estructura-actividad, conocidas como SARs y QSARs respectivamente, son modelos que pueden ser utilizados para predecir propiedades físico-químicas y biológicas de las moléculas. La base para cualquier (Q)SAR es que la actividad biológica de un producto químico nuevo o sin evaluar puede ser deducida de la estructura molecular o de otras propiedades de compuestos similares cuyas actividades hayan sido evaluadas. En toxicología, cambios en la estructura de un compuesto químico puede influenciar en el tipo y potencia de su acción tóxica; de este modo, modelos como las relaciones estructura-actividad son utilizadas para representar, explicar y lo más importante, predecir fenómenos de interés y toman especial relevancia cuando están disponibles pocos datos empíricos (Hermens, 1995; Schultz et al, 2003; Schultz y Cronin, 2003; Tong et al, 2003; Veith, 2004; Ekins, 2007).

Los métodos de contribución de grupos son QSARs ampliamente aplicados para estimar propiedades físico-químicas de interés, así como en el comportamiento medioambiental de sustancias químicas. Estos incluyen el punto de fusión, punto de ebullición,

presión de vapor, constante de la ley de Henry, coeficiente de partición octanol-agua y solubilidad en agua (Allen y Shonnard, 2002). Algunos estudios han desarrollado relaciones entre la toxicidad y la estructura química de varios compuestos (León et al, 1998; Vajragupta et al, 2000; Beteringhe y Balaban, 2004; Zhao et al, 2008), algunos QSARs que predicen la toxicidad para *Daphnia*, algas verdes y peces han sido desarrollados (Verhaar et al, 1995; ECOSAR, 2000; Liu et al, 2003; Gong et al, 2008) y algunos QSAR estiman la toxicidad de la bacteria marina luminiscente *Vibrio fischeri* para compuestos de grupos específicos empleando descriptores moleculares y fisicoquímicos (Hermens et al, 1985; Deneer et al, 1989; Cronin and Schultz, 1997; Zhao et al, 1998; Warne et al, 1999; Yuan et al, 2001; Agrawal and Khadikar, 2002; Yu et al, 2002; Parvez et al, 2008). Sin embargo, muy pocos trabajos desarrollan modelos específicos para evaluar la toxicidad de líquidos iónicos (e.g. Couling et al, 2006; Lacrama et al, 2007; García-Lorenzo et al, 2008). Por ejemplo, cabe destacar el trabajo desarrollado por Jastorff y sus colaboradores (Jastorff et al, 2003; Jastorff et al, 2007; Stolte et al, 2007; Arning et al, 2008), dado que trabajan en el desarrollo de modelos cualitativos que relacionan la estructura con la actividad (SAR) así como modelos cuantitativos (QSAR) en diversos medios (e.g. *Vibrio fischeri*, *Daphnia magna*, inhibición enzimática), y el trabajo desarrollado por Rodríguez y sus colaboradores (Torrecilla et al, 2009) en el desarrollo de QSARs aplicando diferentes técnicas estadísticas (análisis de componentes principales, regresión de mínimos cuadrados parciales, redes neuronales).

En este trabajo se presenta un método de contribución de grupos (QSAR) para estimar la ecotoxicidad (EC_{50} *Vibrio fischeri*) de líquidos iónicos basados en 9 tipos de cationes y 17 aniones.

1.2. Objetivos y estructura de la tesis

El objetivo general de este trabajo consiste en el estudio de la intensificación del proceso de absorción de dióxido de azufre mediante el empleo de la tecnología de membranas y de los líquidos iónicos como líquidos de absorción. Este trabajo contribuye al desarrollo de procesos innovadores para la recuperación del dióxido de azufre.

Para alcanzarlo se han planteado los siguientes objetivos específicos:

1. Estudiar la viabilidad técnica del proceso de absorción de dióxido de azufre empleando un módulo de fibras huecas cerámicas como contactor de membranas y N,N-dimetilanilina como el líquido de absorción.
2. Desarrollar un modelo matemático riguroso del proceso de absorción tomando como referencia una fibra para determinar la fracción de mojado de la fibra y la influencia de las condiciones de operación en la eficiencia del proceso.
3. Desarrollar un método de contribución de grupos como QSAR para estimar la ecotoxicidad acuática (EC_{50} *Vibrio fischeri*) de líquidos iónicos.
4. Estudiar el efecto del líquido iónico en el proceso de absorción con membranas de los puntos 1 y 2, así como en un sistema basado en membranas soportadas (SILM).

De acuerdo con estos objetivos específicos y considerando la estructura requerida para una tesis basada en un compendio de artículos, el trabajo se desarrolla de la siguiente forma:

El **Capítulo 2** incluye una descripción detallada de los procedimientos y materiales empleados para la realización de la

tesis, así como un resumen global de los resultados y la discusión de los mismos. Este capítulo presenta tres partes diferenciadas relacionadas con los cuatro objetivos específicos previamente señalados. El *punto 2.1* desarrolla el estudio experimental de la absorción no dispersiva de dióxido de azufre mediante un contactor de membranas y el disolvente empleado industrialmente (N,N-dimetilanilina). El *punto 2.2* muestra los modelos matemáticos aplicados para estudiar la transferencia de materia a través de la membrana, estableciendo conclusiones de gran interés en la aplicación del sistema estudiado. El *punto 2.3* incluye los líquidos iónicos como compuestos muy útiles en la intensificación de procesos dada su baja volatilidad. El estudio incluye el desarrollo de un modelo de contribución de grupos como QSAR, que permitirá trabajar en la búsqueda/diseño de líquidos iónicos de baja toxicidad acorde con la filosofía del REACH, y la aplicación de los líquidos iónicos como líquido de absorción en un contactor de membranas y en la preparación de membranas soportadas.

El **Capítulo 3** resume las conclusiones generales obtenidas y el trabajo futuro a desarrollar.

El **Capítulo 4** conforma el núcleo central de la Tesis, incluyendo una copia de cada uno de los artículos que constituyen el trabajo realizado.

1.3. Referencias del Capítulo 1

Agrawal, V. K., Khadikar, P. V., 2002. QSAR Study on Narcotic Mechanism of Action and Toxicity: a Molecular Connectivity Approach to *Vibrio fischeri* Toxicity Testing, *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 10 (11) 3517 – 3522.

Ahlers J., Stock F., Werschkun B., 2008. Integrated testing and intelligent assessment-New challenges under REACH, *Environmental Science and Pollution Research*, 15 (7) 565 – 572.

Allen, D. T., Shonnard, D. R., 2002. *Green Engineering: Environmentally Conscious Design of Chemical Processes*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, ISBN 0-13-061908-6.

Alonso A.I., Urtiaga A.M., Irabien A., Ortiz M.I., 1994. Extraction of Cr(VI) with aliquat 336 in hollow fiber contactors: mass transfer analysis and modelling, *Chemical Engineering Science*, 49 (6) 901 – 909.

Alves V.D., Coelho I.M., 2006. Orange juice concentration by osmotic evaporation and membrane distillation: A comparative study, *Journal of Food Engineering*, 74 (1) 125 – 133.

Arning J., Stolte S., Bösch A., Stock F., Pitner W.-R., Welz-Biermann U., Jastorff B., Ranke J., 2008. Qualitative and quantitative structure activity relationships for the inhibitory effects of cationic head groups, functionalised side chains and anions of ionic liquids on acetylcholinesterase, *Green Chemistry*, 10 (1) 47 – 58.

Atchariyawut S., Jiratananon R., Wang R., 2007. Separation of CO₂ from CH₄ by using gas-liquid membrane contacting process, *Journal of Membrane Science*, 304 (1 – 2) 163 – 172.

Baker G.A., Baker S.N., Pandey S., Bright F.V., 2005. An analytical view of ionic liquids, *Analyst*, 130 (6) 800 – 808.

Balej J., Regner A., 1956. Das system schwefeldioxyd-dimethylanilin. 1. Die absorptionsisothermen, *Collect. Czech. Chem. C* 21, 1545–1552.

Basu R.K., Dutta B.K., 1987. Kinetics of absorption of sulfur-dioxide in dimethylaniline solution, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 65 (1) 27–35.

Becht S., Franke R., Geibelmann A., Hahn H., 2009. An industrial view of process intensification, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48 (1) 329 – 332.

Belvèze, L. S., 2004. Modeling and measurement of thermodynamic properties of ionic liquids. Master's Thesis, University of Notre Dame, Indiana.

Bernot, R. J., Brueseke, M. A., Evans-White, M. A., Lamberti, G. A., 2005. Acute and chronic toxicity of imidazolium-based ionic liquids on *Daphnia magna*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24 (1) 87 – 92.

Beteringhe, A., Balaban, A. T., 2004. QSAR for toxicities of polychlorodibenzofurans, polychlorodibenzo-1,4-dioxins and polychlorobiphenyls. *Arkivoc*, 163 – 182.

Bhattacharya S., Dutta B.K., Shyamal M., Basu R.K., 1996. Absorption of sulfur dioxide in aqueous dispersions of dimethyl aniline, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 74 (3) 339–346.

BOCM, 1993. Número 269, de 12 de noviembre de 1993. Boletín Oficial de la Comunidad de Madrid, España.

BOE, 1989. Número 270, de 10 de noviembre de 1989. Boletín Oficial del Estado. España.

Boucif N., Favre E., Roizard D., 2008. CO₂ capture in HFMM contactor with typical amine solutions: A numerical analysis, *Chemical Engineering Science*, 63 (22) 5375 – 5385.

Branco L. C., Rosa J. N., Moura Ramos J. J., Afonso C. A. M., 2002c. Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids, *Chemistry-A European Journal*, 8 (16) 3671 – 3677.

Branco L.C., Crespo J.G., Afonso C.A.M., 2002a. Studies on the selective transport of organic compounds by using ionic liquids as novel supported liquid membranes, *Chem-Eur J* 8 (17) 3865 – 3871.

Branco L.C., Crespo J.G., Afonso C.A.M., 2002b. Highly selective transport of organic compounds by using supported liquid membranes based on ionic liquids, *Angewandte Chemie – International Edition*, 41 (15) 2771 – 2773.

BREF, 2001. Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries, The European IPPC Bureau: European Commission Joint Research Centre (<http://eippcb.jcr.es>).

Bringas E., San Román M.F., Ortiz I., 2006. Separation and recovery of anionic pollutants by the emulsion pertraction technology. Remediation of polluted groundwaters with Cr(VI), *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45 (12) 4295 – 4303.

Carrera J.A., Bringas E., Román M.F.S., Ortiz I., 2009. Selective membrane alternative to the recovery of zinc from hot-dip galvanizing effluents, *Journal of Membrane Science*, 326 (2) 672 – 680.

Convenio de Ginebra, 1979. Convenio sobre la contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia, firmado en Ginebra el 13 de noviembre de 1979. BOE número 59/1983, de 10 de marzo de 1983.

Correia P.F.M.M., Ferreira L.M., Reis M.T.A., de Carvalho J.M.R., 2007. A study on the selective recovery of phenol and formaldehyde from phenolic resin plant effluents by liquid-liquid extraction, Solvent Extraction and Ion Exchange, 25 (4) 485 – 501.

Couling D.J., Bernot R.J., Docherty K.M., Dixon J.K., Maginn E.J., 2006. Assessing the factors responsible for ionic liquid toxicity to aquatic organisms via quantitative structure-property relationship modelling, Green Chemistry, 8 (1) 82 – 90.

Criscuoli A., Drioli E., 2007. New metrics for evaluating the performance of membrane operations in the logic of process intensification, Industrial and Engineering Chemistry Research, 46 (8) 2268 – 2271.

Cronin, M. T. D., Schultz, T. W., 1997. Validation of *Vibrio fischeri* acute toxicity data: Mechanism of action-based QSARS for non-polar narcotics and polar narcotic phenols, Science of the Total Environment, 204 (1), 75 – 88.

Curcio E., Drioli E., 2005. Membrane distillation and related operations – A review, Separation and Purification Reviews, 34 (1) 35 – 86.

De Montigny D., Tontiwachwuthikul P., Chakma A., 2005. Comparing the absorption performance of packed columns and membrane contactors, Industrial and Engineering Chemistry Research, 44 (15) 5726 – 5732.

De Roode D., Hoekzema C., de Vries-Buitenweg S., van de Waart B., van der Hoeven J., 2006. QSARs in ecotoxicological risk assessment, Regulatory Toxicology and Pharmacology, 45 (1) 24 – 35.

Demyanovich R.J., Lynn S., 1987. Vapor-liquid equilibria of sulfur dioxide in polar organic solvents, Industrial and Engineering Chemistry Research, 26 (3) 548–555.

Deneer, J. W., Van Leeuwen, C. J., Seinen, W., Maas-Diepeveen, J. L., Hermens, J. L. M., 1989. QSAR study of the toxicity of nitrobenzene derivatives towards *Daphnia magna*, *Chlorella pyrenoidosa* and *Photobacterium phosphoreum*. Aquatic Toxicology, 15 (1), 83 – 98.

Dialynas E., Diamadopoulos E., 2009. Integration of a membrane bioreactor coupled with reverse osmosis for advanced treatment of municipal wastewater, Desalination, 238 (1 – 3) 302 – 311.

Diban N., Urtiaga A., Ortiz I., 2008. Recovery of key components of bilberry aroma using a commercial pervaporation membrane, *Desalination*, 224 (1 – 3) 34 – 39.

Diban N., Voinea O.C., Urtiaga A., Ortiz I., 2009. Vacuum membrane distillation of the main pear aroma compound: Experimental study and mass transfer modeling, *Journal of Membrane Science*, 326 (1) 64 – 75.

Dindore V.Y., Brilman D.W.F., Feron P.H.M., Versteeg, G.F., 2004. CO₂ absorption at elevated pressures using a hollow fiber membrane contactor, *Journal of Membrane Science*, 235 (1 – 2) 99 – 109.

Dindore V.Y., Brilman D.W.F., Versteeg G.F., 2005. Hollow fiber membrane contactor as a gas-liquid model contactor, *Chemical Engineering Science*, 60 (2) 467 – 479.

DIRECTIVA 1999/30/CE, del Consejo, de 22 de Abril de 1999, relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el medio ambiente, DO L 163 de 29.6.1999.

DIRECTIVA 2000/76/CE, del Parlamento Europeo y del Consejo, de 4 de diciembre de 2000, relativa a la incineración de residuos, DO L 332 de 28.12.2000.

DIRECTIVA 2001/80/CE, del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de Octubre de 2001, sobre limitación de emisiones a la atmósfera de determinados agentes contaminantes procedentes de grandes instalaciones de combustión. DO L 309 de 27.11.2001.

DIRECTIVA 2001/81/CE, del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de Octubre de 2001, sobre techos nacionales de emisión de determinados contaminantes atmosféricos. DO L 309 de 27.11.2003.

DIRECTIVA 96/61/CE, del Consejo, de 24 de septiembre de 1996, relativa a la Prevención y al Control Integrados de la Contaminación, DOCE L 257/1996, del 10.10.1996.

Docherty, K. M., Kulpa Jr., C. F., 2005. Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids, *Green Chemistry*, 7 (4) 185 – 189.

Domanska U., Rekawek A., Marciniak A., 2008. Solubility of 1-alkyl-3-ethylimidazolium-based ionic liquids in water and 1-octanol, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 53 (5) 1126 – 1132.

Drioli E., Curcio E., 2007. Membrane engineering for process intensification: A perspective, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82 (3) 223 – 227.

Drioli E., Curcio E., Di Profio G., 2005. State of the art and recent progresses in membrane contactors, *Chemical Engineering Research and Design*, 83 (A3) 223 – 233.

Drioli E., Fontananova E., 2008. Future progresses in membrane engineering, in: A.K. Pabby, S.S.H. Rizvi, A.M. Sastre (Eds.), *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*, CRC Press, USA, pp. 1131 –1145.

Earle M.J., Esperança J.M.S.S., Gilea M.A., Canongia Lopes J.N., Rebelo L.P.N., Magee J.W., Seddon K.R., Widegren J.A., 2006. The distillation and volatility of ionic liquids, *Nature*, 439 (7078) 831 –834.

Earle M.J., Seddon K.R., 2000. Ionic liquids. Green solvents for the future, *Pure and Applied Chemistry*, 72 (7) 1391 – 1398.

ECOSAR (Ecological Structure Activity Relationships) Program, 2000, U.S. Environmental Protection Agency,

(<http://www.epa.gov/oppt/newchemicals/tools/21ecosar.htm>).

Ekins S., 2007. *Computational Toxicology: Risk Assessment for Pharmaceutical and Environmental Chemicals*, Wiley-Interscience, 1st Edition.

EPER, 2006. Registro de Emisiones y Fuentes Contaminantes, <http://www.eper-es.es> (EPER España); <http://www.eper.cec.eu.int> (EPER Europa).

European Chemicals Bureau, 2003. Institute for Health and Consumer Protection, Technical Guidance Document on Risk Assessment, in support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for new notified substances, Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for existing substances and Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market.

European Commission, 2002. Health and consumer directorate-general, Sanco/3268/2001 rev. 4. Guidance document on aquatic ecotoxicology.

European Commission, 2003. Proposal for a regulation of the European parliament and of the council concerning the registration, evaluation, authorisation and restriction of chemicals (REACH), establishing a European chemicals agency and amending directive 1999/45/EC and regulation (EC) on persistent organic pollutants—COM (2003) 644 final, Brussels.

Fleming E.P., Fitt T.C., 1950. Liquid sulfur dioxide from waste smelter gases. Use of Dimethylaniline as absorbent, *Industrial and Engineering Chemistry*, 42 (11) 2253 – 2258.

Fortunato R., Afonso C.A.M., Reis M.A.M., Crespo J.G., 2004. Supported liquid membranes using ionic liquids: Study of stability and transport mechanisms, *Journal of Membrane Science*, 242 (1-2) 197-209.

Fortunato R., González-Muñoz M.J., Kubasiewicz M., Luque S., Alvarez J.R., Afonso C.A.M., Coelho I.M., Crespo J.G., 2005a. Liquid membranes using ionic liquids: The influence of water on solute transport, *Journal of Membrane Science*, 249 (1-2) 153-162.

Fortunato, R., Afonso, C.A.M., Benavente, J., Rodríguez-Castellón, E., Crespo, J.G., 2005b. Stability of supported ionic liquid membranes as studied by X-ray photoelectron spectroscopy, *Journal of Membrane Science*, 256 (1-2) 216-223.

Frade R.F.M., Matias A., Branco L.C., Afonso C.A.M., Duarte C.M.M., 2007. Effect of ionic liquids on human colon carcinoma HT-29 and CaCo-2 cell lines, *Green Chemistry*, 9 (8) 873 – 877.

Freemantle M., 1998. Designer solvents, *Chemical and Engineering News*, 76 (13) 32 – 37.

Freire M.G., Carvalho P.J., Gardas R.L., Marrucho I.M., Santos L.M.N.B.F., Coutinho J.A.P., 2008. Mutual solubilities of water and the [C_nmim][Tf₂N] hydrophobic ionic liquids, *Journal of Physical Chemistry B*, 112 (6) 1604 – 1610.

Freire M.G., Carvalho P.J., Silva A.M.S., Santos L.M.N.B.F., Rebelo L.P.N., Marrucho I.M., Coutinho J.A.P., 2009. Ion specific effects on the mutual solubilities of water and hydrophobic ionic liquids, *Journal of Physical Chemistry B*, 113 (1) 202 – 211.

Gabelman A., Hwang S., 1999. Hollow fiber membrane contactors, *Journal of Membrane Science*, 159 (1 – 2) 61–106.

Gan Q., Rooney D., Xue M., Thompson G., Zou Y., 2006. An experimental study of gas transport and separation properties of ionic liquids supported on nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 280 (1 – 2) 948-956.

García V., Pongrácz E., Muurinen E., Keiski R.L., 2009. Recovery of n-butanol from salt containing Solutions by pervaporation, *Desalination*, 241 (1 – 3) 201 – 211.

García, M. T., Gathergood, N., Scammells, P. J., 2005. Biodegradable ionic liquids. Part II. Effect of the anion and toxicology. *Green Chemistry*, 7 (1) 9 – 14.

García-Lorenzo A., Tojo E., Tojo J., Teixeira M., Rodríguez-Berrocal F.J., González M.P., Martínez-Zorzano V.S., 2008. Cytotoxicity of selected imidazolium-derived ionic liquids in the human Caco-2 cell line. Sub-structural toxicological interpretation through a QSAR study, *Green Chemistry*, 10 (5) 508 – 516.

Gleason G.H., Montclair N.J., Loonam A.C., 1940. Recovery of sulphur dioxide, U.S. patent 21,106,453.

Gong Z., Xia B., Zhang R., Zhang X., Fan B., 2008. Quantitative structure-Activity relationship study on fish toxicity of substituted benzenes, QSAR and Combinatorial Science, 27 (8) 967 – 976.

He T., Versteeg L.A.M., Mulder M.H.V., Wessling M., 2004. Composite hollow fiber membrane for organic solvent-based liquid-liquid extraction, Journal of Membrane Science, 234 (1 – 2) 1 – 10.

Heisel M.P., Belloni A.E., 1991. Options available in the Solinox vent gas purification process, Gas Separation and Purification, 5 (2) 111 – 113.

Henderson J.M., Pfeiffer J.B., 1974. How ASARCO liquefies SO₂ off-gas at Tacoma smelter, Min Eng (NY) 26 (11), 36 – 38.

Hengstler J.G., Foth H., Kahl R., Kramer P.-J., Lilienblum W., Schulz T., Schweinfurth H., 2006. The REACH concept and its impact on toxicological sciences, Toxicology, 220 (2 – 3) 232 – 239.

Hermens J., 1995. Prediction of environmental Toxicity based on structure-activity relationships using mechanistic information, Science of the Total Environment, 171 (1 – 3) 235 – 242.

Hermens, J., Busser, F., Leeuwangh, P., Musch, A., 1985. Quantitative structure-activity relationships and mixture toxicity of organic chemicals in Photobacterium phosphoreum: The Microtox test, Ecotoxicology and Environmental Safety, 9 (1) 17 – 25.

Huang C., Xu T., Zhang Y., Xue Y., Chen G., 2007. Application of electro dialysis to the production of organic acids: State-of-the-art and recent developments, Journal of Membrane Science, 288 (1 – 2) 1 – 12.

Huang J., Riisager A., Berg R.W., Fehrmann R., 2008. Tuning ionic liquids for high gas solubility and reversible gas sorption, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 279, 170 – 176.

Huang J., Riisager A., Wasserscheid P., Fehrmann R., 2006. Reversible physical absorption of SO₂ by ionic liquids, Chemical Communications, (38) 4027 – 4029.

Iversen S.B., Bhatia V.K., Dam-Johansen K., Jonsson G., 1997. Characterization of microporous membranes for use in membrane contactors, Journal of Membrane Science, 130 (1 – 2) 205–217.

Jansen A.E., Klaassen R., Feron P.H.M., Hanemaaijer J.H., Meulen B., 1994. Membrane gas absorption processes in environmental applications, in: Membrane Processes in Separation and Purification, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, pp. 343–356.

Jastorff B., Mölter K., Behrend P., Bottin-Weber U., Filser J., Heimers A., Ondruschka B., Ranke J., Schaefer M., Schröder H., Stark A., Stepnowski P., Stock F., Störmann R., Stolte S., Welz-Biermann U., Ziegert S., Thöming J., 2005. Progress in evaluation of risk potential of ionic liquids-Basis for an eco-design of sustainable products, *Green Chemistry*, 7 (5) 362 – 372.

Jastorff B., Störmann R., Ranke J., 2007. Thinking in structure-activity relationships – A way forward towards sustainable chemistry, *Clean-Soil, Air, Water*, 35 (5) 399 – 405.

Jastorff B., Störmann R., Ranke J., Mölter K., Stock F., Oberheitmann B., Hoffmann W., Hoffmann J., Nüchter M., Ondruschka B., Filser J., 2003. How hazardous are ionic liquids? Structure-activity relationships and biological testing as important elements for sustainability evaluation. *Green Chemistry*, 5 (2) 136 – 142.

Jiang Y., Zhou Z., Jiao Z., Li L., Wu Y., Zhang Z., 2007. SO₂ gas separation using supported ionic liquid membranes, *Journal of Physical Chemistry B*, 111 (19) 5058 – 5061.

Jiao B., Cassano A., Drioli E., 2004. Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: A review, *Journal of Food Engineering*, 63 (3) 303 – 324.

Joglekar H.G., Rahman I., Kulkarni B.D., 2007. The path ahead for ionic liquids, *Chemical Engineering and Technology*, 30 (7) 819 – 828.

Juang R.-S., Huang W.-C., 2008. Use of membrane contactors as two-phase bioreactors for the removal of phenol in saline and acidic solutions, *Journal of Membrane Science*, 313 (1 – 2) 207 – 216.

Karoor S., Sirkar K., 1993. Gas absorption studies in microporous hollow fiber membrane modules, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 32 (4) 674 – 684.

Kim S.D., Cho J., Kim I.S., Vanderford B.J., Snyder S.A., 2007. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters, *Water Research*, 41 (5) 1013 – 1021.

Klaassen R., 2003. Achieving flue gas desulphurization with membrane gas absorption, *Filtration and Separation*, 40 (10) 26–28.

Klaassen R., Feron P., Jansen A., 2008. Membrane contactor applications, *Desalination*, 224 (1 – 3) 81 – 87.

Kohl A.L., Nielsen R.B., 1997. Gas Purification. Gulf Publishing Company, 5th Ed., Houston, Texas.

Koonaphapdeelert S., Wu Z., Li K., 2009. Carbon dioxide stripping in ceramic hollow fibre membrane contactors, *Chemical Engineering Science*, 64 (1) 1 – 8.

Kreulen H., Smolders C.A., Versteeg G.F., Swaaij W.P.M., 1993. Microporous hollow fibre membrane modules as gas–liquid contactors. Part 1. Physical mass transfer in highly viscous liquids, *Journal of Membrane Science*, 78 (3) 197 – 216.

Kulacki K.J., Lamberti G.A., 2008. Toxicity of imidazolium ionic liquids to freshwater algae, *Green Chemistry*, 10 (1) 104 – 110.

Lacrama A.M., Putz M.V., Ostafe V., 2007. A spectral-SAR model for the anionic-cationic interaction in ionic liquids: Application to *Vibrio fischeri* ecotoxicity, *International Journal of Molecular Sciences*, 8 (8) 842 – 863.

Lahl U., Gundert-Remy U., 2008. The use of (Q)SAR methods in the context of REACH, *Toxicology Mechanisms and Methods*, 18 (2 – 3) 159 – 175.

Latala, A., Stepnowski, P., Nędzi, M., Mroziak, W., 2005. Marine toxicity assessment of imidazolium ionic liquids: Acute effects on the Baltic algae *Oocystis submarina* and *Cyclotella meneghiniana*, *Aquatic Toxicology*, 73 (1) 91 – 98.

Lee Y., Noble R.D., Yeom B., Park Y., Lee K., 2001. Analysis of CO₂ removal by hollow fiber membrane contactors, *Journal Membrane Science*, 194 (1) 57 – 67.

León, R., Fernandes, P., Pinheiro, H. M., Cabral, J. M. S., 1998. Whole-cell biocatalysis in organic media, *Enzyme Microbial Technology*, 23 (7 – 8) 483 – 500.

Li H., Liu D., Wang F., 2002. Solubility of dilute SO₂ in dimethyl sulfoxide, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 47 (4) 772 – 775.

Li K., Kong J., Tan X., 2000. Design of hollow fibre membrane modules for soluble gas removal, *Chemical Engineering Science*, 55 (23) 5579–5588.

Li X.-Y., Zhou J., Yu M., Wang J.-J., Pei Y.C., 2009. Toxic effects of 1-methyl-3-octylimidazolium bromide on the early embryonic development of the frog *Rana nigromaculata*, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72 (2) 552 – 556.

Lilienblum W., Dekant W., Foth H., Gebel T., Hengstler J.G., Kahl R., Kramer P.-J., Schweinfurth H., Wollin K.-M., 2008. Alternative methods to safety studies in experimental animals: Role in the risk assessment of chemicals under the new European Chemicals Legislation (REACH), *Archives of Toxicology*, 82 (4) 211 – 236.

Liu, X., Wang, B., Huang, Z., Han, S., Wang, L., 2003. Acute toxicity and quantitative structure-activity relationships of α -branched phenylsulfonyl acetates to *Daphnia magna*, *Chemosphere*, 50 (3) 403 – 408.

Lu J., Wang L., Sun X., Li J., Liu X., 2005. Absorption of CO₂ into aqueous solutions of methyldiethanolamine and activated methyldiethanolamine from a gas mixture in a hollow fiber contactor, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44 (24) 9230– 9238.

Lu J., Zheng Y.F., Cheng M.D., 2008. Wetting mechanism in mass transfer process of hydrophobic membrane gas absorption, *Journal of Membrane Science*, 308 (1 – 2) 180–190.

Luis P., Afonso C.A.M., Coelho I.M., Crespo J., Irabien A., 2008a. Ionic liquids as efficient solvents for sulfur dioxide recovery, in: *Proceeding of the 23rd European Symposium on Applied Thermodynamics* (ISBN: 2-905267-59-3).

Luis P., Garea A., Irabien A., 2008b. Sulfur dioxide non-dispersive absorption in *N,N*-dimethylaniline using a ceramic membrane contactor, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83 (11) 1570 – 1577.

Luis P., Garea A., Irabien A., 2009. Zero solvent emission process for sulfur dioxide recovery using a membrane contactor and ionic liquids, *Journal of Membrane Science*, 330 (1 – 2) 80 – 89.

Luis P., Garea A., Irabien A., submitted paper. Quantitative structure – activity relationships (QSARs) to estimate ionic liquids ecotoxicity EC₅₀ (*Vibrio fischeri*), *Journal of Molecular Liquids*.

Luis P., Ortiz I., Aldaco R., Garea A., Irabien A., 2007a. Recovery of sulfur dioxide using non-dispersive absorption, *Int. J. Chem. React. Eng.* 5, (art. no. A52).

Luis P., Ortiz I., Aldaco R., Irabien A., 2007b. A novel group contribution method in the development of a QSAR for predicting the toxicity (*Vibrio fischeri* EC₅₀) of ionic liquids, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 67 (3) 423–429.

Luo Y.-R., Li X.-Y., Chen X.-X., Zhang B.-J., Sun Z.-J., Wang J.-J., 2008. The developmental toxicity of 1-methyl-3-octylimidazolium bromide on *Daphnia magna*, *Environmental Toxicology*, 23 (6) 736 – 744.

Malek A., Li K., Teo W.K., 1997. Modeling of microporous hollow fiber membrane modules operated under partially wetted conditions, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36 (3) 784 – 793.

Marták J., Schlosser S., 2006. Pertraction of organic acids through liquid membranes containing ionic liquids, *Desalination*, 199 (1 – 3) 518 – 520.

Matzke M., Stolte S., Arning J., Uebers U., Filser J., 2008. Imidazolium based ionic liquids in soils: Effects of the side chain length on wheat (*Triticum aestivum*) and cress (*Lepidium sativum*) as affected by different clays and organic matter, *Green Chemistry*, 10 (5) 584 – 591.

Matzke M., Stolte S., Arning J., Uebers U., Filser J., 2009. Ionic liquids in soils: Effects of different anion species of imidazolium based ionic liquids on wheat (*Triticum aestivum*) as affected by different clay minerals and clay concentrations, *Ecotoxicology*, 18 (2) 197 – 203.

Mavroudi M., Kaldis S.P., Sakellaropoulos G.P., 2003. Reduction of CO₂ emissions by a membrane contacting process, *Fuel*, 82 (15 – 17) 2153–2159.

Mavroudi M., Kaldis S.P., Sakellaropoulos G.P., 2006. A study of mass transfer resistance in membrane gas-liquid contacting processes, *Journal of Membrane Science*, 272 (1 – 2) 103–115.

Meindersma G. W., Maase M., De Haan A. B., 2007. Ionic Liquids, in: *Ullmann Encyclopedia Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.*

Mier M.P., Ibañez R., Ortiz I., 2008. Influence of process variables on the production of bovine milk casein by electrodialysis with bipolar membranes, *Biochemical Engineering Journal*, 40 (2) 304 – 311.

Moulijn J.A., Stankiewicz A., Grievink J., Górak A., 2008. Process intensification and process systems engineering: a friendly symbiosis, *Computers and Chemical Engineering*, 32 (1 – 2), 3 – 11.

Müller H., 2005. Sulfur dioxide. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.

Neumann D.W., Lynn S., 1986. Kinetics of the reaction of hydrogen sulfide and sulfur dioxide in organic solvents, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 25 (1) 248–251.

Nii S., Takeuchi H., 1994. Removal of CO₂ and/or SO₂ from gas streams by a membrane absorption method, *Gas Separation and Purification*, 8 (2) 107 – 114.

Nymeijer K., Visser T., Assen R., Wessling M., 2004. Olefin-selective membranes in gas-liquid membrane contactors for olefin/paraffin separation, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43 (3) 720 – 727.

OECD, 2007a. Guidance Document on the validation of (quantitative) structure-activity relationship [(Q)SAR] models, *OECD Environment, Health and Safety Publications. Series on Testing and Assessment N° 69, ENV/JM/MONO(2007)2, Paris.*

OECD, 2007b. Guidance on grouping of chemicals. OECD Environment, Health and Safety Publications. Series on Testing and Assessment N°80, ENV/JM/MONO(2007)28, Paris.

Ortiz A., Ruiz A., Gorri D., Ortiz I., 2008. Room temperature ionic liquid with silver salt as efficient reaction media for propylene/propane separation: Absorption equilibrium, *Separation and Purification Technology*, 63 (2) 311 – 318.

Ortiz I., Galán B., Irabien A., 1996. Kinetic analysis of the simultaneous nondispersive extraction and back-extraction of Chromium (VI), *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35 (4) 1369 – 1377.

Ortiz I., Irabien A., 2008. Membrane-assisted solvent extraction for the recovery of metallic pollutants: process modelling and optimization, in: A.K. Pabby, S.S.H. Rizvi, A.M. Sastre (Eds.), *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*, CRC Press, USA, pp. 1023–1039.

Ozturk B., Al-Saffar H.B., Hughes R., 2000. Sulphur dioxide absorption in hollow fibre membrane modules, *Chemical Engineering Communications*, 177, 157–175.

Parvez S., Venkataraman C., Mukherji S., 2008. Toxicity assessment of organic pollutants: Reliability of bioluminescence inhibition assay and univariate QSAR models using freshly prepared *Vibrio fischeri*, *Toxicology in Vitro*, 22 (7) 1806 – 1813.

Plechkova N.V., Seddon K.R., 2008. Applications of ionic liquids in the chemical industry, *Chemical Society Reviews*, 37 (1) 150 – 180.

Poole, C. F., 2004. Chromatographic and spectroscopic methods for the determination of solvents properties of room temperature ionic liquids, *Journal of Chromatography A*, 1037 (1 – 2) 49 – 82.

Pretti C., Chiappe C., Pieraccini D., Gregori M., Abramo F., Monni G., Intorre L., 2006. Acute toxicity of ionic liquids to the zebrafish (*Danio rerio*), *Green Chemistry*, 8 (3) 238 – 240.

Protocolo de Helsinki, 1985. Protocolo del convenio sobre contaminación atmosférica transfronteriza a larga distancia, de 1979, relativo a la reducción de las emisiones de azufre y de sus flujos transfronterizos de al menos un 30%.

Protocolo de Oslo, 1994. Protocolo sobre reducciones adicionales de las emisiones de azufre, firmado en Oslo el 14 de junio de 1994.

Ramshaw C., 1995. The Incentive for Process Intensification, *Proceedings, 1st Intl. Conf. Proc. Intensif. for Chem. Ind.*, 18, BHR Group, London, p. 1.

Ramshaw C., 1999. Process intensification and green chemistry, *Green Chemistry*, 1 (1), G15 – G17.

Ranke J., Stolte S., Störmann R., Arning J., Jastorff B., 2007. Design of sustainable chemical products – The example of ionic liquids, *Chemical Reviews*, 107 (6) 2183 – 2206.

Ranke J., Mölter, K., Stock, F., Bottin-Weber, U., Pocsobutt, J., Hoffmann, J., Ondruschka, B., Filser, J., Jastorff, B., 2004. Biological effects of imidazolium ionic liquids with varying chain lengths in acute *Vibrio fischeri* and WST-1 cell viability assays, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 58 (3) 396 – 404.

Rogers D.R., Seddon K.R., 2003. Ionic Liquids-Solvents of the future?, *Science*, 302 (5646) 792 – 793.

Romero A., Santos A., Tojo J., Rodríguez A., 2008. Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids, *Journal of Hazardous Materials*, 151 (1) 268 – 273.

Ropel L., Belvèze L.S., Aki S.N.V.K., Stadtherr M.A., Brennecke J.F., 2005. Octanol-water partition coefficients of imidazolium-based ionic liquids, *Green Chemistry*, 7 (2) 83 – 90.

Ropel, L. J., 2004. Diffusion coefficients and 1-octanol-water partition coefficients of ionic liquids. Master's Thesis, University of Notre Dame, Indiana.

Schultz T.W., Cronin M.T.D., 2003. Essential and desirable characteristics of ecotoxicity quantitative structure-activity relationships, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22 (3) 599 – 607.

Schultz T.W., Cronin M.T.D., Walker J.D., Aptula A.O., 2003. Quantitative structure-activity relationships (QSARs) in toxicology: a historical perspective, *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 622 (1 – 2) 1 – 22.

Seddon K.R., 1997. Ionic liquids for clean technology, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 68 (4) 351 – 356.

Singh G., Kumar A., 2008. Ionic liquids: Physico-chemical, solvent properties and their applications in chemical processes, *Indian Journal of Chemistry – Section A Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry*, 47 (4) 495 – 503.

Stankiewicz A., 2003. Reactive separations for process intensification: an industrial perspective, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 42 (3) 137 – 144.

Stankiewicz A., 2006. Energy matters: Alternative sources and forms of energy for intensification of chemical and biochemical processes, *Chemical Engineering Research & Design (Transactions of IChemE, Part A)*, 84 (7A) 511 – 521.

Stankiewicz A., Moulijn J. A., 2000. Process intensification: Transforming chemical engineering, *Chemical Engineering Progress*, 96 (1) 22 – 33

Stankiewicz A., Moulijn J.A., 2002. Process Intensification, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41 (8) 1920 – 1924.

Stark A., Seddon K.R., 2007. Ionic liquids, in: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Vol. 26, pp. 836 – 920.

Stolte S., Matzke M., Arning J., Bösch A., Pitner W.-R., Welz-Biermann U., Jastorff B., Ranke J., 2007. Effects of different head groups and functionalised side chains on the aquatic toxicity of ionic liquids, *Green Chemistry*, 9 (11) 1170 – 1179.

Studzindka S., Buszewski B., 2009. Study of toxicity of imidazolium ionic liquids to watercress (*Lepidium sativum* L.), *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 393 (3) 983 – 990.

Tong W., Welsh W.J., Shi L., Fang H., Perkins R., 2003. Structure-activity relationship approaches and applications, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22 (8) 1680 – 1695.

Torrecilla J.S., García J., Rojo E., Rodríguez F., 2009. Estimation of toxicity of ionic liquids in Leukemia Rat Cell Line and Acetylcholinesterase enzyme by principal component analysis, neural networks and multiple lineal regressions, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (1) 182 – 194.

United Nations, 2005. Globally Harmonized system of classification and labeling of chemicals (GHS), First revised edition, New York and Geneva. Annex 9: Guidance on hazards to the aquatic environment, OECD Environment, Health and Safety Publications, Series on Testing and Assessment, No 27, Environment Directorate, Organization for economic Co-operation and Development, April 2001.

Urtiaga A.M., Alonso A., Ortiz I., Daoud J.A., El-Reefy S.A., Pérez De Ortiz S., Gallego T., 2000. Comparison of liquid membrane processes for the removal of Cadmium from wet phosphoric acid, *Journal of Membrane Science*, 164 (1 – 2) 229 – 240.

Urtiaga A.M., Gorri E.D., Beasley J.K., Ortiz I., 1999. Mass transfer analysis of the pervaporative separation of chloroform from aqueous solutions in hollow fiber devices, *Journal of Membrane Science*, 156 (2) 275 – 291.

Vajragupta, O., Boonchoong, P., Wongkrajang, Y., 2000. Comparative quantitative structure-activity study of radical scavengers. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 8 (11) 2617 – 2628.

van Dam M.H.H., Lamine A.S., Roizard D., Lochon P., Roizard C., 1997. Selective sulfur dioxide removal using organic solvents, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36 (11) 4628 – 4637.

Veith G.D., 2004. On the nature, evolution and future of quantitative structure-activity relationships (QSAR) in toxicology, *SAR and QSAR in Environmental Research*, 15 (5 – 6) 323 – 330.

Verhaar, H. J. M., Mulder, W., Hermens, J. L. M., Rorije, E., Langenberg, J. H., Peijnenburg, W. J. G. M., Sabljic, A., Güsten, H., 1995. Overview of structure-activity relationships for environmental endpoints. Part 2: Description of selected models. Report of the EU-DG-XII Project QSAR for Predicting Fate and Effects of Chemicals in the Environment. European Commission <<http://ecb.jrc.it/QSAR/>>.

Von Burg R., 1995. Toxicology Update, *Journal of Applied Toxicology*, 16 (4) 365 – 371.

Wang R., Li D.F., Liang D.T., 2004. Modeling of CO₂ capture by three typical amine solutions in hollow fiber membrane contactors, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43 (7) 849 – 856.

Wang R., Zhang H.Y., Feron P.H.M., Liang D.T., 2005. Influence of membrane wetting on CO₂ capture in microporous hollow fiber membrane contactors, *Separation and Purification Technology*, 46 (1 – 2) 33–40.

Wang, B., Lin, J., Wu, F., Peng, Y., 2008a. Stability and selectivity of supported liquid membranes with ionic liquids for the separation of organic liquids by vapor permeation, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47 (21) 8355 – 8360.

Wang, B., Zeng, Z., Lin, J., Wu, F., Ding, L., Peng, Y., 2008b. Stability and selectivity of supported liquid membranes with ionic liquid for separation of organic liquids by vapor permeation 2008 AIChE Spring National Meeting, Conference Proceedings.

Wark K., Warner C.F., 1997. Contaminación del aire: origen y control, Editorial Limusa-Noriega, México.

Warne, M. A., Osborn, D., Lindon, J. C., Nicholson, J. K., 1999. Quantitative structure-toxicity relationships for halogenated substituted-benzenes to *Vibrio fischeri*, using atom-based semi-empirical molecular-orbital descriptors. *Chemosphere*, 38 (14) 3357 – 3382.

Wasserscheid P., Welton T., 2008a. *Ionic liquids in synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Volume 1.

Wasserscheid P., Welton T., 2008b. *Ionic liquids in synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Volume 2.

Weidmann H., Roesner G., 1936. Process for the manufacture of pure sulfur dioxide, *Industrial Eng. Chem. News Ed.*, 14, 105.

Wilkes, J. S., 2004. Properties of ionic liquid solvents for catalysis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 214 (1) 11 – 17.

Wong D.S.H., Chen J.P., Chang J.M., Chou C.H., 2002. Phase equilibria of water and ionic liquids [emim][PF₆] and [bmim][PF₆], *Fluid Phase Equilibria*, 194 – 197, 1089 – 1095.

Xie Z., Duong T., Hoang M., Nguyen C., Bolto B., 2009. Ammonia removal by sweep gas membrane distillation, *Water Research*, 43 (6) 1693 – 1699.

Yan S., Fang M., Zhang W., Wang S., Xu Z., Luo Z., Cen K., 2007. Experimental study on the separation of CO₂ from flue gas using hollow fiber membrane contactors without wetting, *Fuel Processing Technology*, 88 (5) 501-511.

Yon C.M., Atwood G.R., Swaim C.D.Jr., 1979. The UCAP for sulfur recovery, *Hydrocarbon Processing*, 58 (7) 197 – 200.

Yu, R. L., Hu, G. R., Zhao, Y. H., 2002. Comparative study of four QSAR models of aromatic compounds to aquatic organisms, *Journal of Environmental Sciences*, 14 (4) 552 – 557.

Yuan X.L., Zhang S.J., Lu X.M., 2007. Hydroxyl ammonium ionic liquids: synthesis, properties, and solubility of SO₂, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 52 (2) 596 – 599.

Yuan, X., Lu, G., Zhao, Y., 2001. QSAR study for the toxicity of anilines and phenols to aquatic organisms, *Chemical Journal on Internet*, 3 (4) 10 – 14.

Zhang H.Y., Wang R., Liang D.T., Tay J.H., 2008. Theoretical and experimental studies of membrane wetting in the membrane gas-liquid contacting process for CO₂ absorption, *Journal of Membrane Science*, 308 (1 – 2) 162-170.

Zhang J., Giorno L., Drioli E., 2006. Study of a hybrid process combining PACs and membrane operations for antibiotic wastewater treatment, *Desalination*, 194 (1 – 3) 101 – 107.

Zhang Q., Cussler E.L., 1985. Hollow fiber gas membranes, *AIChE Journal*, 31 (9), 1548 – 1553.

Zhao D., Liao Y., Zhang Z.D., 2007. Toxicity of ionic liquids, *Clean-Soil, Air, Water*, 35 (1) 42 – 48.

Zhao Y.-Y., Tao F.-M., Zeng E.Y., 2008. Theoretical study of the quantitative structure-activity relationships for the toxicity of dibenzo-p-dioxins, *Chemosphere*, 73 (1) 86 – 91.

Zhao, Y. H., Ji, G. D., Cronin, M. T. D., Dearden, J. C., 1998. QSAR study of the toxicity of benzoic acids to *Vibrio fischeri*, *Daphnia magna* and carp, *Science of the Total Environment*, 216 (3) 205 – 215.

MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS EMPLEADOS. RESUMEN DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2

La mayoría de las ideas fundamentales de la ciencia son esencialmente sencillas y, por regla general, pueden ser expresadas en un lenguaje comprensible para todos.
(Albert Einstein, 1879 - 1955)

2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS EMPLEADOS. RESUMEN DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1. Absorción no dispersiva de dióxido de azufre. Estudio experimental

Gases y productos químicos:

- Mezcla de dióxido de azufre (10 ± 0.02 vol.%) – oxígeno (21 ± 0.02 vol.%) – nitrógeno (resto hasta completar el balance), suministrado por Praxair (España).
- Mezcla de oxígeno (21 vol.%) – nitrógeno (79 vol.%), suministrado por Air Liquide (España). Se emplea como corriente de aire para diluir la corriente gaseosa de alimentación y trabajar en un intervalo más amplio de concentraciones.
- Dióxido de carbono (99.7 vol.%), suministrado por Air Liquide (España). Se introduce en la corriente gaseosa de alimentación para estudiar su influencia en la absorción de dióxido de azufre.
- N,N-dimetilanilina químicamente pura (grado comercial), suministrado por Asturiana de Zinc, S.A., Hinojedo (Cantabria, España). Constituye el líquido de absorción.
- Disolución de yodo $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (0.1 N) (grado analítico), suministrado por Panreac (España). Se emplea para el análisis de dióxido de azufre en N,N-dimetilanilina.
- Disolución de almidón 1% (grado analítico), suministrado por Panreac (España), utilizado como indicador en el análisis de dióxido de azufre en N,N-dimetilanilina.
- Agua ultrapura (resistividad $> 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ a 25°C), obtenida en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química

y Química Inorgánica (Universidad de Cantabria) y empleada para dilución.

Equipo experimental:

El sistema experimental proyectado y construido para estudiar la viabilidad técnica de la absorción de dióxido de azufre mediante un contactor de membranas consiste en una instalación a escala de laboratorio diseñada, construida y operada en el Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica de la Universidad de Cantabria. La Figura 2.1 muestra el esquema del sistema experimental y la Figura 2.2 muestra una fotografía de la instalación en el laboratorio.

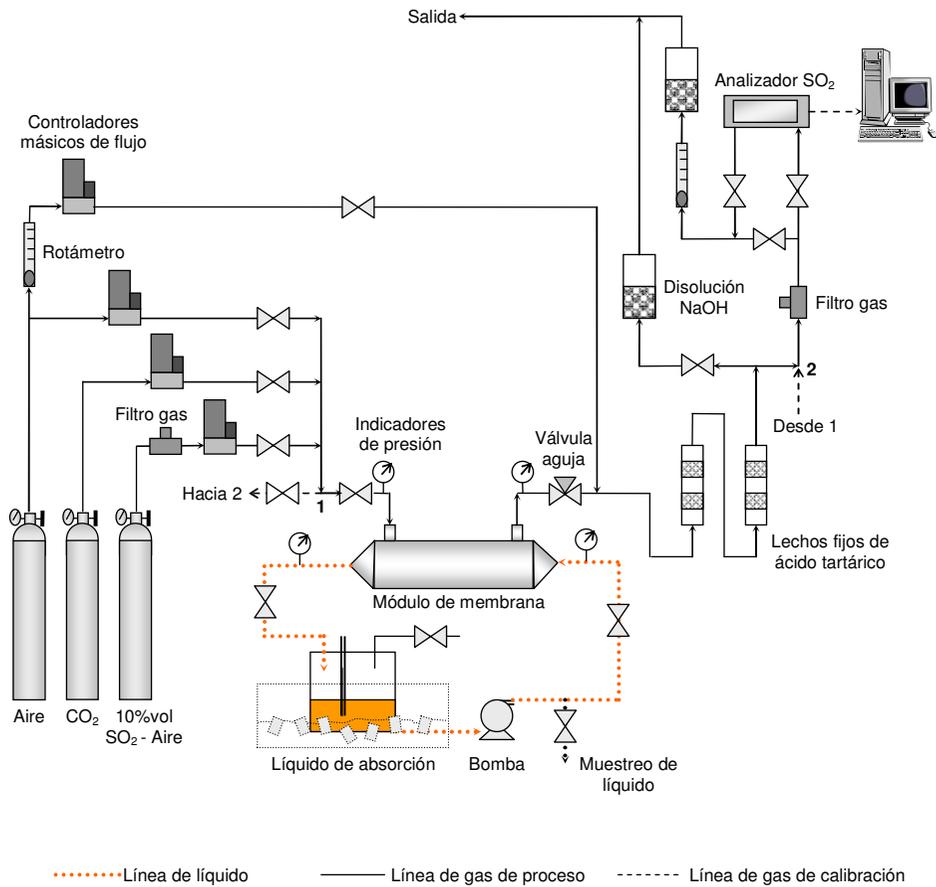


Figura 2.1. Instalación experimental de la absorción no dispersiva de dióxido de azufre.



Figura 2.2. Fotografía de la instalación de la absorción no dispersiva de dióxido de azufre.

El sistema experimental está constituido básicamente por el contactor de membranas, que consiste en un módulo de fibras huecas cerámicas y es el núcleo central del sistema; la línea de gases, formada por controladores másicos que permiten ajustar el flujo de gas deseado y un analizador de la concentración de dióxido de azufre operando en continuo situado en la salida del contactor; y la línea de líquido, constituida por una bomba de engranajes para impulsar el líquido a través del contactor. Todos los tubos, válvulas y conexiones de las diferentes partes de la instalación están fabricados de politetrafluoroetileno (Teflon), polivinilideno fluorado (PVDF) o acero inoxidable 316, con objeto de asegurar la compatibilidad química con el dióxido de azufre y la N,N-dimetilanilina. A continuación se describen los componentes que conforman la instalación.

- **Contactador de membranas:**

El módulo de fibras huecas es suministrado por Hyflux™ Ceparation BV, Holanda. El material de la membrana es óxido de aluminio hidrófilo ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), el material de sellado es epoxi y la carcasa está fabricada de acero inoxidable 316. Es importante destacar la resistencia química de estos materiales para prevenir el ataque químico de la N,N-dimetilanilina, disolvente orgánico muy agresivo con los polímeros comerciales, y asegurar un largo tiempo de vida del contactador. Las especificaciones del módulo cerámico se muestran en la Tabla 2.1 y en la Figura 2.3 se muestra una fotografía del contactador así como una imagen ampliada de las fibras cerámicas.

Conforme a las especificaciones comerciales, la fibra consiste en un soporte cubierto con una capa por el interior de la fibra de 0.1 micras de diámetro de poro. El espesor de la capa es alrededor de 20 micras, siendo el espesor total de la membrana de 500 micras, dando lugar a una membrana asimétrica.

Tabla 2.1. Características del módulo de fibras huecas (información proporcionada por Hyflux Ceparation BV, The Netherlands).

Material de la fibra	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Material de la carcasa	Acero inoxidable 316
Material de sellado	Epoxi
Diámetro exterior de la fibra (d_o), m	4×10^{-3}
Diámetro interior de la fibra (d_i), m	3×10^{-3}
Longitud de la fibra (L), m	0.44
Número de fibras (n)	280
Área efectiva de la membrana, m^2	0.8
Diámetro de poro de la membrana, μm	0.1



Figura 2.3. Módulo de fibras huecas cerámicas con un detalle ampliado de las fibras.

Para evaluar la porosidad, la tortuosidad y otros parámetros microestructurales de la membrana cerámica, se ha caracterizado la fibra mediante porosimetría de mercurio empleando el Porosímetro de Mercurio Micromeritics Autopore IV 9510, que lleva a cabo la penetración de mercurio en los poros de la membrana bajo presión.

La fibra se cortó en pequeñas piezas de 1.5 cm de longitud y se secó a 150 °C durante una hora antes de realizar el análisis. Se utilizó un penetrómetro de volumen 5 cm³ y la caracterización de la membrana se llevó a cabo a 292±1 K.

La Tabla 2.2 resume los valores medios de los parámetros obtenidos en la caracterización. Es importante diferenciar la tortuosidad y el factor de tortuosidad, parámetros que en ocasiones se emplean indistintamente. La tortuosidad es la relación entre la distancia real entre dos puntos a través del poro y la mínima

distancia entre esos puntos, mientras que el factor de tortuosidad es la relación de la tortuosidad y la constricción (Webb y Orr, 1997).

Tabla 2.2. Parámetros microestructurales de la membrana obtenidos mediante porosimetría de mercurio.

Área de poro total, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$0.61 \pm 3 \cdot 10^{-3}$
Diámetro medio de poro (volumen), μm	0.87 ± 0.02
Densidad bulk a 0.52 psia, $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	2.64 ± 0.02
Densidad aparente, $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	3.89 ± 0.02
Porosidad, %	31.6 ± 0.2
Tortuosidad	86.0 ± 0.3
Factor de tortuosidad	$1.87 \pm 2 \cdot 10^{-3}$

Las Figuras 2.4a y 2.4b muestran respectivamente el volumen de poro acumulado frente a la presión aplicada y la distribución del tamaño de poro.

La Figura 2.4a muestra que los poros son similares a huecos cilíndricos debido a la verticalidad de la línea. Otras formas de poro, tales como esferas, barras, agujas o platos, presentan curvas sigmoideas (Webb y Orr, 1997). La Figura 2.4b muestra que los poros entre 0.8 y 1 micra son los más comunes en la membrana, lo cual se relaciona con el soporte de la membrana, más que con la propia membrana en sí misma cuyo diámetro de poro es de 0.1 micras según las especificaciones comerciales. Alrededor de un 8% de los poros de la fibra tienen un tamaño mayor de 1 micra, lo cual puede incrementar el mojado de la membrana.

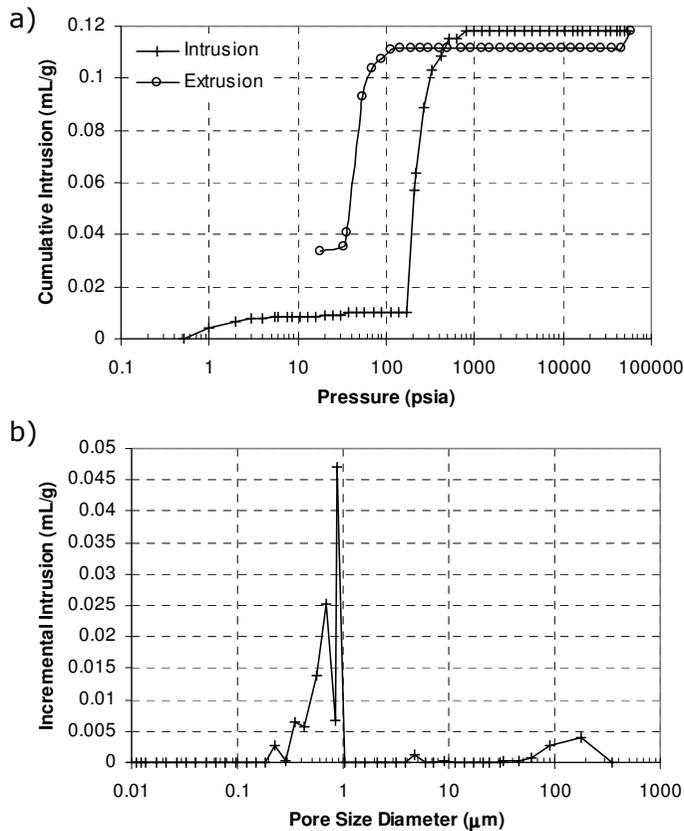


Figura 2.4. Caracterización de la membrana por porosimetría de mercurio: a) intrusión acumulada frente a la presión aplicada; b) distribución del tamaño de poros.

- **Línea de gases:**

Se distingue la línea de gas de proceso y la línea de gas de calibración. La primera conecta con el módulo de membranas mientras que la segunda establece un by-pass al módulo y conecta directamente con el analizador de dióxido de azufre, con objeto de calibrar el equipo en las condiciones del gas de alimentación.

Se pueden observar los siguientes elementos:

- a) Medidor – Controlador de caudal másico:

Número de elementos: 4 medidores (para SO₂-aire, CO₂, aire para la dilución de la corriente de gas de entrada al contactor de membranas y aire para la dilución de la corriente de gas de entrada al analizador de SO₂) y 2 controladores (modelo 5850TR y 5850S).

Fabricante: Fisher – Rosemount S.A.

Fundamentos de operación: una fuente de energía de precisión suministra una potencia de calefacción constante (P) a un elemento calefactor localizado en el punto medio del tubo sensor de medida, con un sensor de temperatura a cada lado. En condiciones de flujo nulo el calor que recibe cada sensor de temperatura es idéntico, y por lo tanto las temperaturas de ambos sensores también. Cuando existe flujo a través del tubo sensor, el sensor de temperatura más lejano a la salida se enfría y el sensor más cercano se calienta, generando de este modo una diferencia de temperatura proporcional al caudal másico del gas:

$$\Delta T = A \cdot P \cdot C_p \cdot m$$

Donde ΔT es la diferencia de temperatura entre sensores (K), A es una constante de proporcionalidad ($s^2 \cdot K^2 \cdot kJ^{-2}$), P es el calor suministrado ($kJ \cdot s^{-1}$), C_p es el calor específico del gas a presión constante ($kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$) y m es el caudal másico ($kg \cdot s^{-1}$).

El controlador permite seleccionar el caudal deseado enviando la señal al medidor, que lo establece mediante la apertura o cierre de la válvula.

Intervalo de trabajo: según el gas para el cual se use, el intervalo de medida-control presenta los siguientes valores:

Mezcla dióxido de azufre – aire: 0 – 0.6 l_n·min⁻¹

Dióxido de carbono: 0 – 0.16 l_n·min⁻¹

Aire sintético: 0 - 2 l_n·min⁻¹ y 0 – 10 l_n·min⁻¹

b) Válvula de bola

Número de elementos: 8

Fabricante: TECNY FLUOR

Material: PVDF

Descripción: válvulas con conexión a tubo de 6x8 mm de diámetro para la apertura/cierre de cada línea.

c) Válvula de bola

Número de elementos: 2

Fabricante: AIGNEP

Material: acero inoxidable

Descripción: válvulas con conexión rápida a tubo de 6x8 mm de diámetro para la apertura/cierre de cada línea.

d) Filtro en línea

Número de elementos: 2

Fabricante: VERIFLO CORPORATION y HOKE

Material: filtro de acero inoxidable sinterizable; carcasa de acero inoxidable

Descripción: filtro para la eliminación de partículas de tamaños mayores de 5 µm. Se conecta a tubo de 6x8 mm de diámetro.

e) Indicador de presión

Número de elementos: 2 (a la entrada y salida del módulo)

Fabricante: Nuova Fima

Material: acero inoxidable 316

Descripción: manómetros con rango de medida entre 0 y 0.6 bar gauge.

f) Válvula de aguja

Número de elementos: 1

Fabricante: Swagelok

Material: acero inoxidable 316

Descripción: válvula con conexión a tubo de 6x8 mm de diámetro para controlar la diferencia de presión entre la fase gas y la fase líquida.

g) Lechos rellenos de ácido tartárico

Número de elementos: 2

Fabricante: elaboración propia

Descripción: borboteadores rellenos de capas de bolas de vidrio y anillos Rasching alternadas con capas de ácido tartárico sólido. Su misión es retener la N,N-dimetilanilina volatilizada en el contacto del gas con el líquido a través de la membrana, ya que constituye una interferencia significativa en el analizador de dióxido de azufre.

h) Analizador de dióxido de azufre

Fabricante: Fisher – Rosemount S.A.

Descripción: plataforma NGA 2000 MLT1.2 que opera en condiciones óptimas con un caudal entre 0.5 – 1 L·min⁻¹ y está equipado con un detector para dióxido de azufre y otro para óxidos de nitrógeno. Cuenta con salidas

analógica/digital independientes de señales de datos provenientes de los detectores. Esta característica permite automatizar la captura de datos y su posterior registro en un archivo de datos.

Fundamentos de operación: la medición de dióxido de azufre en continuo se realiza por detección en ultravioleta no dispersivo (NDUV). El analizador admite la calibración, mediante gas patrón, en cuatro rangos entre 0 y 4000 ppm de SO₂ autoseleccionables.

- i) Sistema de adquisición de datos por ordenador

Fabricante: Computer Boards, Inc.

Descripción: la automatización de la captura y registro de datos se realiza mediante la incorporación a un ordenador de una tarjeta analógica-digital CIO-DAS08 que admite hasta 8 señales de entrada en 3 rangos variables entre $\pm 5V$, $\pm 10V$ y 0-10V. La conexión física entre el analizador de gases y el ordenador se realiza mediante una terminal de tornillos (Marqués Morán, 2005).

- j) Disolución de NaOH

Número de elementos: 2 (situados en la salida de gases)

Descripción: borboteadores de 0.5 y 3.5 litros de capacidad conteniendo una disolución concentrada de NaOH con objeto de neutralizar el dióxido de azufre residual de la corriente de gases antes de su emisión a la atmósfera.

- k) Detector de gases

Fabricante: Sensotran, S.L.

Descripción: detector de dióxido de azufre SENSOTOX C1 como sistema de seguridad ante posibles fugas de gas. Rango de medida: 0 – 5 ppmSO₂.

- **Línea de líquido:**

El líquido de absorción circula por la línea de líquido en circuito cerrado, recirculándose al proceso. Para trabajar en condiciones alejadas de la saturación del líquido, éste es sustituido periódicamente.

Los principales componentes que constituyen la línea de líquido son:

a) Depósito de contención del líquido

Fabricante: New-Glass, S.L.

Diseño: propio

Material: vidrio

Descripción: depósito de 5 litros de capacidad con tapa roscada, 3 conexiones en la parte superior (una conecta a la línea de líquido, otra incorpora un termómetro y la tercera incluye una válvula de bola que actúa como seguridad ante sobrepresión) y una conexión con la línea de líquido en el lateral inferior. Contiene el líquido de absorción del proceso.

b) Tanque de agua

Fabricante: Metacrilato y Grabados, S.L.

Diseño: propio

Material: metacrilato transparente

Descripción: depósito de 400x400x200 mm; sirve de medio de refrigeración del depósito que contiene el líquido de absorción. Agua con hielo es el medio refrigerante.

c) Válvula de bola

Número de elementos: 4

Fabricante: TECNY FLUOR

Material: PVDF

Descripción: válvulas con conexión a tubo de 6x8 mm de diámetro para la apertura/cierre de cada línea.

d) Bomba

Fabricante: Cole Parmer

Descripción: bomba de engranajes digital. Rango de caudales (agua): 15.8 mL·min⁻¹ a 1137.6 mL·min⁻¹; viscosidad: 0.2 a 1500 cp.

e) Indicador de presión

Número de elementos: 2 (a la entrada y salida del módulo)

Fabricante: Nuova Fima

Material: acero inoxidable 316

Descripción: manómetros con rango de medida entre 0 y 0.6 bar gauge.

Procedimiento experimental

En el módulo de fibras huecas, la corriente gaseosa fluye a través de la carcasa (exterior de las fibras) mientras que el líquido de absorción fluye en contra corriente por el interior de las fibras, con objeto de minimizar la pérdida de carga de la fase líquida.

La composición de la corriente gaseosa de alimentación al contactor es una mezcla de dióxido de azufre (0.15 – 4.8 vol.%), dióxido de carbono (0 ó 10 vol.%) y aire, constituyendo el rango de

composición típica de la corriente de gases de entrada de la torre de absorción de los procesos de tostación de sulfuro de zinc. Las concentraciones fueron ajustadas mediante los controladores máxicos (Brooks Instrument MFC 5850) que miden y controlan el flujo de cada gas. El líquido de absorción es bombeado mediante la bomba de engranajes digital, que permite seleccionar el caudal de líquido deseado. El rango de trabajo de las condiciones de operación se muestra en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Condiciones experimentales en el contactor de membranas para absorción de dióxido de azufre

Presión en la entrada de línea de gas, bar gauge	0.11 – 0.38
Presión en la entrada de línea de líquido, bar gauge	0.09
Pérdida de carga (línea de gas), bar	0
Pérdida de carga (línea de líquido), bar	0.04
Composición del gas de alimentación, vol. %	
SO ₂	0.15 - 4.8
CO ₂	0 ó 10
Air	Resto a balance
Temperatura, K	289 ± 1
Caudal de gas, L·min ⁻¹	1
Caudal de líquido, L·min ⁻¹	1

La pérdida de carga en la línea de gas a través del contactor de membranas es despreciable, siendo de 0.04 bar en la línea de líquido. Una válvula de aguja situada en la salida de la fase gas del contactor permite mantener la presión deseada, si es necesario su ajuste, para mantener el contacto no dispersivo evitando el mezclado de las fases (Kim y Yang, 2000; Dindore et al, 2004; Gong et al, 2006; Yan et al, 2007).

La concentración de dióxido de azufre de la corriente gaseosa a la salida del módulo de membranas fue monitoreada en continuo mediante el analizador (NGA 2000 Rosemount) basado en

espectroscopía ultravioleta no dispersiva (NDUV). Antes de enviar la muestra de gas al analizador, ésta es diluida con aire en aquellos experimentos en que se superaba la concentración de SO₂ máxima permitida por el analizador. Además, con objeto de eliminar la N,N-dimetilanilina presente en la fase gas por volatilización y evitar la interferencia que origina en la medida de la concentración de dióxido de azufre, la corriente gaseosa atravesó dos lechos en serie rellenos de ácido tartátrico, quedando la N,N-dimetilanilina retenida en los lechos por su reacción con el ácido. Posteriormente, un filtro evita que las partículas lleguen al analizador.

Regularmente se tomaron muestras de líquido para determinar la concentración de dióxido de azufre en la fase líquida. El procedimiento llevado a cabo fue similar al utilizado para muestras acuosas (AWWA, 2000). Se basa en la realización de una yodometría empleando una disolución de yodo como agente de valoración y una disolución de almidón como indicador, ya que el almidón forma un complejo violeta con el yodo en disolución. El cambio de color del indicador de incoloro a violeta indica el fin de la valoración, es decir, todo el dióxido de azufre presente en el líquido ha reaccionado con el yodo según la siguiente reacción:



El estado pseudo-estacionario se alcanzó después de alrededor de 5 horas de operación dependiendo de la concentración de dióxido de azufre en el gas de alimentación al módulo, debido a que se produce un fenómeno de adsorción de dióxido de azufre por las fibras cerámicas, lo cual es esperado según el comportamiento del óxido de aluminio mostrado en la literatura (Sloot et al, 1992). Cuando la concentración de dióxido de azufre en la fase gas a la salida del módulo es constante, se considera que el estado pseudo-estacionario ha sido alcanzado y el sistema se estabiliza.

La densidad de flujo de transferencia de materia del dióxido de azufre en la fase gas y líquida es calculada según las siguientes ecuaciones, a partir de la medida de concentración en ambas fases:

$$N_{SO_2,g} = \frac{Q_g}{A} (C_{SO_2(g),in} - C_{SO_2(g),out}) \quad (2.1)$$

$$N_{SO_2,l} = \frac{V_L}{\Delta t \cdot A} (C_{SO_2(l),t+\Delta t} - C_{SO_2(l),t}) \quad (2.2)$$

donde Q_g es el caudal de la fase gas, A es el área de la membrana y V_L es el volumen total de líquido de absorción en el sistema. Debido a que el líquido es recirculado al proceso, $N_{SO_2,l}$ es calculado considerando la concentración experimental de dióxido de azufre en un periodo de tiempo Δt . En estado estacionario, la densidad de flujo en la fase gas y líquida son iguales.

De esta forma, el coeficiente global de transferencia de materia, $K_{overall}$, puede ser evaluado experimentalmente de la densidad de flujo a través de la membrana (Gabelman y Hwang, 1999):

$$N_{SO_2,g} = N_{SO_2,l} = K_{overall} \cdot \frac{\Delta y_{lm} \cdot P_T}{R \cdot T} \quad (2.3)$$

P_T es la presión total en la fase gas y Δy_{lm} es la media logarítmica de la fuerza impulsora basada en las fracciones molares en la fase gas y teniendo en cuenta la concentración de dióxido de azufre en la entrada ($y_{SO_2(g),in}$) y la salida ($y_{SO_2(g),out}$) del contactor:

$$\Delta y_{lm} = \frac{(y_{SO_2(g),in} - y_{in}^*) - (y_{SO_2(g),out} - y_{out}^*)}{\ln \left(\frac{y_{SO_2(g),in} - y_{in}^*}{y_{SO_2(g),out} - y_{out}^*} \right)} \quad (2.4)$$

Asumiendo que la concentración de dióxido de azufre en el líquido está alejada de la concentración de saturación, la influencia del equilibrio gas-líquido se desprecia: $y_{in}^* \approx y_{out}^* \approx 0$. Esto se consigue

trabajando experimentalmente en condiciones muy alejadas del equilibrio.

La eficiencia de eliminación de dióxido de azufre (%) de la corriente gaseosa se define como:

$$\text{Eficiencia del proceso} = \left(1 - \frac{C_{SO_2(g),out}}{C_{SO_2(g),in}} \right) \times 100 \quad (2.5)$$

Resultados y discusión

La absorción de dióxido de azufre en N,N-dimetilanilina ha sido realizada en el modulo de membranas de fibra hueca cerámicas para evaluar la eficiencia del proceso y la transferencia de materia a través de la membrana.

La concentración de dióxido de azufre en la corriente gaseosa a la entrada del contactor de membranas ha sido variada entre 0.15 – 4.8 vol.% SO₂ con objeto de evaluar la influencia de la concentración de dióxido de azufre en la transferencia de materia trabajando en condiciones próximas a los procesos de recuperación de dióxido de azufre. En la Tabla 2.4 se observan los valores de densidad de flujo de materia en la fase gas ($N_{SO_2(g)}$) y líquida ($N_{SO_2(l)}$) obtenidos experimentalmente. La Figura 2.5 muestra la relación lineal existente entre la densidad de flujo y el gradiente impulsor en el módulo, expresado como Δy_{lm} . Teniendo en cuenta la Ecuación (2.3) y tras despreciar la influencia del equilibrio gas – líquido, se puede calcular de la pendiente de la recta el coeficiente global de transferencia de materia para el contactor, tomando éste un valor de $K_{overall} = (1.10 \pm 0.11) \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, con un 95% de confianza para el parámetro.

Tabla 2.4. Influencia de la concentración de dióxido de azufre.

$C_{SO_2(g),in}$ (vol.%)	P_T (bar)	$P_{SO_2,in} \cdot 10^2$ (bar)	$N_{SO_2,g}$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)	$N_{SO_2,l}$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)
0.15	1.11	0.17	0.67	0.34
0.30	1.11	0.33	1.23	1.03
0.60	1.11	0.67	2.03	1.74
1.20	1.16	1.39	ND	4.82
2.40	1.24	2.98	8.47	9.19
3.30	1.33	4.39	15.7	15.7
4.80	1.26	6.05	22.3	21.0

ND: No Determinado

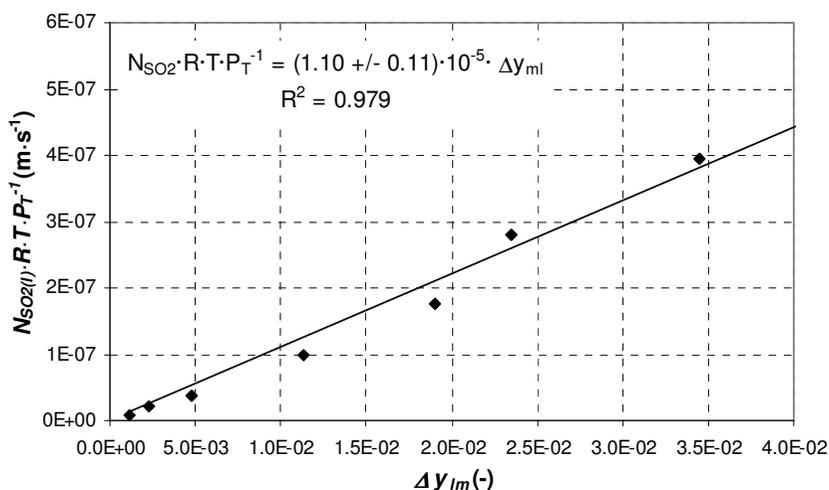


Figura 2.5. Densidad de flujo de materia frente al gradiente impulsor de dióxido de azufre.

Como se citó previamente, se ha trabajado en condiciones alejadas del equilibrio en la fase líquida, es decir, la concentración del dióxido de azufre en el líquido está lo suficientemente alejada de la concentración de saturación como para que no influya en el gradiente impulsor, a pesar de trabajar en condiciones de

recirculación. Además, se realizó un experimento modificando el caudal de la fase líquida con objeto de observar si esta fase contribuye de manera significativa a la resistencia a la transferencia de materia. La Tabla 2.5 muestra los resultados obtenidos cuando el caudal de líquido es disminuido un 90%. La densidad de flujo de materia permanece prácticamente invariable lo que significa que la fase líquida no supone una resistencia apreciable a la transferencia de materia.

Tabla 2.5. Influencia del caudal del líquido.

Q_l ($l \cdot \text{min}^{-1}$)	$C_{\text{SO}_2(\text{g}),\text{in}}$ (vol.%)	P_T (bar)	$P_{\text{SO}_2,\text{in}} \cdot 10^2$ (bar)	$N_{\text{SO}_2,\text{g}}$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)	$N_{\text{SO}_2,\text{l}}$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)
0.1	3.30	1.33	4.39	ND	14.3
1	3.30	1.33	4.39	15.7	15.7

ND: No Determinado

El rango de concentración de dióxido de azufre en la corriente gaseosa de entrada al contactor representa valores típicos de los procesos de tostación de minerales con azufre. Sin embargo, es importante tener en cuenta que en tales procesos, la concentración de dióxido de carbono en la fase gas es significativa y puede influir en la eficiencia del proceso. Aunque la N,N-dimetilanilina es un disolvente caracterizado por su gran selectividad hacia el dióxido de azufre (Balej y Regner, 1956; Neumann y Lynn, 1986; Basu y Dutta, 1987; Bhattacharya et al, 1996; van Dam et al, 1997), se ha realizado un estudio con un 10 vol.% de CO_2 en la corriente gaseosa de alimentación con objeto de evaluar experimentalmente si se producen modificaciones en el proceso de absorción con membranas. Los resultados experimentales se observan en la Tabla 2.6, presentándose una comparación con los resultados obtenidos sin CO_2 en la Figura 2.6.

Tabla 2.6. Influencia del dióxido de carbono (10 vol.%) en el proceso de absorción.

$C_{SO_2(g),in}$ (vol.%)	P_T (bar)	$P_{SO_2,in} \cdot 10^2$ (bar)	$N_{SO_2,g}$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)	$N_{SO_2,l}$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)
0.15	1.11	0.17	ND	0.65
0.30	1.11	0.33	0.80	1.08
0.60	1.11	0.67	ND	1.94
1.20	1.15	1.38	ND	4.34
2.40	1.26	3.02	6.93	7.81
3.30	1.19	3.93	14.3	14.6
4.80	1.29	6.19	21.9	22.3

ND: No Determinado

El coeficiente global de transferencia de materia del contactor cuando hay presente un 10 vol.% CO_2 se obtiene de la relación lineal de la Figura 2.6. El valor obtenido ($K_{overall} = (1.11 \pm 0.17) \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, con un 95% de confianza para el parámetro) es similar a aquel cuando no hay dióxido de carbono en la corriente gaseosa ($K_{overall} = (1.10 \pm 0.11) \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, con un 95% de confianza para el parámetro), indicando que no existe influencia del dióxido de carbono, lo cual es acorde con la elevada selectividad de la N,N-dimetilanilina por el dióxido de azufre.

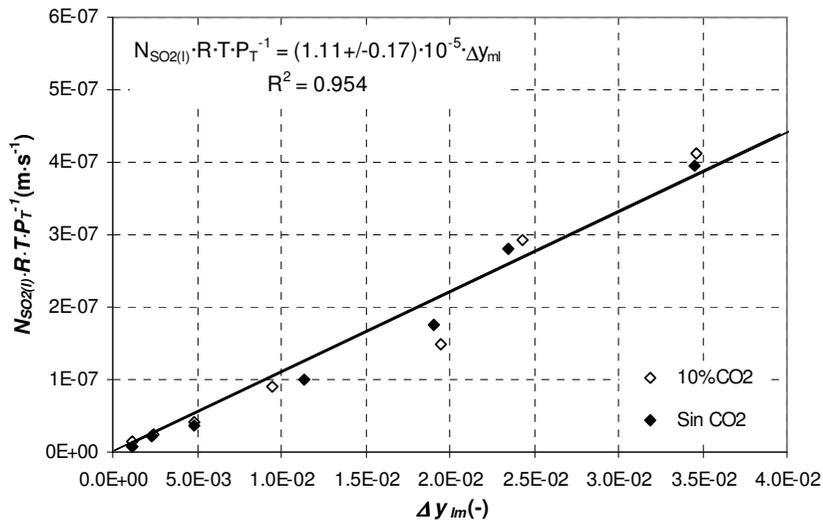


Figura 2.6. Influencia del dióxido de carbono en la absorción. La ecuación corresponde al ajuste con 10 vol.% de CO₂.

Tanto en presencia o no de dióxido de carbono, la concentración de dióxido de azufre en estado pseudo-estacionario, calculada como $C_{SO2(g),out}/C_{SO2(g),in}$, varió entre 0.5 y 0.63, lo que implica una eficiencia del proceso de entre 40 y 50% según la Ecuación (2.5). El aumento de la eficiencia del proceso se consigue mediante la modificación de las condiciones de operación o el incremento de la longitud del módulo para conseguir una mayor recuperación en una única etapa. Situar varios contactores en serie también incrementaría significativamente la eficiencia global del proceso.

2.1.1. Conclusiones sobre la absorción no dispersiva de dióxido de azufre con N,N-dimetilanilina

Las principales conclusiones del trabajo resumido en el apartado son:

- Se ha construido un sistema experimental para estudiar la absorción no dispersiva de dióxido de azufre en N,N-dimetilanilina con objeto de eliminar las pérdidas de disolvente por arrastre en la corriente gaseosa. El contactor de membranas contiene membranas cerámicas por su elevada resistencia al ataque químico, permaneciendo inalterables al contacto con la N,N-dimetilanilina durante la experimentación realizada pero requiriendo un tiempo de estabilización para eliminar su influencia en el flujo de transferencia de dióxido de azufre.
- Se han obtenido resultados experimentales que indican que se produce una recuperación de entre 40 y 50% de dióxido de azufre en las condiciones de operación empleadas. La viabilidad técnica de este proceso de absorción no dispersiva ha sido demostrada.
- El coeficiente global de transferencia de materia del contactor ha sido estimado, tomando un valor de $K_{overall} = (1.10 \pm 0.11) \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Dado que los procesos de tostación de mineral con azufre generan un gas residual con una concentración significativa de dióxido de carbono, se ha estudiado su influencia en el proceso de absorción con membranas, concluyendo que no hay una variación significativa del coeficiente global de transferencia de materia cuando hay presente un 10 vol.% CO₂. La elevada selectividad de la N,N-dimetilanilina hacia el dióxido de azufre justifica este resultado.

2.2. Modelado de la absorción de dióxido de azufre en el contactor de membranas

La descripción matemática de la transferencia de materia del contactor de membranas previamente estudiado permite analizar el sistema y diseñar el proceso teniendo en cuenta la influencia de las condiciones de operación en la eficiencia del proceso.

La primera Ley de Fick relaciona la densidad de flujo de un componente con su gradiente de concentración mediante una constante de proporcionalidad denominada difusividad, D_{AB} (Cussler, 1997):

$$J_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad (2.6)$$

Sin embargo, el transporte de materia puede ser también el resultado del movimiento del fluido. De esta forma, la densidad de flujo total, N_A , con relación a un eje de coordenadas estacionarias, es la resultante de dos magnitudes vectoriales: el vector

$C_A \sum_{i=1}^{N_C} N_i \cdot \bar{V}_i$ que es la densidad de flujo molar del componente A

que resulta del movimiento global del fluido, y el vector

$J_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz}$, que es la densidad de flujo de A que resulta de la

difusión superpuesta al flujo global (Perry y Green, 1997; Bird et al, 2002; Basmadjian, 2007):

$$N_A = J_A + C_A \sum_{i=1}^{N_C} N_i \cdot \bar{V}_i \quad (2.7)$$

Considerando que el flujo de todas las especies excepto A es cero (difusión a través de una película estancada) y combinando la Ecuación (2.6) con la Ecuación (2.7) se obtiene:

$$N_A = - \frac{D_{AB}}{(1 - C_A \cdot \bar{V}_i)} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad (2.8)$$

Y de forma simplificada,

$$N_A = -D'_{AB} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad (2.9)$$

que en el caso de sistemas con bajas concentraciones (sistemas diluidos), $D_{AB} \approx D'_{AB}$.

La aplicación de la ecuación de conservación del componente que se transporta teniendo en cuenta la Ecuación (2.9) permite describir el fenómeno de transferencia de materia mediante un modelo riguroso basado en una hipótesis fundamental (Cussler, 1997).

Sin embargo, la transferencia de materia de un componente a través de una interfase también puede ser descrita mediante coeficientes de transferencia de materia, de gran interés en sistemas de membranas (Zhang y Cussler, 1985; Karoor y Sirkar, 1993; Gabelman y Hwang, 1999; Feron y Jansen, 2002; Drioli et al, 2006). La definición de estos coeficientes se basa en dos suposiciones (Schlauer y Kriebel, 2005):

- En la interfase gas-líquido ambas fases están en equilibrio. Desviaciones significativas del equilibrio tienen lugar si la transferencia de materia es muy rápida.
- La transferencia de materia es proporcional a la diferencia entre la concentración en el seno de la fase y la concentración en la interfase.

De esta forma, se considera:

$$N_A = k \cdot (\Delta C_A) \quad (2.10)$$

donde k es el coeficiente de transferencia de materia.

La elección entre ambos modelos representa un compromiso entre la profundidad del conocimiento deseado y la base experimental. Trabajar con coeficientes de difusión da lugar a la obtención del modelo más general y fundamental, pero en muchos casos, un modelo fenomenológico y sencillo como el basado en coeficientes de transferencia de materia puede ser igualmente útil para describir el sistema.

En términos generales, en el modelo de difusión la variable dependiente (concentración) puede cambiar con todas las variables independientes (posición, tiempo), mientras que el modelo de transferencia de materia presenta valores medios (e.g. concentración media logarítmica) (Cussler, 1997).

A continuación se aplican y desarrollan ambos modelos para describir el contactor de membranas cerámicas empleado en el apartado 2.1 para la intensificación de la recuperación de dióxido de azufre.

Modelo basado en coeficientes de transferencia de materia

Cuando la materia se transfiere de una fase a otra a través de una interfase que las separa, la resistencia a la transferencia de materia en cada fase causa un gradiente de concentración en las interfases (Perry y Green, 1997). En sistemas de separación con membranas, la membrana es la barrera física entre ambas fases, permitiendo la transferencia de la materia sin dispersión entre las fases. Los poros de la membrana pueden estar completamente llenos de gas (*non-wetted operating mode*), llenos de líquido (*wetted operating mode*) o parcialmente llenos con gas y líquido (*partial wetting*).

Cuando los poros de la membrana están completamente llenos de gas, la transferencia de materia tiene lugar según los pasos consecutivos que se muestran en la Figura 2.7a (Iversen et al,

1997): difusión del dióxido de azufre del seno del gas a la pared de la membrana, difusión a través de los poros de la membrana hasta la interfase membrana – líquido, y disolución en el líquido de absorción, donde una interacción física/química tiene lugar según el disolvente empleado. Cuando los poros de la membrana están llenos de líquido, la interfase membrana – líquido es semejante a la Figura 2.7b.

La densidad de flujo de materia del dióxido de azufre (N_{SO_2}) se define como los moles de dióxido de azufre que atraviesan la superficie de la membrana por unidad de tiempo, y en ausencia de acumulación, es igual en las tres fases implicadas: la fase gas, la membrana y la fase líquida. Para sistemas en que la concentración del componente en las fases gas y líquida es pequeña, se puede establecer que la densidad de flujo de materia es proporcional a la diferencia de concentraciones (Perry y Green, 1997), que en el caso de poros llenos de gas tenemos:

$$N_{SO_2} = k_g \cdot (C_{SO_2,g} - C'_{SO_2,g}) \quad (2.11)$$

$$N_{SO_2} = k_m \cdot (C'_{SO_2,g} - C^*_{SO_2,g}) \quad (2.12)$$

$$N_{SO_2} = k_l \cdot (C^*_{SO_2,l} - C_{SO_2,l}) \quad (2.13)$$

donde k_g , k_m y k_l son los coeficientes individuales de transferencia de materia de la fase gas, la membrana y la fase líquida, respectivamente.

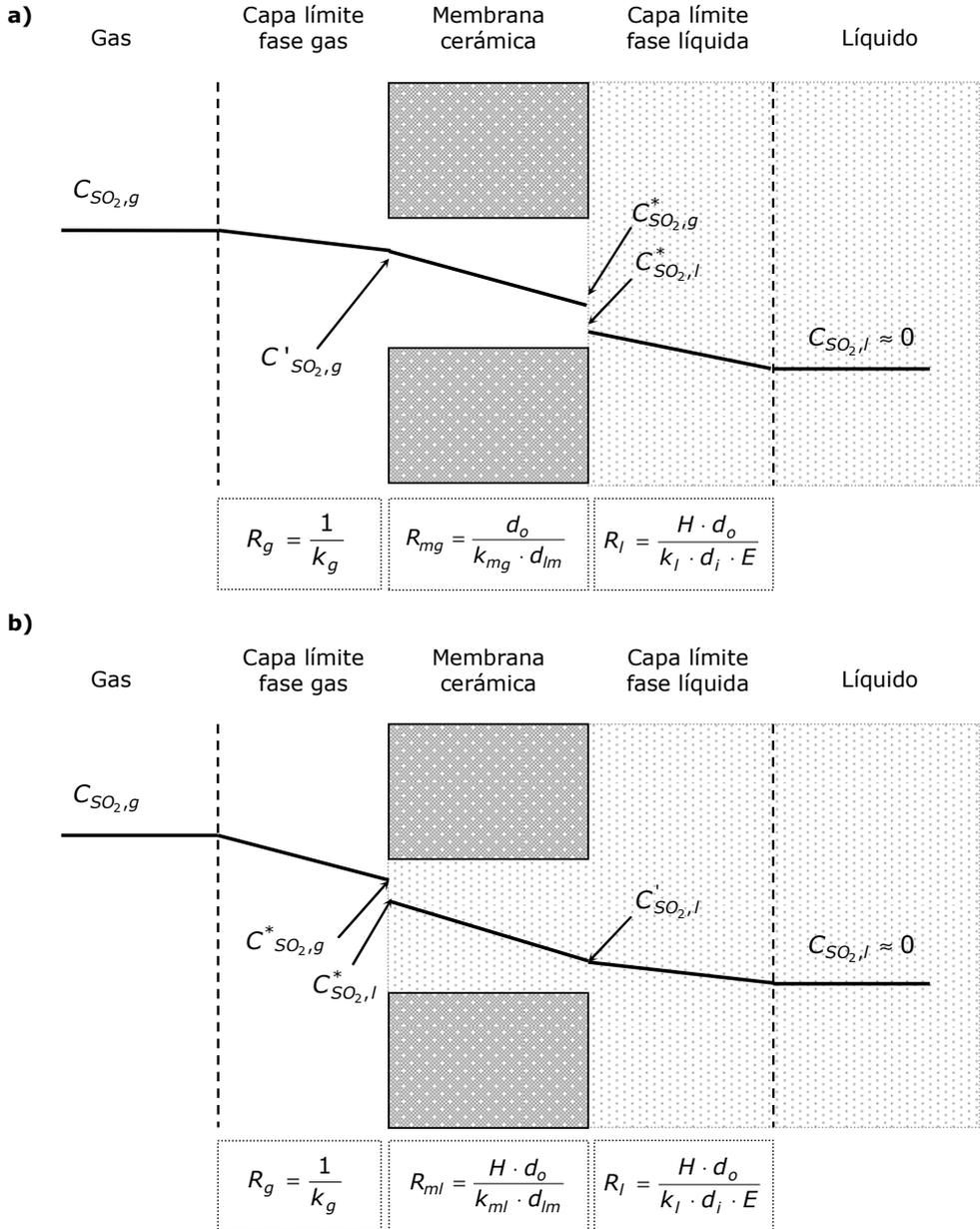


Figura 2.7. Transferencia de materia a través de la membrana porosa y concentraciones locales: a) poros llenos de gas; b) poros llenos de líquido.

Las concentraciones en la interfase del componente que difunde ($C_{SO_2,g}^*$ y $C_{SO_2,l}^*$) generalmente difieren pero se asume que están relacionadas mediante las leyes del equilibrio termodinámico (Perry y Green, 1997). De esta forma, se considera que el equilibrio termodinámico se alcanza en la interfase gas-líquido cuando el gas y el líquido entran en contacto. Si se asume que en la interfase se cumple la ley de Henry, las concentraciones $C_{SO_2,g}^*$ y $C_{SO_2,l}^*$ están relacionadas mediante la siguiente ecuación:

$$H = \frac{C_{SO_2,g}^*}{C_{SO_2,l}^*} \quad (2.14)$$

Asimismo, se puede definir la densidad de flujo en función de un coeficiente de transferencia de materia global, $K_{overall}$, que considera las concentraciones en el seno del gas y del líquido, ya que son las experimentalmente identificadas:

$$N_{SO_2} = K_{overall} \cdot (C_{SO_2,g} - C_{SO_2,l}) \quad (2.15)$$

Combinando las Ecuaciones (2.11) a (2.15), para la geometría del sistema, asumiendo que la concentración de dióxido de azufre en el seno de la fase líquida ($C_{SO_2,l}$) es despreciable por estar en condiciones muy lejanas de la saturación y generalizando la expresión para situaciones con reacción química en el lado del líquido (expresado por el factor de mejora, E) se obtiene la siguiente ecuación (Zhang y Cussler, 1985; Gabelman y Hwang, 1999; Yang et al, 2006):

$$\frac{1}{K_{overall}} = \frac{1}{k_g} + \frac{d_o}{k_{mg} \cdot d_{lm}} + \frac{H \cdot d_o}{k_l \cdot d_i \cdot E} \quad (2.16a)$$

donde d_o , d_i y d_{lm} son los diámetros exterior, interior y media logarítmica de la fibra. De esta forma, el coeficiente global de

transferencia de materia, $K_{overall}$, es una combinación del coeficiente de transferencia de materia de la membrana, k_{mg} si los poros contienen gas, y de los coeficientes de la fase líquida, k_l , y gas, k_g .

Esta ecuación representa el **modelo de resistencias en serie**, de forma que la resistencia global a la transferencia de materia es la suma de las resistencias que ejercen el gas, la membrana y el líquido:

$$R_{overall,g} = R_g + R_{mg} + R_l \quad (2.16b)$$

Cuando se produce el mojado de los poros (*wetted mode*) se considera un coeficiente de transferencia de materia en la membrana k_{ml} :

$$\frac{1}{K_{overall}} = \frac{1}{k_g} + \frac{H \cdot d_o}{k_{ml} \cdot d_{lm}} + \frac{H \cdot d_o}{k_l \cdot d_i \cdot E} \quad (2.17a)$$

o expresado como resistencias,

$$R_{overall,l} = R_g + R_{ml} + R_l \quad (2.17b)$$

Para una membrana porosa, la transferencia de materia a través de la membrana se calcula como el coeficiente de difusión efectiva, D_{eff} , del gas a través de los poros de la membrana dividido por el espesor de la membrana (Cussler, 1997; Gabelman y Hwang, 1999):

$$k_{mg} = \frac{D_{eff,g}}{\delta} = \frac{D_{SO_2,g} \cdot \varepsilon}{\tau \cdot \delta} \quad (2.18a)$$

$$k_{ml} = \frac{D_{eff,l}}{\delta} = \frac{D_{SO_2,l} \cdot \varepsilon}{\tau \cdot \delta} \quad (2.18b)$$

Las difusividades del dióxido de azufre en el gas ocluido en los poros de la membrana, $D_{SO_2,g}$, y en la fase líquida, $D_{SO_2,l}$, se calculan según el Apéndice A.

El coeficiente de transferencia de materia referido a la fase gas fluyendo por el exterior y paralelo a la fibra puede ser estimado a partir de la siguiente correlación, con una desviación en torno al $\pm 10\%$ (Cussler, 1997; Yang et al, 2006):

$$\frac{k_g \cdot d_h}{D_{SO_2,b}} = 1.25 \cdot \left(\frac{d_h^2 \cdot v_g}{L \cdot v} \right)^{0.93} \cdot \left(\frac{v}{D_{SO_2,b}} \right)^{1/3} \quad (2.19)$$

$$d_h = \frac{d_{cont}^2 - n \cdot d_o^2}{n \cdot d_o} \quad (2.20)$$

donde d_h es el diámetro hidráulico; $D_{SO_2,b}$ es el coeficiente de difusión en el seno de la fase gas; L es la longitud de la fibra; y v es la viscosidad cinemática.

En el caso del líquido, dado que fluye con flujo laminar por el interior de la fibra, la ecuación de Lévêque permite estimar el coeficiente de transferencia de materia k_l , con una desviación de $\pm 1\%$ (Cussler, 1997; Yang et al, 2006):

$$\frac{k_l \cdot d_i}{D_{SO_2,l}} = 1.62 \cdot \left(\frac{d_i^2 \cdot v_l}{L \cdot D_{SO_2,l}} \right)^{1/3} \quad (2.21)$$

donde d_i es el diámetro interior de la fibra y $D_{SO_2,l}$ es el coeficiente de difusión en la fase líquida.

Resultados y discusión

El coeficiente global de transferencia de materia promedio, calculado experimentalmente (apartado 2.1) en función de la concentración media logarítmica de dióxido de azufre en la fase gas entre la entrada y la salida del contactor de membranas, presenta un valor de $K_{overall} = (1.10 \pm 0.11) \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, empleando N,N-dimetilanilina como líquido de absorción.

Este coeficiente está relacionado con los coeficientes individuales de transferencia de materia según la Ecuación (2.16) o (2.17), dependiendo de si se considera que los poros de la membrana están llenos de gas o de líquido, respectivamente.

Los coeficientes referidos a la fase gas, k_g , la fase líquida, k_l , y la membrana, k_{mg} y k_{ml} , son estimados a partir de las Ecuaciones (2.18) a (2.21) y de los valores de los parámetros listados en la Tabla 2.7. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 2.8.

Tabla 2.7. Parámetros utilizados en las Ecuaciones (2.18) a (2.21).

$D_{SO_2,l} \times 10^9 \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}^a$	2.10
$D_{Kn} \times 10^5 \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}^b$	9.11
$D_{SO_2,b} \times 10^5 \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}^b$	1.26
$D_{SO_2,g} \times 10^5 \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}^b$	1.11
$\nu \times 10^5 \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}^c$	1.43
$H_{DMA} \times 10^3 \text{ }^d$	1.31 (0.48)

^a Coeficiente de difusión de SO₂ en N,N-dimetilanilina, estimado según el Apéndice A.

^b Coeficiente de difusión de SO₂: Knudsen, bulk y global en aire, estimados según el Apéndice A.

^c Viscosidad cinemática de la mezcla SO₂-aire, estimada utilizando correlaciones para viscosidad dinámica de Poling (2001) (Poling y Prausnitz, 2001).

^d Estimación según el proceso industrial para una corriente gaseosa con 5%vol. de SO₂, según Apéndice B. El dato para SO₂ puro se muestra entre paréntesis (van Dam et al, 1997).

Tabla 2.8. Coeficientes individuales de transferencia de materia de la fase gas (k_g), fase líquida (k_l) y de la membrana considerando poros llenos de gas (k_{mg}) y de líquido (k_{ml}), según las Ecuaciones (2.18) a (2.21), y el coeficiente global de transferencia de materia ($K_{overall}$).

$k_g \times 10^5 \text{ (m} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$k_l \times 10^5 \text{ (m} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$k_{mg} \times 10^5 \text{ (m} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$k_{ml} \times 10^5 \text{ (m} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	<i>Experimental</i> $K_{overall} \times 10^5 \text{ (m} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$
6.84	0.493	8.16	0.00154	1.10 (sin CO ₂)
				1.11 (con CO ₂)

La constante de la ley de Henry, H , es un parámetro clave en el modelado del proceso de transferencia de materia de la absorción. El proceso estudiado implica una concentración de dióxido de azufre máxima en la corriente gaseosa de alrededor de un 5%vol. SO_2 , siendo la concentración de dióxido de azufre en N,N-dimetilanilina obtenida en las aplicaciones industriales en torno a $140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (aproximadamente el 60% del valor en el equilibrio), dando lugar a un valor de H de 1.31×10^{-3} , expresado como la concentración molar en fase gas dividida por la concentración molar en fase líquida. Los cálculos se detallan en el Apéndice B. Aplicando las Ecuaciones (2.16) y (2.17) y teniendo en cuenta el valor de la constante de Henry, asumiendo condiciones de equilibrio y el caso más desfavorecido con $E=1$ (absorción física), la resistencia al transporte de materia de la fase gas (R_g) y de la fase líquida (R_l) han sido estimadas (Tabla 2.9).

Tabla 2.9. Resistencias de transferencia de materia y fracción de mojado (η).

Componentes en el gas	$R_{\text{overall}}^{\text{Experimental}} \times 10^{-4}$ ($\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$)	R_g $\times 10^{-4}$ ($\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$)	R_l $\times 10^{-4}$ ($\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$)	R_{mg} $\times 10^{-4}$ ($\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$)	R_{ml} $\times 10^{-4}$ ($\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$)	$R_{\text{overall},g}$ $\times 10^{-4}$ ($\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$)	$R_{\text{overall},l}$ $\times 10^{-4}$ ($\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$)	η
Aire / SO_2	9.09	1.46	0.0353	1.41	9.75	2.91	11.3	0.74
Aire / SO_2 / CO_2	9.00	1.46	0.0353	1.41	9.75	2.91	11.3	0.73

Para estimar la resistencia de la membrana, se pueden considerar dos situaciones límite: poros llenos de gas (Ecuación 2.18a) o mojado total de la membrana (Ecuación 2.18b). Mediante los valores de porosidad y tortuosidad obtenidos de la porosimetría de mercurio (Tabla 2.2) y de las difusividades de dióxido de azufre en las fases gas y líquida (Tabla 2.7), las respectivas resistencias (R_{mg} y R_{ml}) son estimadas. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla

2.9. Teniendo en cuenta la resistencia global del sistema estudiado ($R_{overall}$), experimentalmente obtenida, se puede observar en la Tabla 2.9 que la resistencia global si no existiera mojado de la membrana (Ecuación 2.16b), $R_{overall,g}$, es menor que el valor experimental, lo que significa que se debe considerar una resistencia adicional. Por otra parte, si se produce un mojado completo de la membrana (Ecuación 2.17b), la resistencia global ($R_{overall,l}$) es mayor que la $R_{overall}$ experimental. Se puede concluir entonces que una explicación del comportamiento del sistema es el mojado parcial de la membrana.

Bajo esta consideración, el mecanismo de mojado parcial propuesto en estudios recientes (Malek et al, 1997; Lu et al, 2005; Wang et al, 2005; Drioli et al, 2006; Mavroudi et al, 2006; Lu et al, 2008; Zhang et al, 2008) puede ser utilizado para explicar los resultados. Se basa en considerar que la resistencia de la membrana es una función de la resistencia de los poros llenos de gas y de los poros llenos de líquido. La resistencia de la membrana puede ser separada en dos nuevas resistencias según las siguientes ecuaciones y la Figura 2.8:

$$\frac{1}{K_{overall}} = \frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_{mg}} \cdot \frac{d_o}{d_{lm}} \cdot (1 - \eta) + \frac{H}{k_{ml}} \cdot \frac{d_o}{d_{lm}} \cdot \eta + \frac{H \cdot d_o}{k_l \cdot d_i \cdot E} \quad (2.22a)$$

$$R_{overall} = R_g + R_{mg} \cdot (1 - \eta) + R_{ml} \cdot \eta + R_l \quad (2.22b)$$

Donde η es la fracción de mojado, definida como la relación entre la longitud de poro mojado por el líquido (x) y el espesor total de la membrana ($\delta = 5 \cdot 10^{-4}$ m).

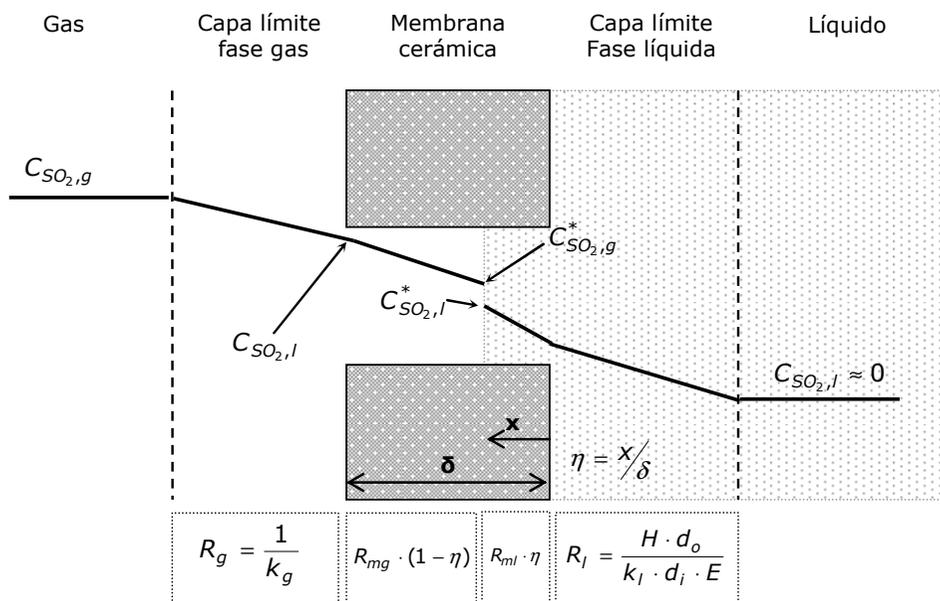


Figura 2.8. Transferencia de materia a través de la membrana porosa y concentraciones locales cuando se produce mojado parcial.

La resolución de la Ecuación (2.22) permite obtener el valor de la fracción de mojado, indicado en la Tabla 2.9. Empleando N,N-dimetilanilina, la longitud de penetración del líquido es alrededor del 74% del espesor total de la membrana ($3.7 \cdot 10^{-4}$ m). A pesar del carácter hidrófilo de la membrana que permitiría en principio operar en condiciones de no mojado, dado que la membrana es asimétrica y presenta un soporte con poros de en torno a $0.87 \mu\text{m}$ de diámetro según los resultados de caracterización de la membrana (Tabla 2.2), esto facilitaría la inclusión del líquido en los poros. El líquido penetra inicialmente en los poros mayores de la membrana y si la presión que ejerce el líquido aumenta, los poros pequeños serán también mojados. Además, la condensación capilar de la N,N-dimetilanilina en el interior de los poros puede incrementar este fenómeno.

La difusividad efectiva del dióxido de azufre a través de la membrana puede ser calculada mediante la siguiente ecuación, ya que la propia membrana es la resistencia principal a la transferencia de materia como se observó en la Tabla 2.9:

$$D_{eff} = k_m \cdot \delta = \left(K_{overall} \cdot \frac{d_o}{d_{lm}} \right) \cdot \delta \quad (2.23)$$

Las difusividades efectivas para cada líquido se indican en la Tabla 2.10. Los valores obtenidos tienen un orden de magnitud típico de sistemas donde el líquido se encuentra ocluido en una matriz sólida ($10^{-8} - 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) (Perry y Green, 1997), lo cual refuerza el sentido de las conclusiones previamente obtenidas.

Tabla 2.10. Difusividad efectiva estimada para el sistema estudiado.

Componentes en el gas	$D_{eff} \times 10^9$ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$)
Aire / SO ₂	6.34±0.63
Aire / SO ₂ / CO ₂	6.40±0.98

Modelo basado en la ecuación de continuidad

La ley de Fick permite describir el sistema considerando los perfiles de concentración de dióxido de azufre en la dimensión axial y radial existentes en la fase gas y en la fase líquida. La membrana será descrita por un coeficiente de transferencia de materia local (k_m), asumiendo perfil lineal de concentración entre los dos lados de la membrana, con objeto de simplificar la complejidad del modelo.

El movimiento se describe mediante el modelo de flujo laminar en el lado del tubo y el modelo de superficie libre de Happel (Happel, 1959) en el lado de la carcasa. Las coordenadas de una fibra se muestran en la Figura 2.9. La posición radial $r = 0$ corresponde al

centro de la fibra, mientras que las distancias r_i , r_o y r_e son el radio interior de la fibra, el radio exterior y la distancia libre de Happel, respectivamente. La distancia axial $z = 0$ indica la posición de entrada de la fibra y la distancia $z = L$ representa la posición de salida. La mezcla de gases con dióxido de azufre se introduce por el lado de la carcasa en la posición $z = 0$ y el líquido es introducido en contracorriente ($z = L$) por el interior de la fibra. La transferencia de materia tiene lugar a través de los poros de la membrana sin mezclado entre las fases.

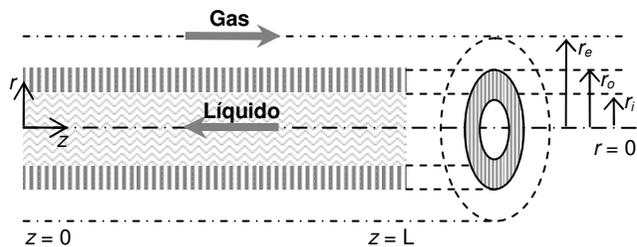


Figura 2.9. Coordenadas de la fibra.

A continuación se detallan las ecuaciones que describen la transferencia de materia en el exterior de la fibra (fase gas) y el interior de la fibra (fase líquida).

- Transferencia de materia en el exterior de la fibra:

El exterior de la fibra se describe asumiendo las siguientes consideraciones:

- (1) estado estacionario y condiciones isoterms
- (2) se considera despreciable la difusión axial en comparación con la difusión radial
- (3) se utiliza el modelo de superficie libre de Happel (Happel, 1959) para describir el perfil de velocidad en el exterior de la fibra

(4) las propiedades físicas del fluido se mantienen constantes

(5) la presión en el exterior de la fibra se mantiene constante

La ecuación diferencial del balance de materia para coordenadas cilíndricas se obtiene de la ley de difusión de Fick, y viene dada por:

$$u_{z,g} \frac{\partial C_{SO_2,g}}{\partial z} = D_{SO_2,b} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_{SO_2,g}}{\partial r} \right) \right] \quad (2.24)$$

Según el modelo de superficie libre de Happel, sólo se considera una porción del fluido que rodea a la fibra y puede aproximarse a una sección transversal circular (Al-Marzouqi et al, 2008) (Figura 2.10), de forma que el perfil de velocidad en el lado de la carcasa es representado por las siguientes ecuaciones (Happel, 1959; Karoor y Sirkar, 1993; Zheng et al, 2003; Al-Marzouqi et al, 2008):

$$u_{z,g} = u_{\max,g} \cdot f(r) = 2u_{m,g} \cdot f(r) \quad (2.25)$$

$$f(r) = \left[1 - \left(\frac{r_o}{r_e} \right)^2 \right] \cdot \left[\frac{\left(\frac{r}{r_e} \right)^2 - \left(\frac{r_o}{r_e} \right)^2 + 2 \cdot \ln \left(\frac{r_o}{r} \right)}{3 + \left(\frac{r_o}{r_e} \right)^4 - 4 \cdot \left(\frac{r_o}{r_e} \right)^2 + 4 \cdot \ln \left(\frac{r_o}{r_e} \right)} \right] \quad (2.26)$$

donde r_e es el radio de superficie libre definido como:

$$r_e = \left(\frac{1}{\phi} \right)^{0.5} \cdot r_o \quad (2.27)$$

Y ϕ es la densidad de empaquetado del módulo, calculado como:

$$\phi = \frac{n \cdot r_o^2}{r_{cont}^2} \quad (2.28)$$

donde n es el número de fibras y r_{cont} es el radio del contactor de membranas.

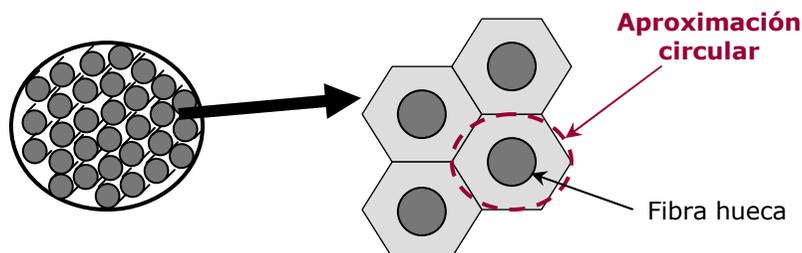


Figura 2.10. Sección transversal circular del contactor de membranas y aproximación circular de la porción de fluido que rodea las fibras (Al-Marzouqi et al, 2008).

Las condiciones de contorno que permiten la resolución de la Ecuación (2.24) son las siguientes:

$$r = r_e, \quad \frac{\partial C_{SO_2,g}}{\partial r} = 0; \quad (\text{Condición de simetría}) \quad (2.29)$$

$$r = r_o, \quad D_{SO_2,b} \frac{\partial C_{SO_2,g}}{\partial r} = k_m \cdot S \cdot (C_{SO_2,g} - C_{SO_2,g}^*); \quad (2.30)$$

$$z = 0, \quad C_{SO_2,g} = C_{SO_2,in} \quad (2.31)$$

Donde $D_{SO_2,b}$ es el coeficiente de difusión de dióxido de azufre en la fase gas, S es un factor de forma basado en el radio exterior, $S = \frac{r_o - r_i}{r_o \cdot \ln(r_o / r_i)}$, y $C_{SO_2,g}^*$ es la concentración de dióxido de azufre en la fase gas en equilibrio con la concentración en fase líquida en la interfase gas-líquido. Asumiendo que en el equilibrio se cumple la ley de Henry: $C_{SO_2,g}^* = H \cdot C_{SO_2,l}$, donde H es la constante de Henry.

El balance de materia descrito por la Ecuación (2.24) puede ser escrito mediante variables adimensionales introduciendo las siguientes ecuaciones:

$$\theta = \frac{r}{r_o}, \quad \bar{z} = \frac{z}{L}, \quad \bar{C}_{SO_2,g} = \frac{C_{SO_2,g}}{C_{SO_2,in}} \quad (2.32a)$$

$$Sh_m = \frac{k_m \cdot S \cdot r_o}{D_{SO_2,b}} \quad (\text{Número de Sherwood de membrana}) \quad (2.32b)$$

$$Gz_{ext} = \frac{u_{m,g} \cdot d_o}{D_{SO_2,b} \cdot L} \quad (\text{Número de Graetz en el exterior de la fibra, con}$$

$$d_o = 2r_o) \quad (2.32c)$$

El balance de materia resultante y las condiciones de contorno que describen la **transferencia de materia en el exterior de la fibra** se muestran a continuación.

$$\frac{Gz_{ext}}{2} \cdot f(\theta) \cdot \frac{\partial \bar{C}_{SO_2,g}}{\partial \bar{z}} = \frac{1}{\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\theta \frac{\partial \bar{C}_{SO_2,g}}{\partial \theta} \right) \quad (2.33)$$

$$f(\theta) = \left[1 - \left(\frac{r_o}{r_e} \right)^2 \right] \cdot \left[\frac{\left(\frac{\theta \cdot r_o}{r_e} \right)^2 - \left(\frac{r_o}{r_e} \right)^2 + 2 \cdot \ln\left(\frac{1}{\theta}\right)}{3 + \left(\frac{r_o}{r_e} \right)^4 - 4 \cdot \left(\frac{r_o}{r_e} \right)^2 + 4 \cdot \ln\left(\frac{r_o}{r_e}\right)} \right] \quad (2.34)$$

$$\theta = \frac{r_e}{r_o}, \quad \frac{\partial \bar{C}_{SO_2,g}}{\partial \theta} = 0 \quad (\text{Condición de simetría}) \quad (2.35a)$$

$$\theta = 1, \quad \frac{\partial \bar{C}_{SO_2,g}}{\partial \theta} = Sh_m \cdot (\bar{C}_{SO_2,g} - \bar{C}_{SO_2,l}) \quad (2.35b)$$

$$\bar{z} = 0, \quad \bar{C}_{SO_2,g} = 1 \quad (2.35c)$$

- Transferencia de materia en el interior de la fibra:

El líquido de absorción fluye a través del interior de la fibra asumiendo las siguientes consideraciones:

- (1) estado estacionario y condiciones isotermas

- (2) se considera despreciable la difusión axial en comparación con la difusión radial
- (3) perfil de velocidad parabólico completamente desarrollado en el interior de la fibra
- (4) las propiedades físicas del fluido se mantienen constantes
- (5) la presión en el interior de la fibra se mantiene constante

La ecuación de conservación de materia en el interior de la fibra viene dada por (Bird et al, 2002):

$$u_{z,l} \frac{\partial C_{SO_2,l}}{\partial z} = D_{SO_2,l} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_{SO_2,l}}{\partial r} \right) \right] \quad (2.36)$$

Cuando el perfil de velocidad está completamente desarrollado en flujo laminar, la velocidad axial puede ser calculada como

$$u_{z,l} = u_{\max,l} \left[1 - \left(\frac{r}{r_i} \right)^2 \right] = 2u_{m,l} \left[1 - \left(\frac{r}{r_i} \right)^2 \right] \quad (2.37)$$

Quedando la Ecuación (2.36) de la siguiente forma

$$2u_{m,l} \left[1 - \left(\frac{r}{r_i} \right)^2 \right] \frac{\partial C_{SO_2,l}}{\partial z} = D_{SO_2,l} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_{SO_2,l}}{\partial r} \right) \right] \quad (2.38)$$

Las ecuaciones de contorno que permiten su resolución son las siguientes:

$$r = 0, \quad \frac{\partial C_{SO_2,l}}{\partial r} = 0 \quad (\text{Condición de simetría}) \quad (2.39a)$$

$$r = r_i, \quad D_{SO_2,l} \frac{\partial C_{SO_2,l}}{\partial r} = D_{SO_2,b} \frac{\partial C_{SO_2,g}}{\partial r} \quad (2.39b)$$

$$z = L, \quad C_{SO_2,l} = 0 \quad (2.39c)$$

donde $D_{SO_2,l}$ es el coeficiente de difusión de dióxido de azufre en la fase líquida y se asume que el líquido no contiene o tiene una cantidad despreciable de dióxido de azufre en la entrada del contactor para la fase líquida ($z=L$).

La concentración media en el seno del líquido o de "mixing cup" a la salida de la fase líquida ($z=0$) se define como

$$C_{SO_2,z=0} = \frac{\int_0^{r_i} C_{SO_2,l} u_{z,l} 2\pi r dr}{\int_0^{r_i} u_{z,l} 2\pi r dr} = \frac{4}{r_i^2} \int_0^{r_i} C_{SO_2,l} \left[1 - \left(\frac{r}{r_i} \right)^2 \right] r dr \quad (2.40)$$

Definiendo las siguientes variables adimensionales,

$$\bar{r} = \frac{r}{r_i}, \quad \bar{z} = \frac{z}{L}, \quad \bar{C}_{SO_2} = \frac{C_{SO_2}}{C_{SO_2,sat}} \quad (2.41a)$$

$$Gz_{int} = \frac{u_{m,l} d_i}{D_{SO_2,l} L} \quad (\text{número de Graetz en el interior de la fibra, con } d_i = 2r_i) \quad (2.41b)$$

se obtienen las siguientes ecuaciones que describen la **transferencia de materia en el interior de la fibra:**

$$\frac{Gz_{\text{int}}}{2} [1 - \bar{r}^2] \frac{\partial \bar{C}_{SO_2,l}}{\partial \bar{z}} = \frac{1}{\bar{r}} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \left(\bar{r} \frac{\partial \bar{C}_{SO_2,l}}{\partial \bar{r}} \right) \quad (2.42)$$

$$\bar{C}_{SO_2,l,z=0} = 4 \int_0^1 \bar{C}_{SO_2,l} [1 - \bar{r}^2] \bar{r} d\bar{r} \quad (\text{"mixing cup"}) \quad (2.43)$$

$$\bar{r} = 0, \quad \frac{\partial \bar{C}_{SO_2,l}}{\partial \bar{r}} = 0 \quad (\text{Condición de simetría}) \quad (2.44a)$$

$$\bar{r} = 1, \quad \frac{\partial \bar{C}_{SO_2,l}}{\partial \bar{r}} = \frac{\partial \bar{C}_{SO_2,g}}{\partial \bar{r}} \cdot \frac{D_{SO_2,b}}{D_{SO_2,l}} \cdot H \quad (2.44b)$$

$$\bar{z} = 1, \quad \bar{C}_{SO_2,l} = 0 \quad (2.44c)$$

La resolución numérica de las Ecuaciones (2.33) a (2.35) y (2.42) a (2.44) se realiza mediante el empleo del software comercial *Aspen Custom Modeler* (Aspen Technology Inc., Cambridge, MA.). La discretización de las variables se ha realizado tanto en la dirección axial como radial, considerando dos direcciones radiales: \bar{r} y θ . El método de Diferencias Finitas Centradas de 4º Orden (CDF4) fue aplicado para ambas direcciones, axial y radial. En el Apéndice C se presenta el modelo desarrollado en el lenguaje del *Aspen Custom Modeler*.

Resultados y discusión

La concentración adimensional de dióxido de azufre en fase gas en la salida del contactor de membranas ($\bar{C}_{z=1}$) presenta experimentalmente un valor entre 0.5 y 0.6, lo que indica una eficiencia del proceso de absorción ($X = 1 - \bar{C}_{z=1}$) de 0.4-0.5. Las condiciones de operación para las cuales se obtuvieron tales resultados se muestran en la Tabla 2.11, expresadas en términos

de los números de Graetz en el exterior y el interior de la fibra (GZ_{ext} y GZ_{int}).

Tabla 2.11. Parámetros y condiciones de operación experimentales.

$D_{SO_2,l}$ ($m^2 \cdot s^{-1}$) $\times 10^9$ ^a	2.10
$D_{SO_2,b}$ ($m^2 \cdot s^{-1}$) $\times 10^5$ ^b	1.26
$H \times 10^3$ ^c	1.31 (0.48)
GZ_{int}	82.02
$GZ_{ext} \times 10^2$	1.69

^a Coeficiente de difusión de SO_2 en N,N-dimetilanilina, estimado según el Apéndice A.

^b Coeficiente de difusión de SO_2 en fase gas, estimado según el Apéndice A.

^c Estimación según el proceso industrial para una corriente gaseosa con 5%vol. de SO_2 , según Apéndice B. El dato para SO_2 puro se muestra entre paréntesis (van Dam et al, 1997).

La resolución de las Ecuaciones (2.33) a (2.35) y (2.42) a (2.44) introduciendo los parámetros de la Tabla 2.11 y considerando la eficiencia del proceso experimental permite determinar el coeficiente de transferencia de materia local de la membrana, expresado en términos del número de Sherwood (Ecuación (2.32b)). Los resultados se muestran en la Tabla 2.12.

Tabla 2.12. Número de Sherwood y coeficiente de transferencia de materia local de la membrana estimados con el modelo basado en la ecuación de continuidad para el rango de eficiencias (X) obtenido experimentalmente.

X	Sh_m	k_m ($m \cdot s^{-1}$)
0.4	$8.0 \cdot 10^{-4}$	$5.8 \cdot 10^{-6}$
0.5	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$8.7 \cdot 10^{-6}$
Sh_m medio = $1.0 \cdot 10^{-3}$		k_m medio = $7.2 \cdot 10^{-6}$

El número de Sherwood teórico para la situación en la que no se produce mojado de la membrana por el líquido de absorción, se calcula según la siguiente expresión:

$$Sh_{m,g} = \frac{k_{mg} \cdot S \cdot r_o}{D_{SO_2,b}}$$

Obteniéndose un valor de $Sh_{m,g}=1.28 \cdot 10^{-2}$. Se observa que presenta un valor un orden de magnitud menor que el valor obtenido del estudio experimental, indicando que existe un fenómeno adicional que aumenta la resistencia a la transferencia de materia a través de la membrana. El mojado parcial de los poros de la membrana es la hipótesis más probable dada las características de la membrana asimétrica.

La Figura 2.11 muestra la comparación de los resultados simulados considerando la membrana con poros con gas ($Sh_{m,g} = 1.28 \cdot 10^{-2}$) y la membrana del sistema experimental estudiado ($Sh_m = 1 \cdot 10^{-3}$). La velocidad de la fase líquida corresponde al valor experimental empleado ($Gz_{int} = 82.02$).

Se han incluido las curvas simuladas para diferentes valores de Sh_m , de forma que cuanto más hacia la izquierda se encuentren las curvas (menores valores de Sh_m), mayor será la resistencia que ejerce la membrana. La línea de puntos corresponde al mayor valor de Sh_m teórico alcanzable por el sistema dado que en este caso no se produce una resistencia adicional por la inclusión de líquido en los poros de la membrana. Esta línea marca la máxima capacidad teórica del sistema estudiado para recuperar el dióxido de azufre de la corriente gaseosa.

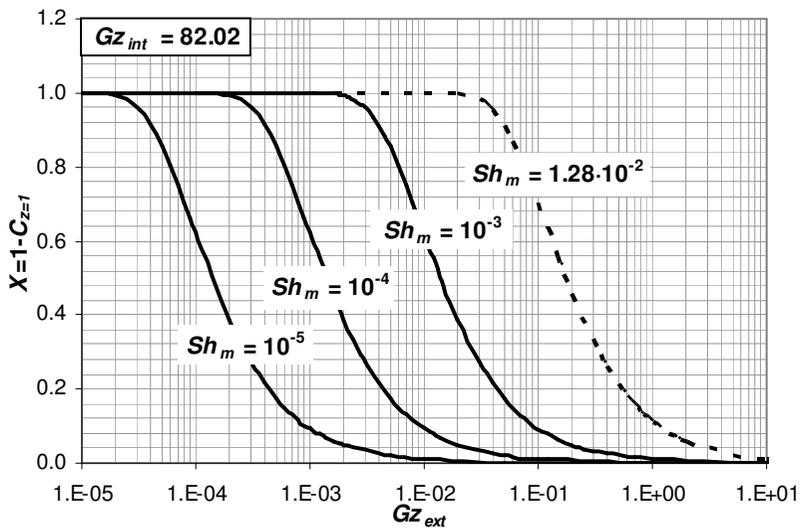


Figura 2.11. Influencia del número de Sherwood en la eficiencia del proceso ($Sh_m = k_m \cdot S \cdot r_o \cdot D_{SO_2,b}^{-1}$; $Gz_{ext} = u_{m,g} \cdot d_o \cdot D_{SO_2,b}^{-1} \cdot L^{-1}$; $Gz_{int} = u_{m,l} \cdot d_i \cdot D_{SO_2,l}^{-1} \cdot L^{-1}$).

El modelo desarrollado permite además evaluar la influencia que presentan las variables del sistema en la eficiencia del proceso de absorción no dispersiva utilizando N,N-dimetilanilina como líquido de absorción. Estas variables son el número de Graetz en el exterior de la fibra (relacionado con la velocidad del gas en el contactor) y el número de Graetz en el interior de la fibra (relacionado con la velocidad del líquido).

La Figura 2.12 muestra los resultados simulados considerando los resultados experimentales obtenidos, es decir, $Sh_m = 1.0 \cdot 10^{-3}$. En líneas generales, se observa una disminución de la eficiencia del proceso al aumentar Gz_{ext} , es decir, al aumentar la velocidad del gas y por lo tanto, disminuir su tiempo de residencia en el contactor de membranas. Sin embargo, para unas condiciones de tratamiento de gas dadas (Gz_{ext} fijo), es posible mejorar la eficiencia del proceso aumentando la velocidad del líquido, aunque existe un límite para

elevados valores de Gz_{int} : la fase líquida no tiene influencia cuando la concentración de dióxido de azufre en el líquido se encuentra muy alejada del valor de saturación, lo cual sucede a partir de una velocidad de líquido determinada ($Gz_{int} \geq 1$).

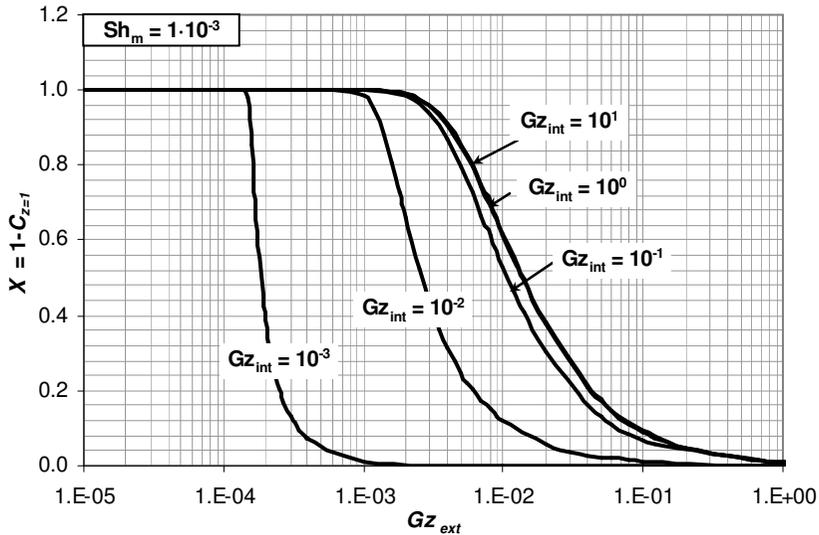


Figura 2.12. Influencia de las condiciones de operación, Gz_{int} y Gz_{ext} , en la eficiencia del proceso ($Sh_m = k_m \cdot S \cdot r_o \cdot D_{SO_2,b}^{-1}$; $Gz_{ext} = u_{m,g} \cdot d_o \cdot D_{SO_2,b}^{-1} \cdot L^{-1}$; $Gz_{int} = u_{m,l} \cdot d_i \cdot D_{SO_2,l}^{-1} \cdot L^{-1}$).

En las condiciones de operación experimentales ($Gz_{ext} = 1.69 \cdot 10^{-2}$ y $Gz_{int} = 82.02$) el líquido se encuentra alejado de la saturación por lo que no es posible aumentar la eficiencia del proceso incrementando la velocidad del líquido. Solamente mediante la disminución de la velocidad del gas, se puede aumentar la eficiencia del proceso pero a costa de disminuir la capacidad de tratamiento del sistema.

2.2.1. Conclusiones sobre el modelado del proceso de absorción no dispersiva

La transferencia de materia en el contactor de membranas estudiado en el apartado 2.1 ha sido descrita mediante dos modelos: el modelo basado en resistencias en serie, asumiendo que la resistencia que ejerce cada fase se encuentra en una capa adyacente a la superficie de la membrana y que la fuerza impulsora del flujo de materia presenta un perfil lineal; y el modelo de continuidad basado en leyes fundamentales que permite un análisis más riguroso considerando perfiles de velocidad y concentración en la fase gas y líquida.

Las principales conclusiones obtenidas en este estudio son:

- La resistencia principal de la transferencia de materia en las condiciones experimentales previamente estudiadas se encuentra en la membrana. La fase gas y líquida no presentan una resistencia significativa.
- La resistencia que ejerce la membrana ($Sh_m=10^{-3}$) es mayor que la resistencia estimada cuando los poros de la membrana se encuentran llenos de gas ($Sh_m=1.28 \cdot 10^{-2}$). Un fenómeno de mojado parcial explicaría la mayor resistencia observada en comparación con la resistencia si los poros de la membrana contienen únicamente gas.
- La eficiencia del proceso de absorción puede ser incrementada mediante un aumento de la velocidad del líquido en aquellos casos en que la concentración de dióxido de azufre en el líquido se encuentra en el rango de saturación de éste. Sin embargo, a partir de una velocidad de líquido correspondiente a $Gz_{int} \geq 1$, el sistema se encuentra alejado de las condiciones de saturación y un aumento de la velocidad del líquido no produce mejora en la

eficiencia de absorción, como ocurre en las condiciones experimentales estudiadas.

- Disminuir la velocidad de gas en el sistema (disminuir $G_{Z_{ext}}$) origina un aumento acusado de la eficiencia del proceso de absorción debido a que se aumenta el tiempo de residencia del gas en el contactor, pero a costa de disminuir la capacidad de tratamiento también de forma significativa.

2.3. Intensificación del proceso de recuperación de dióxido de azufre mediante líquidos iónicos

La viabilidad experimental del proceso de absorción no dispersiva de dióxido de azufre mediante un contactor de membranas utilizando N,N-dimetilanilina como líquido de absorción ha sido demostrada en los resultados del apartado 2.1. Mediante este sistema se eliminan las pérdidas de disolvente por arrastre ya que no se produce un contacto directo entre la fase gas y líquida, sino a través de una membrana que actúa como medio de separación. Sin embargo, las pérdidas de líquido debido a su volatilización en la fase gaseosa sólo se pueden minimizar mediante la sustitución del absorbente por otro con menor presión de vapor.

A continuación se estudia la aplicación de líquidos iónicos como absorbentes para la recuperación de dióxido de azufre, dada su baja presión de vapor (Earle et al, 2006; Meindersma et al, 2007), consiguiendo un proceso con emisión de disolvente próxima a cero.

Tras sintetizar algunos líquidos iónicos y evaluar algunas de sus propiedades de interés, tales como la solubilidad de dióxido de azufre y su ecotoxicidad en el medio acuático, se ha utilizado el líquido iónico etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio ([EMIM][EtSO₄]), o más comúnmente conocido como EMISE, como el absorbente en el contactor de membranas.

2.3.1. Síntesis de líquidos iónicos. Evaluación y estimación de propiedades.

Síntesis de líquidos iónicos

Los líquidos iónicos sintetizados están formados por los cationes siguientes: 1-metilimidazolio, imidazolio, 1-butimidazolio, 1,1,3,3-tetrametilguanidina y melamina (2,4,6-triamino-1,3,5-triazina); y los aniones: trifluoroacetato, triflato (trifluorometanosulfonato), formato, acetato y caprilato. La experimentación se ha llevado a cabo en el Departamento de Química de la Universidade Técnica de Lisboa (Lisboa, Portugal) bajo la supervisión del profesor Carlos A.M. Afonso.

La síntesis, basada en una reacción de neutralización, se lleva a cabo mediante la mezcla del reactivo que conformará el catión (e.g. imidazol) con el reactivo del anión (e.g. ácido fórmico) en un balón de vidrio con dietiléter como disolvente para diluir los reactivos. Tras varios minutos de agitación vigorosa con un agitador magnético se forma el líquido iónico (e.g. formato de imidazolio), pudiendo ser un compuesto líquido miscible o no en el dietiléter, o un compuesto sólido, soluble o no en el disolvente. La Figura 2.13 muestra la estructura química de los cationes y aniones de los líquidos iónicos sintetizados y la Tabla 2.13 resume la apariencia física de estos líquidos iónicos. Posteriormente, el disolvente es eliminado mediante evaporación o filtración, obteniéndose el líquido iónico.

Es importante considerar que aquellos líquidos iónicos sintetizados que son líquidos a temperatura ambiente presentan una viscosidad muy baja, lo cual es de gran interés si el líquido requiere ser bombeado en su aplicación.

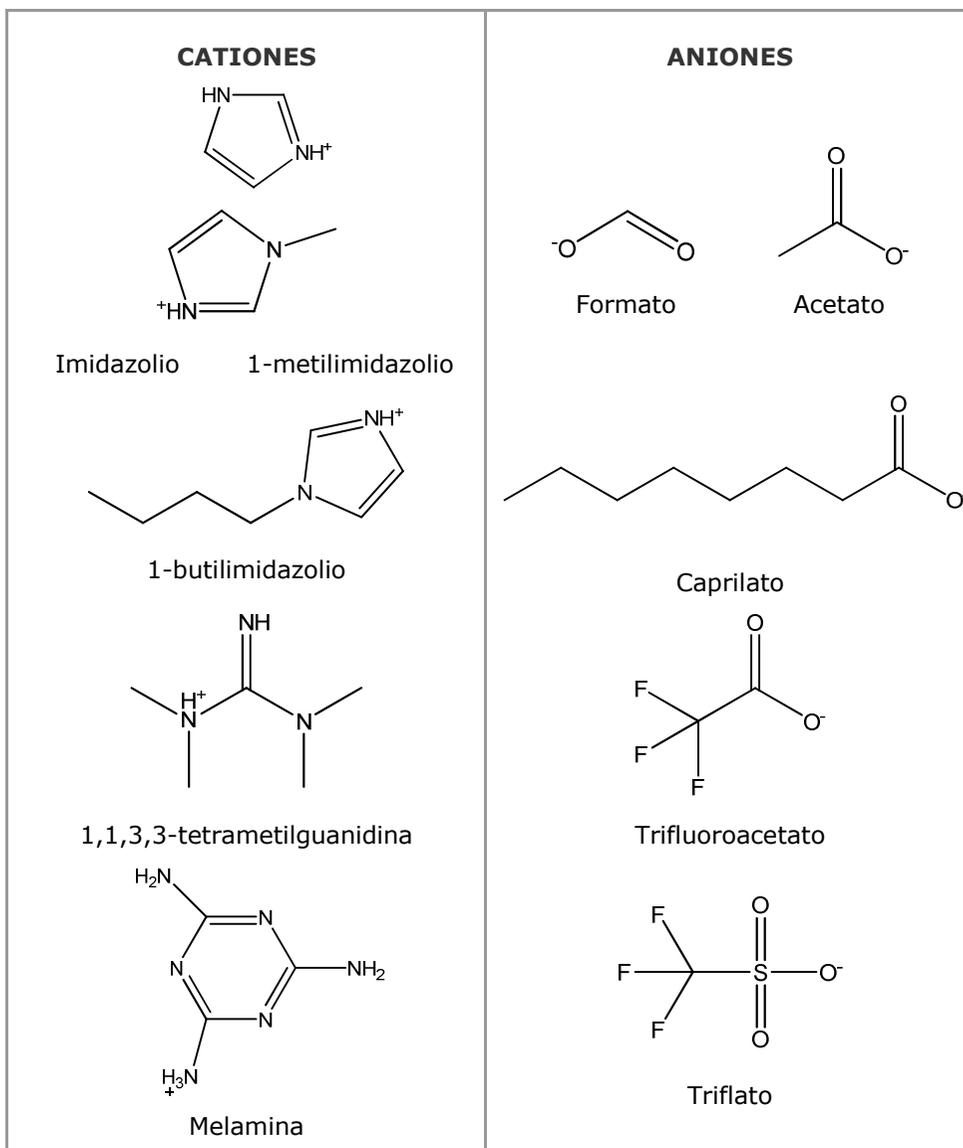


Figura 2.13. Aniones y cationes de los líquidos iónicos sintetizados.

Tabla 2.13. Propiedades de los líquidos iónicos sintetizados.

Líquido iónico		Apariencia física a temperatura ambiente	¿Soluble o miscible en dietiléter?
Catión	Anión		
1-metilimidazolio	trifluoroacetato	Sólido	No soluble
	triflato	Sólido/Líquido*	-
	formato	Líquido	Parcialmente miscible
	acetato	Líquido	Miscible
	caprilato	Líquido	Miscible
imidazolio	trifluoroacetato	Sólido	No soluble
	triflato	Sólido	No soluble
	acetato	Líquido	No miscible
	caprilato	Líquido	Miscible
1,1,3,3-tetrametilguanidina	triflato	Sólido	No soluble
	caprilato	Sólido	Soluble
1-butylimidazolio	trifluoroacetato	Sólido	No soluble
	triflato	Líquido	No miscible
	formato	Líquido	Parcialmente miscible
	acetato	Líquido	Miscible
	caprilato	Líquido	Miscible
melamina	trifluoroacetato	Sólido	Baja solubilidad
	triflato	Sólido	Baja solubilidad
	acetato	Sólido	Baja solubilidad
	caprilato	Sólido	No soluble

* Se obtuvo una mezcla de sólido y líquido.

Absorción y desorción de dióxido de azufre

Con objeto de determinar la capacidad de absorción de dióxido de azufre que presentan los líquidos iónicos, siguiendo la línea de estudios mostrados recientemente en la literatura (Wu et al, 2004; Anderson et al, 2006; Huang et al, 2006; An et al, 2007; Ando et al, 2007; Jiang et al, 2007; Yuan et al, 2007; Huang et al, 2008; Lee et al, 2008; Shi et al, 2008; Siqueira et al, 2008; Wang et al, 2008c; Barrosse-Antle et al, 2009; Zhai et al, 2009), y la

posibilidad de regeneración del líquido iónico y recuperación del gas, se ha realizado un estudio de absorción y desorción empleando aquellos líquidos iónicos previamente sintetizados que son líquidos a temperatura ambiente (ver Tabla 2.13) y otros comerciales. Estos últimos corresponden a: cloruro de 1-[2-(2-Metoxietoxi)-etil]-3-metilimidazolio, cloruro de trihexiltetradecilfosfonio, cloruro de N-(bis(dihexilamino)metileno)-N-metilmetanaminio, cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio y cloruro de 1-octil-3-metilimidazolio, proporcionados amablemente por Solchemar (Portugal); y el etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio, el trifluoroacetato de 1,1,3,3-tetrametilguanidina y el acetato de 1,1,3,3-tetrametilguanidina, proporcionados por la Universidad de Vigo (España). La Figura 2.14 muestra la estructura de estos compuestos. La solubilidad de dióxido de azufre en polietilenglicol ($MW=350 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) también ha sido evaluada como referencia.

En el estudio de absorción, pequeñas cantidades de líquidos iónicos a temperatura ambiente (0.5 gramos aprox.) se introdujeron en recipientes de vidrio dentro de una cámara cerrada. Dióxido de azufre puro es introducido de forma continua hasta que se alcanza el equilibrio entre la fase gas y los líquidos iónicos. Mediante pesada en balanza, el cambio de masa de los líquidos iónicos con el tiempo fue determinado, de forma que cuando la masa toma un valor constante, se considera que el punto de equilibrio ha sido alcanzado. La diferencia entre la masa de líquido iónico a tiempo cero y la obtenida al final del experimento permite conocer el porcentaje en masa de dióxido de azufre absorbido.

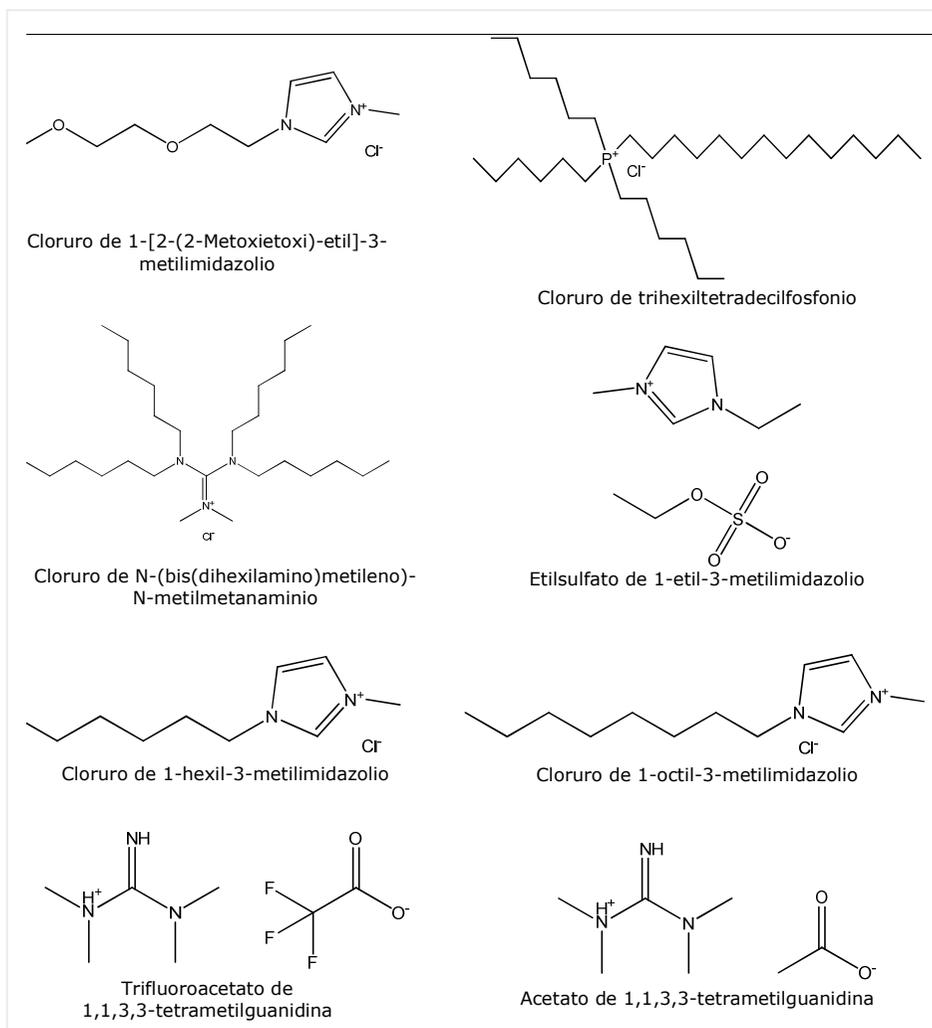


Figura 2.14. Líquidos iónicos comerciales estudiados.

Por otra parte, para determinar si los líquidos iónicos estudiados permiten la recuperación del dióxido de azufre se realizó un estudio de desorción mediante vacío. Al igual que en los experimentos de absorción, el cambio en la masa del líquido iónico es evaluado con el tiempo y el porcentaje de dióxido de azufre desorbido es calculado.

La Figura 2.15 muestra esquemáticamente los sistemas experimentales de absorción y desorción empleados.

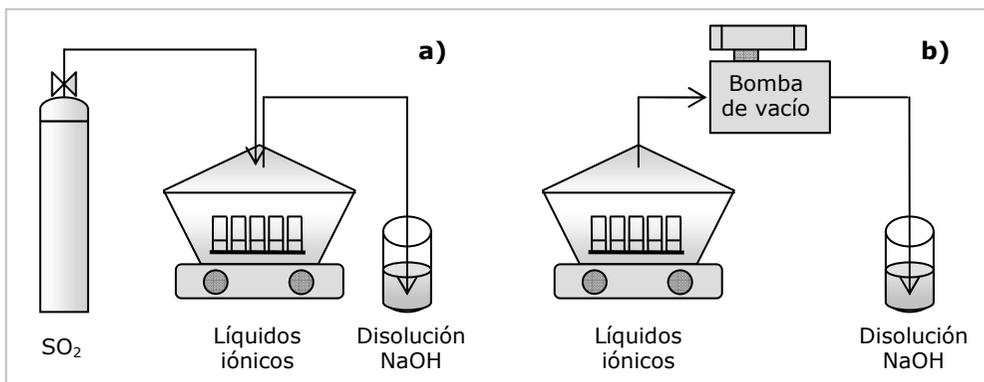


Figura 2.15. Esquema del sistema experimental empleado para el estudio de: a) absorción de SO₂ y b) desorción de SO₂.

La Tabla 2.14 resume la solubilidad del dióxido de azufre expresada como porcentaje en masa de dióxido de azufre absorbido y desorbido.

La solubilidad de dióxido de azufre de los líquidos iónicos estudiados varió entre 11.7 y 50.0 wt.%, correspondiendo al trifluoroacetato de 1,1,3,3-tetrametilguanidina y al cloruro de 1-[2-(2-metoxietoxi)-etil]-3-metilimidazolio], respectivamente. Asimismo, cabe destacar los líquidos iónicos de menor viscosidad y gran capacidad de absorción, como son el acetato de 1-metilimidazolio (45.3 wt.%) y acetato de 1-butilimidazolio (41.7 wt.%).

Debido a que la capacidad de absorción de los líquidos iónicos es elevada (11.7 wt.% en el peor caso), el procedimiento experimental basado en el cambio de masa de los líquidos iónicos se puede considerar adecuado para evaluar la solubilidad de dióxido de azufre: el error experimental fue de 3.3% aproximadamente lo que refleja la validez del sistema experimental utilizado.

Tabla 2.14. Resultados de absorción y desorción.

Líquido iónico		SO ₂ absorbido (wt.%)	SO ₂ desorbido (wt.%)
Catión	Anión		
1-metilimidazolio	trifluoroacetato*	-	-
	triflato*	-	-
	formato	43.0	96.8
	acetato	45.3	99.5
	caprilato	33.3	99.4
imidazolio	trifluoroacetato*	-	-
	triflato*	-	-
	acetato	36.9	99.1
	caprilato	25.2	99.3
1,1,3,3-tetrametilguanidina	trifluoroacetato	11.7	100.0
	triflato*	-	-
	acetato	20.2	100.0
	caprilato*	-	-
1-butylimidazolio	trifluoroacetato*	-	-
	triflato	16.0	99.7
	formato	42.0	97.8
	acetato	41.7	99.2
	caprilato	31.0	99.4
melamina	trifluoroacetato*	-	-
	triflato*	-	-
	acetato*	-	-
	caprilato*	-	-
1-etil-3-metilimidazolio	etilsulfato	34.8	99.7
1-hexil-3-metilimidazolio	cloruro	48.7	98.9
1-octil-3-metilimidazolio	cloruro	43.4	99.0
1-[2-(2-metoxietoxi)-etil]-3-metilimidazolio	cloruro	50.0	98.6
Trihexiltetradecilfosfonio	cloruro	26.5	99.3
N-(bis(dihexilamino)metileno)-N-metilmetanaminio	cloruro	29.2	99.6
Polietilenglicol (MW=350 g·mol ⁻¹)		33.8	99.6

* Líquidos iónicos sólidos a temperatura ambiente.

El estudio de desorción proporciona también información muy útil ya que todos los líquidos iónicos estudiados, salvo cuatro, presentan una desorción prácticamente completa (Tabla 2.14): más del 99% del dióxido de azufre absorbido fue liberado. Esta característica permite considerarlos como absorbentes de gran interés para la recuperación del dióxido de azufre, tal y como se refleja en la literatura reciente (Huang et al, 2006).

Permeabilidad de dióxido de azufre en membranas soportadas con líquido iónico

Las membranas líquidas soportadas (SLM, *Supported Liquid Membrane*) consisten en una membrana porosa que separa la fase de alimentación, que contiene el componente objetivo, de la fase receptora. Los poros de la membrana contienen ocluido un líquido que proporciona selectividad a la separación, presentando utilidad en múltiples aplicaciones (Urutiaga et al, 1990; Urutiaga et al, 1992; Garea et al, 1993; Urutiaga e Irabien, 1993; Barboiu et al, 2000; Urutiaga et al, 2000; Rathore et al, 2001; He et al, 2002; Shamsipur et al, 2002; Happel et al, 2003; Anil Kumar et al, 2004; Kertész et al, 2004; Matsumoto et al, 2005; Clark et al, 2005; Alonso et al, 2006; Venkateswaran y Palanivelu, 2006; Ansari et al, 2007; Bhattacharyya et al, 2008; Krull et al, 2008; Marták et al, 2008). La molécula de soluto se disuelve en la membrana a través de la interfase entre la corriente de gas de alimentación y la membrana, se difunde a través de los poros de la membrana y se desorbe en su cara opuesta hacia la fase receptora. La estabilidad de las SLM ha sido cuestionada (Kemperman et al, 1996; Teramoto et al, 2000), pero la utilización de líquidos iónicos proporciona múltiples ventajas sobre las SLM convencionales debido a su estabilidad y baja volatilidad (Branco et al, 2002a; Branco et al, 2002b; Branco et al, 2002c; Fortunato et al, 2004; Fortunato et al, 2005a; Fortunato et

al, 2005b; Gan et al, 2006; Jiang et al, 2007; Wang et al, 2008a; Wang et al, 2008b). De esta forma, las membranas soportadas con líquido iónico (SILM, *Supported Ionic Liquid Membrane*) constituyen un sistema de interés en la separación de compuestos, como por ejemplo gases ácidos de corrientes gaseosas (Scovazzo et al, 2004; Baltus et al, 2005; Jiang et al, 2007; Luebke et al, 2008; Myers et al, 2008; Park et al, 2009), recuperación de compuestos orgánicos de corrientes acuosas (Izák et al, 2008; Liu et al, 2008) o separación/purificación de compuestos de alto valor añadido (Hernández-Fernández et al, 2007; Matsumoto et al, 2007; Marták et al, 2008).

A continuación se estudia el transporte facilitado de dióxido de azufre así como el de dióxido de carbono y aire. El estudio experimental fue realizado en el Departamento de Química de la Universidade Nova de Lisboa (Caparica, Portugal) bajo la supervisión del profesor João G. Crespo.

Las SILMs estudiadas están formadas por dos tipos diferentes de membranas poliméricas comerciales: una de PVDF hidrófilo (Pall Corporation) y otra de PVDF hidrófobo (Millipore Corporation). La Tabla 2.15 muestra las características de ambas membranas. Estas membranas, con naturaleza diferente pero tamaño similar de poro fueron seleccionadas por su estabilidad demostrada con líquidos iónicos hasta una presión relativa de trabajo de 0.2 bar gauge (González-Muñoz et al, 2005; Neves et al, 2005). Además, se caracterizan por su alta resistencia química y utilidad para un gran rango de aplicaciones.

Tabla 2.15. Membranas comerciales utilizadas como soporte de SLM.

Membrana	Material	Tamaño de poro (μm)	Espesor (μm)
VERICEL (Pall Corporation)	PVDF hidrófilo	0.20	129
MILLIPORE (Millipore Corporation)	PVDF hidrófobo	0.22	125

Los líquidos iónicos empleados son el acetato de 1-metilimidazolio ([MIM][ace]) y el acetato de 1-butimidazolio ([BIM][ace]), dada su baja viscosidad y alta afinidad hacia el dióxido de azufre como se vio en el estudio de absorción. El polietilenglicol (PEG) también ha sido utilizado por su bajo coste y baja viscosidad.

La preparación de las SILMs se realizó introduciendo la membrana en una cámara de vacío para facilitar el mojado. Después de una hora de vacío, la membrana fue mojada por el líquido iónico o el polietilenglicol durante 1 hora. El exceso del líquido de la superficie de la membrana fue eliminado mediante secado con papel.

El sistema experimental utilizado para el estudio de permeabilidad de gases se muestra en la Figura 2.16. La celda de permeación consiste en dos compartimentos (alimentación y permeado) y la SILM es fijada entre ambos. El gas de alimentación (aire, CO_2 o mezcla de 10 vol.% SO_2 -aire) es introducido en ambos compartimentos y después de abrir la salida del permeado, se establece un gradiente de presión de 0.45 bar aproximadamente entre la alimentación y el permeado. Esta diferencia de presión da lugar a un flujo de materia a través de la membrana.

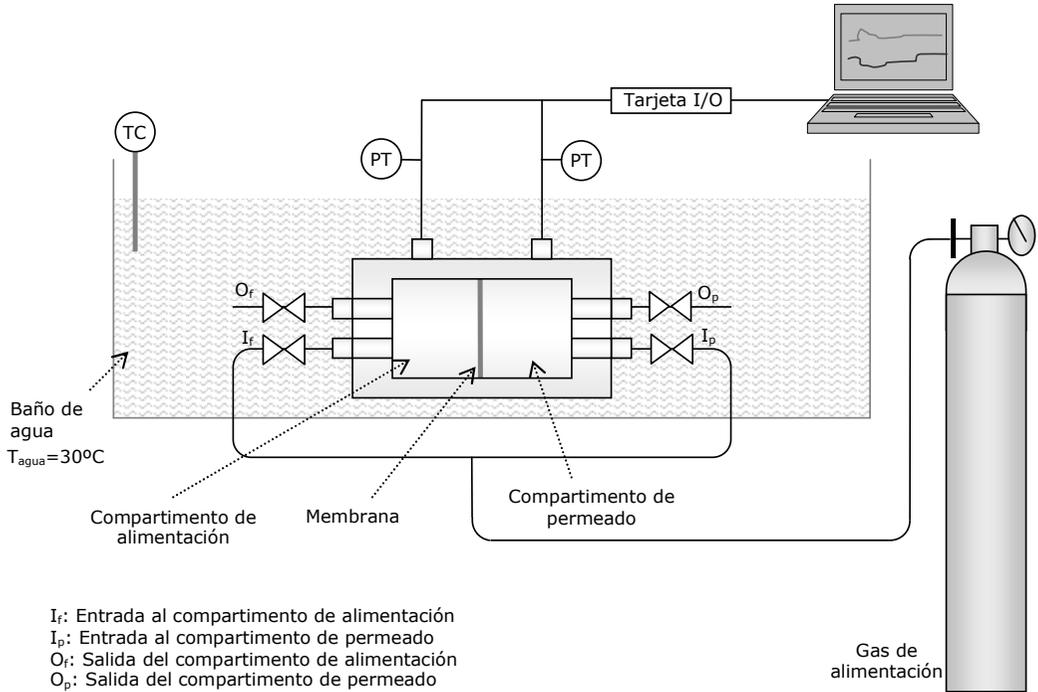


Figura 2.16. Sistema experimental para el estudio de permeación de gases.

La permeabilidad del gas a través de la membrana se calcula de los datos de presión de los compartimentos de la alimentación y el permeado, según la siguiente ecuación (Cussler, 1997):

$$\frac{1}{b} \cdot \ln\left(\frac{\Delta p_0}{\Delta p}\right) = P \cdot \frac{t}{\delta} \quad (2.45)$$

$$\Delta p_0 = p_{feed,t=0} - p_{permeate,t=0} \quad (2.46)$$

$$\Delta p = p_{feed,t} - p_{permeate,t} \quad (2.47)$$

Donde p_{feed} y $p_{permeate}$ son las presiones en los compartimentos de alimentación y permeado, respectivamente; P es la permeabilidad; t es el tiempo; y δ es el espesor de la membrana. El parámetro geométrico b se calcula experimentalmente, tomando un valor de 116.3 m^{-1} cuando se utilizan gases puros y 107.0 m^{-1} para la

mezcla de dióxido de azufre y aire. La selectividad ($S_{A/B}$) puede ser calculada de la relación entre permeabilidades:

$$S_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2.48)$$

Los resultados de permeación se muestran en la Figura 2.17. La comparación entre las permeabilidades obtenidas permite observar el transporte facilitado del dióxido de azufre y del dióxido de carbono a través de las membranas. Los resultados se muestran en forma adimensional referido a los máximos valores de permeabilidad obtenidos. Se observa que el líquido iónico acetato de 1-butilimidazolio muestra la mayor permeabilidad de dióxido de carbono y de dióxido de azufre en ambas membranas, siendo mayor en la membrana de PVDF hidrófilo.

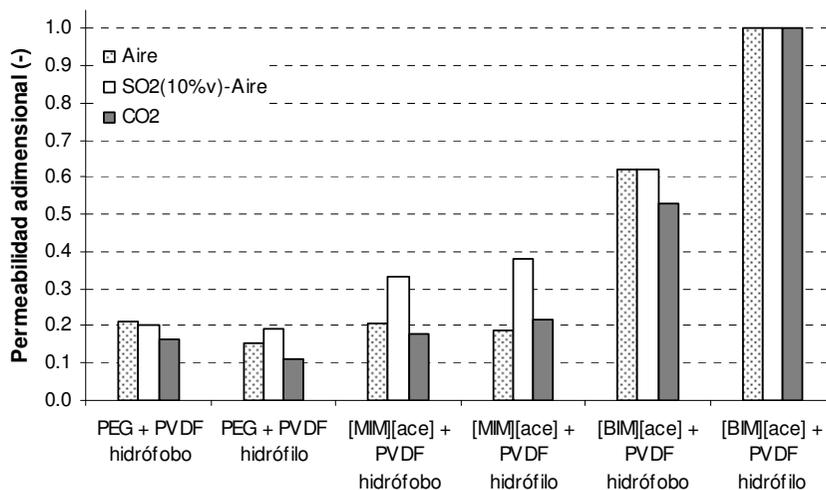


Figura 2.17. Permeabilidad adimensional (permeabilidad máxima del aire = $6.29 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; permeabilidad máxima de 10vol.%SO₂/air = $33.6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; permeabilidad máxima de CO₂ = $204.1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Las selectividades de las membranas hacia los gases estudiados se muestran en la Figura 2.18. La mayor selectividad se alcanza con la membrana de PVDF hidrófila formada por el líquido iónico acetato de 1-metilimidazolio. La membrana de PVDF hidrófilo constituida por acetato de 1-butilimidazolio presenta la combinación permeabilidad-selectividad más prometedora de los sistemas estudiados.

Las permeabilidades de dióxido de azufre y dióxido de carbono de varias SILMs de la literatura se muestran en la Tabla 2.16. Se puede observar que mediante el líquido iónico acetato de 1-butilimidazolio se consigue mayor permeabilidad hacia el dióxido de carbono y el mismo comportamiento sería esperado para dióxido de azufre puro. Por tanto, se demuestra la aplicabilidad de los líquidos iónicos para la recuperación del dióxido de azufre y en su caso, del dióxido de carbono.

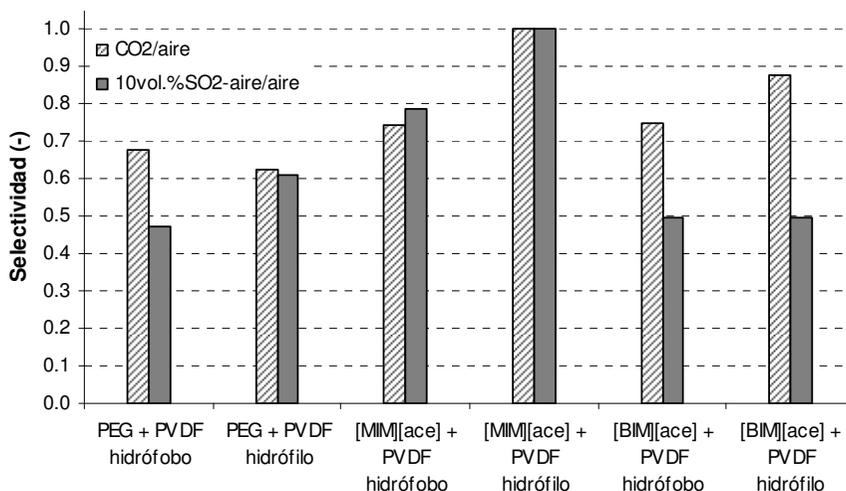


Figura 2.18. Selectividad adimensional (selectividad máxima $S_{CO_2/air} = 37.0$; selectividad máxima $S_{10vol.\%SO_2-air/air} = 10.8$).

Tabla 2.16. Permeabilidad de SO₂ y CO₂ a través de varias SILMs.

SILM				
Gas	Material de la membrana	Líquido iónico	Permeabilidad x10 ¹¹ (m ² ·s ⁻¹)	Ref.
SO ₂	Polietersulfona	[emim][BF ₄]	776.1 ± 19.1	(1)
		[bmim][BF ₄]	669.8 ± 21.6	(1)
		[bmim][PF ₆]	431.6 ± 9.7	(1)
		[hmim][BF ₄]	604.2 ± 12.5	(1)
		[bmim][Tf ₂ N]	710.5 ± 9.3	(1)
CO ₂	Polietersulfona	[emim][BF ₄]	39.84 ± 1.25	(1)
		[bmim][BF ₄]	38.18 ± 1.00	(1)
		[bmim][PF ₆]	29.88 ± 1.25	(1)
		[hmim][BF ₄]	43.16 ± 0.91	(1)
		[bmim][Tf ₂ N]	81.34 ± 1.91	(1)
		[emim][Tf ₂ N] ^a	79.68 -	(2)
		[emim][Tf ₂ N] ^b	87.15 -	(2)
		[emim][CF ₃ SO ₃]	76.36 ± 2.49	(2)
		[emim][dca]	50.63 ± 1.66	(2)
		[thtdp][Cl]	29.05 ± 1.66	(2)
	Polisulfona	[hmim][Tf ₂ N]	71.38 -	(3)

(1) Jiang et al, 2007; (2) Scovazzo et al, 2004; (3) Ilconich et al, 2007

^a 10% humedad^b 85% humedad*Estimación de ecotoxicidad acuática de líquidos iónicos (EC₅₀)*

Los líquidos iónicos presentan, entre sus grandes ventajas, una presión de vapor suficientemente pequeña para asumir que no generarán emisiones a la atmósfera (Earle et al, 2006; Meindersma et al, 2007). Sin embargo, muchos líquidos iónicos son solubles en agua (Wong et al, 2002; Ropel, 2004; Ropel et al, 2005; Domanska et al, 2008; Freire et al, 2008; Freire et al, 2009) y su posible impacto en el medio ambiente acuático debe ser evaluado.

Debido al elevado número de líquidos iónicos existentes y el coste de tiempo y de material que supone realizar la medida experimental de la ecotoxicidad acuática, es de interés el desarrollo de

procedimientos de estimación de propiedades, tales como las relaciones cuantitativas estructura-actividad (QSARs, *quantitative structure-activity relationships*). Los QSARs son modelos que permiten predecir propiedades físico-químicas y toxicológicas de moléculas a partir de su estructura molecular o de propiedades de compuestos similares cuyas actividades hayan sido evaluadas.

En este trabajo se desarrolla un modelo QSAR para líquidos iónicos basado en un modelo de contribución de grupos evaluado mediante regresión lineal múltiple que permite estimar la ecotoxicidad (EC_{50} *Vibrio fischeri*) de líquidos iónicos.

La regresión lineal múltiple es uno de los métodos estadísticos más comunes y sencillo en el modelado de QSARs y permite ajustar fácilmente los resultados experimentales al modelo. Asume que existe una relación lineal entre los descriptores moleculares (variables que describen la estructura molecular) de un compuesto y la propiedad de estudio. Los descriptores moleculares deberían ser matemáticamente independientes entre sí y el número de compuestos en el grupo de datos de entrenamiento del modelo debería exceder el número de descriptores moleculares al menos por un factor de 5 (Ekins, 2007), lo cual se cumple en el modelo desarrollado.

Debido al número de datos experimentales disponibles, todos los datos han sido considerados en el grupo de datos de ajuste de parámetros. En una primera etapa se desarrolló un modelo basado en 43 datos, obteniéndose un buen ajuste para evaluar la influencia de los cationes, aniones y sustituciones del líquido iónico en su ecotoxicidad acuática, publicado en la revista *Ecotoxicology and Environmental Safety* (Luis et al, 2007). A continuación se detalla un modelo ampliado, con 96 datos que incluyen 9 tipos de cationes y 17 tipos de aniones, permitiendo incluir más líquidos iónicos en las conclusiones del estudio, enviado recientemente para su

publicación (Luis et al, Journal of Molecular Liquids, submitted paper).

Los datos de ecotoxicidad acuática (Log EC_{50}) empleados para ajustar el modelo han sido obtenidos experimentalmente y de referencias bibliográficas (Ranke et al, 2004; Docherty y Kulpa Jr., 2005; García et al, 2005; Couling et al, 2006; Matzke et al, 2007; Stolte et al, 2007; Romero et al, 2008).

La medida experimental de ecotoxicidad ha sido realizada en 26 líquidos iónicos mediante el ensayo estándar de inhibición bioluminiscente de 15 minutos de exposición según la norma UNE EN ISO 11348-3 (Norma española, 1999). El test de toxicidad se realiza en un analizador Microtox Modelo 500 que mide la inhibición de luz ante la presencia de un tóxico emitida por la bacteria marina *Vibrio fischeri*, más comúnmente conocida como *Photobacterium phosphoreum*. Los líquidos iónicos: cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio ($[C_2MIM][Cl]$), cloruro de 1-hexil-1-metilpirrolidinio ($[C_6MPyrr][Cl]$), cloruro de 1-hexil-2,3-dimetilimidazolio ($[C_6MMIM][Cl]$) y cloruro de 3-metil-N-hexilpiridinio ($[C_6MPy][Cl]$) fueron obtenidos de Merck (Darmstadt, Alemania), con grado de síntesis (contenido de haluros < 1000 ppm; contenido de agua < 10000 ppm). Los líquidos iónicos: cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio ($[C_6MIM][Cl]$), etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio ($[EMIM][EtSO_4]$), trifluoroacetato de 1,1,3,3-tetrametilguanidina y acetato de 1,1,3,3-tetrametilguanidina fueron proporcionados por la Universidad de Vigo (España) y el resto de los líquidos iónicos, basados en los cationes 1-metilimidazolio, imidazolio, 1-butimidazolio, 1,1,3,3-tetrametilguanidina y melamina (2,4,6-triamino-1,3,5-triazina); y los aniones: trifluoroacetato, triflato (trifluorometanosulfonato), formato, acetato y caprilato, fueron sintetizados en este trabajo tal y como se indicó anteriormente.

Disoluciones de los líquidos iónicos con una concentración de 0.1M fueron preparadas inicialmente y mediante diluciones en agua ultrapura (resistividad > 18 MΩ·cm a 25°C), se obtuvieron concentraciones entre 45 mM y 0.17 μM con objeto de obtener el valor de EC_{50} , es decir, la concentración del compuesto que produce la inhibición del 50% de la bioluminiscencia (concentración que reduce a la mitad la luminosidad emitida por las bacterias luminiscentes). Para el compuesto [C₂MIM][Cl] se partió de una concentración mayor (360 mM) por su carácter menos tóxico y el [C₄IM][Cap] requirió etanol en vez de agua para realizar las disoluciones debido a su baja solubilidad en agua. Las curvas dosis-respuesta de algunos líquidos iónicos se muestran en la Figura 2.19. Los valores de Log EC_{50} fueron 1.94, 2.99, 1.44, 4.55 y 1.74 para [C₆MIM][Cl], [C₆MPYRR][Cl], [C₆MPY][Cl], [C₂MIM][Cl] y [C₆MMIM][Cl], respectivamente.

La Figura 2.20 muestra los cationes y aniones que conforman los líquidos iónicos estudiados y la Tabla 2.17 muestra los valores de la base de datos completa.

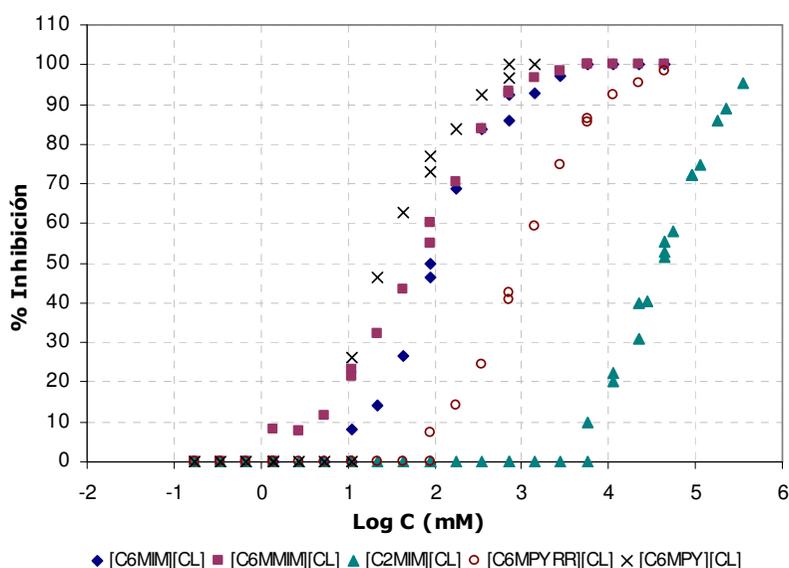


Figura 2.19. Curvas dosis-respuesta de cinco líquidos iónicos.

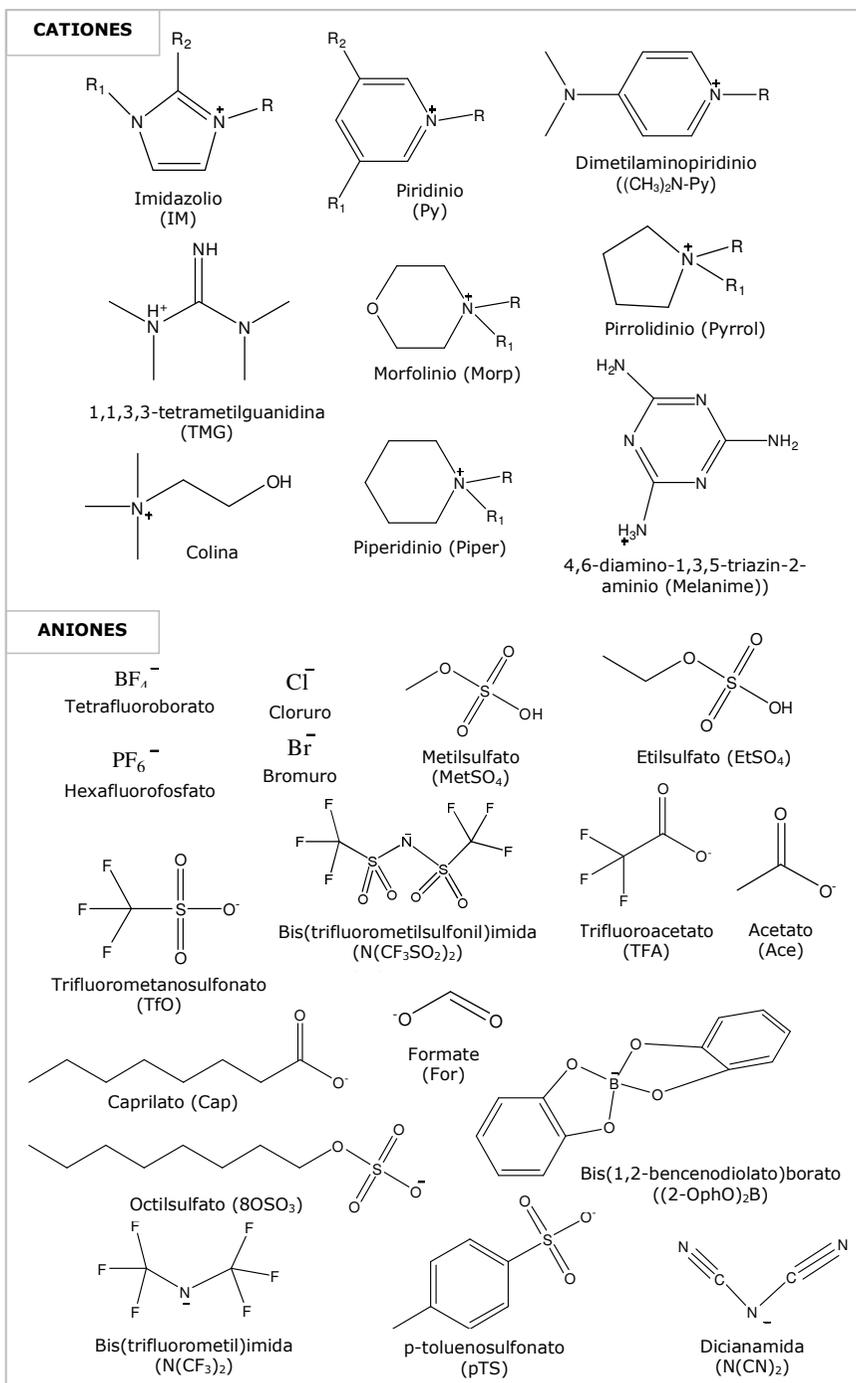


Figura 2.20. Líquidos iónicos estudiados en el modelo QSAR. R es la cadena larga hidrocarbonada y R₁ y R₂ son las cadenas cortas (grupo metil o etil).

Tabla 2.17. Ecotoxicidad de líquidos iónicos en $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\text{Log } EC_{50}$), ecotoxicidad adimensional (Y^*) y descriptores del modelo QSAR.

No.	Compound	Log EC_{50} ($\mu\text{mol/L}$)	Y^*	A_1	A_2	A_3	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	S_1	S_2	S_3
1	[IM][TFA]	4.07	0.18	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	[IM][Ace]	3.61	0.27	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	[IM][TfO]	3.81	0.23	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	[IM][Cap]	2.29	0.52	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	[C ₁ IM][TFA]	3.57	0.27	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.06	0	0
6	[C ₁ IM][Ace]	4.07	0.18	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.06	0	0
7	[C ₁ IM][TfO]	4.35	0.12	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.06	0	0
8	[C ₁ IM][Cap]	2.13	0.55	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.06	0	0
9	[C ₁ IM][For]	2.83	0.42	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.06	0	0
10	[MIM]	4.17	0.16	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0.5
11	[C ₁ MIM][MetSO ₄]	4.76	0.05	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.06	0.5	0.5
12	[C ₂ MIM][EtSO ₄]	4.02	0.19	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.11	0.5	0.5
13	[C ₂ MIM][(2-OPhO) ₂ B]	3.00	0.38	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.11	0.5	0.5
14	[C ₂ MIM][Cl]	4.55	0.09	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.11	0.5	0.5
15	[C ₂ MIM][Cl]	4.33	0.13	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.11	0.5	0.5
16	[C ₃ MIM][BF ₄]	3.94	0.20	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.17	0.5	0.5
17	[C ₄ IM][TFA]	3.28	0.33	0	0	1	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0.22	0	0
18	[C ₄ IM][Ace]	3.32	0.32	0	0	1	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0.22	0	0
19	[C ₄ IM][TfO]	2.77	0.43	0	0	1	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0.22	0	0
20	[C ₄ IM][Cap]	2.00	0.57	0	1	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0.22	0	0

Tabla 2.17. (continuación)

No.	Compound	Log EC ₅₀ (μmol/L)	Y*	A ₁	A ₂	A ₃	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	S ₁	S ₂	S ₃
21	[C ₄ IM][For]	3.19	0.35	0	0	1	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0.22	0	0
22	[C ₄ MIM][PF ₆]	3.07	0.37	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.22	0.5	0.5
23	[C ₄ MIM][BF ₄]	3.55	0.28	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.22	0.5	0.5
24	[C ₄ MIM][BF ₄]	3.10	0.36	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.22	0.5	0.5
25	[C ₄ MIM][BF ₄]	3.54	0.28	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.22	0.5	0.5
26	[C ₄ MIM][Br]	3.07	0.37	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.22	0.5	0.5
27	[C ₄ MIM][Br]	4.01	0.19	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.22	0.5	0.5
28	[C ₄ MIM][Br]	3.27	0.33	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.22	0.5	0.5
29	[C ₄ MIM][Cl]	3.71	0.25	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.22	0.5	0.5
30	[C ₄ MIM][Cl]	3.39	0.31	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.22	0.5	0.5
31	[C ₄ MIM][Cl]	3.40	0.31	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.22	0.5	0.5
32	[C ₄ MIM][Cl]	3.47	0.29	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.22	0.5	0.5
33	[C ₄ MIM][Cl]	3.34	0.32	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.22	0.5	0.5
34	[C ₄ MIM][N(CN ₂) ₂]	3.67	0.25	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.22	0.5	0.5
35	[C ₄ MIM][8OSO ₃]	1.85	0.60	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.22	0.5	0.5
36	[C ₄ MIM][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	3.39	0.31	0	0	1	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0.22	0.5	0.5
37	[C ₄ MIM][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	2.48	0.48	0	0	1	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0.22	0.5	0.5
38	[C ₄ MIM][N(CF ₃) ₂]	3.48	0.29	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.22	0.5	0.5
39	[C ₄ MIM][pTS]	3.52	0.28	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.22	0.5	0.5
40	[C ₄ EIM][BF ₄]	2.80	0.42	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.22	1	0.5
41	[C ₅ MIM][BF ₄]	3.14	0.36	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.28	0.5	0.5
42	[C ₆ MIM][Br]	1.42	0.68	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.33	0.5	0.5

Tabla 2.17. (continuación)

No.	Compound	Log EC ₅₀ (μmol/L)	Y*	A ₁	A ₂	A ₃	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	S ₁	S ₂	S ₃
43	[C ₆ MIM][Cl]	1.94	0.58	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.33	0.5	0.5
44	[C ₆ MIM][Cl]	2.18	0.54	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.33	0.5	0.5
45	[C ₆ MIM][Cl]	2.91	0.40	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.33	0.5	0.5
46	[C ₆ MIM][Cl]	2.32	0.51	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.33	0.5	0.5
47	[C ₆ MMIM][Cl]	1.74	0.62	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.33	0.5	1
48	[C ₆ MIM][PF ₆]	2.17	0.54	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.33	0.5	0.5
49	[C ₆ MIM][PF ₆]	2.11	0.55	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.33	0.5	0.5
50	[C ₆ MIM][BF ₄]	3.18	0.35	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.33	0.5	0.5
51	[C ₆ EIM][BF ₄]	2.15	0.54	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.33	1	0.5
52	[C ₇ MIM][BF ₄]	2.44	0.49	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.39	0.5	0.5
53	[C ₈ MIM][Br]	0.63	0.84	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.44	0.5	0.5
54	[C ₈ MIM][Cl]	1.19	0.73	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.44	0.5	0.5
55	[C ₈ MIM][Cl]	0.94	0.78	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.44	0.5	0.5
56	[C ₈ MIM][Cl]	1.01	0.76	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.44	0.5	0.5
57	[C ₈ MIM][PF ₆]	0.95	0.77	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.44	0.5	0.5
58	[C ₈ MIM][PF ₆]	0.70	0.82	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.44	0.5	0.5
59	[C ₈ MIM][BF ₄]	1.41	0.69	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.44	0.5	0.5
60	[C ₉ MIM][BF ₄]	0.72	0.82	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.50	0.5	0.5
61	[C ₁₀ MIM][Cl]	0.50	0.86	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.56	0.5	0.5
62	[C ₁₀ MIM][Cl]	-0.23	1.00	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.56	0.5	0.5
63	[C ₁₀ MIM][BF ₄]	-0.18	0.99	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.56	0.5	0.5
64	[C ₁₄ MIM][Cl]	-0.15	0.98	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0.78	0.5	0.5

Tabla 2.17. (continuación)

No.	Compound	Log EC ₅₀ (μmol/L)	Y*	A ₁	A ₂	A ₃	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	S ₁	S ₂	S ₃
65	[C ₁₆ MIM][Cl]	0.23	0.91	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0.89	0.5	0.5
66	[C ₁₈ MIM][Cl]	1.45	0.68	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0.5	0.5
67	[MPy]	3.07	0.37	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0.5	0.5
68	[C ₄ Py][Br]	3.40	0.31	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0.22	0	0
69	[C ₄ MPy][Br]	2.75	0.43	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0.22	0.5	0.5
70	[C ₄ MMPy][Br]	2.69	0.44	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0.22	0.5	1
71	[C ₄ Py][Cl]	3.41	0.30	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0.22	0	0
72	[C ₄ Py][Cl]	3.18	0.35	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0.22	0	0
73	[C ₄ Py][N(CN ₂) ₂]	3.31	0.32	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0.22	0	0
74	[C ₄ MPy][N(CN ₂) ₂]	2.66	0.45	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0.22	0.5	0.5
75	[C ₄ MMPy][N(CN ₂) ₂]	2.38	0.50	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0.22	0.5	1
76	[C ₆ MPy][Br]	2.06	0.56	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0.33	0.5	0.5
77	[C ₆ MPy][Cl]	1.44	0.68	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0.33	0.5	0.5
78	[C ₈ MPy][Br]	0.79	0.80	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0.44	0.5	0.5
79	[C ₄ PyRR][Cl]	4.30	0.13	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0.22	0	0
80	[C ₄ Pyrrrol][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	2.54	0.47	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0.22	0	0
81	[C ₆ MPyrrrol][Cl]	2.99	0.38	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0.33	0.5	0.5
82	[C ₄ MMorp][Br]	4.30	0.13	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0.22	0.5	0.5
83	[C ₄ MMorp][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	2.49	0.48	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0.22	0.5	0.5
84	[C ₄ MPiper][Br]	4.27	0.14	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0.22	0.5	0.5
85	[C ₄ MPiper][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	2.56	0.47	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0.22	0.5	0.5
86	[C ₄ (CH ₃) ₂ N-Py][Cl]	2.52	0.47	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0.22	0	0

Tabla 2.17. (continuación)

No.	Compound	Log EC ₅₀ (μmol/L)	Y*	A ₁	A ₂	A ₃	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	S ₁	S ₂	S ₃
87	[C ₄ (CH ₃) ₂ N-Py] [N(CF ₃ SO ₂) ₂]	1.85	0.60	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0.22	0	0
88	[Colina][Cl]	5.00	0.00	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
89	[Colina][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	4.15	0.16	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
90	[TMG][TFA]	0.47	0.87	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0
91	[TMG][Ace]	3.17	0.35	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
92	[TMG][TfO]	3.52	0.28	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
93	[TMG][Cap]	2.29	0.52	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
94	[Melanime][TFA]	2.24	0.53	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
95	[Melanime][Ace]	2.39	0.50	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
96	[Melanime][TfO]	2.45	0.49	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0

Referencias: 1 a 9, 14, 17 a 21, 43, 47, 77, 81, 90 a 96 medidos experimentalmente; 10, 53 de Docherty y Kulpa Jr. (2005); 11, 12, 30, 44, 49, 55, 58 de Romero et al. (2008); 13, 25, 31, 35, 37, 38 de Matzke et al. (2007); 15, 32, 45, 56, 62, 64 a 66, 72, 79, 80, 82 a 87 de Stolte et al. (2007); 16, 23, 26, 39 a 41, 50 a 52, 59 a 61, 63 de Ranke et al. (2004); 22, 24, 28, 33, 46, 48, 54, 57 de García et al. (2005); 27, 29, 34, 36, 42, 67 a 71, 73 a 76, 78, 88, 89 de Couling et al. (2006).

Los datos de ecotoxicidad han sido expresados en una base molar para ser comparados estructuralmente. Asimismo, los datos han sido transformados en escala logarítmica y se ha definido la ecotoxicidad adimensional, Y^* , que varía entre 0 y 1 para eliminar la influencia de los valores absolutos en el modelo (Ekins, 2007):

$$Y^* = \frac{\text{Log } EC_{50,\text{max}} - \text{Log } EC_{50}}{\text{Log } EC_{50,\text{max}} - \text{Log } EC_{50,\text{min}}} \quad (2.49)$$

$\text{Log } EC_{50,\text{min}}$ y $\text{Log } EC_{50,\text{max}}$ corresponden al mínimo y máximo valor de $\text{Log } EC_{50}$ en la base de datos, mostrando el amplio rango de aplicación del modelo: -0.23 y 5.00, respectivamente.

Dado que el modelo QSAR propuesto se basa en un método de contribución de grupos, las propiedades de la molécula pueden ser asumidas como la suma de las contribuciones de sus átomos y/o fragmentos. En este trabajo, la estructura de los líquidos iónicos es dividida en tres grupos de descriptores: Aniones (A), Cationes (C) y Sustituciones (S). De este modo, la ecotoxicidad adimensional puede ser estimada como la suma de las contribuciones de cada grupo:

$$Y^* = \sum_i a_i \cdot A_i + \sum_j c_j \cdot C_j + \sum_k s_k \cdot S_k \quad (2.50)$$

A_i y C_j están determinados en una forma booleana (0/1), de forma que el descriptor toma un valor igual a 1 si el grupo está presente en la molécula y 0 si no lo está. Sin embargo, S_k toma un valor relacionado con el número de átomos de carbono presentes en las cadenas R. La Tabla 2.17 muestra los valores asignados a estos descriptores para cada líquido iónico y la Tabla 2.18 aclara el significado de los descriptores considerados. Algunos descriptores, tales como C_5 y C_{8r} , han sido incluidos para tener en cuenta el comportamiento específico de algunas combinaciones entre anión y catión. Asimismo, descriptores con una contribución similar han sido

agrupados, como es el caso del grupo de aniones en A_1 y A_3 , y el grupo de cationes en C_6 y C_7 .

Respecto a a_i , c_j y s_k , son los coeficientes de regresión del modelo, los cuales indican las contribuciones de cada grupo a la ecotoxicidad, y el sumatorio considera todos los grupos. Los subíndices indican los aniones (i), cationes (j) y sustituciones (k). El signo de los coeficientes a_i , c_j y s_k muestra si los descriptores moleculares contribuyen positiva o negativamente a la ecotoxicidad, y su magnitud indica la importancia relativa de cada descriptor a la ecotoxicidad, según los modelos de regresión lineal múltiple (Ekins, 2007).

Tabla 2.18. Descriptores considerados en el modelo QSAR.

Grupo	Descriptor molecular	Significado
Anión (A)	A_1	Aniones: Cl^- , BF_4^- , $N(CN)_2^-$, $MetSO_4^-$, $EtSO_4^-$, Br^- , PF_6^- , pTs^- , $N(CF_3)_2^-$. Valor=1 si existe y 0 si no existe.
	A_2	Anión caprilato. Valor=1 si existe y 0 si no existe.
	A_3	Aniones: Ace^- , For^- , TfO^- , $8OSO_3^-$, $(2-OPhO)_2B^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$, TFA^- . Valor=1 si existe y 0 si no existe.
Cación (C)	C_1	Cación imidazolio con $C < 14$ en la cadena R. Valor=1 si existe y 0 si no existe.
	C_2	Cación imidazolio con $C = 14$ en la cadena R. Valor=1 si existe y 0 si no existe.
	C_3	Cación imidazolio con $C = 16$ en la cadena R. Valor=1 si existe y 0 si no existe.
	C_4	Cación imidazolio con $C = 18$ en la cadena R. Valor=1 si existe y 0 si no existe.
	C_5	Contribución específica de imidazolio con $N(CF_3SO_2)_2^-$ y contribución específica de butilimidazolio con TFA^- , Ace^- , TfO^- , Cap^- y For^- . Valor=1 si existe y 0 si no existe.
	C_6	Cationes piridinio, (dimetilamino)piridinio, TMG y Colina. Valor=1 si existe y 0 si no existe.
	C_7	Cationes pirrolidinio, morfolinio y piperidinio. Valor=1 si existe y 0 si no existe.
	C_8	Contribución específica de TMG con TFA^- . Valor=1 si existe y 0 si no existe.
	C_9	Cación melamine. Valor=1 si existe y 0 si no existe.
Sustitución (S)	S_1	Número de carbonos en la cadena larga ($S_1 = C/C_{max}$; $C =$ número de carbonos en la cadena R; $C_{max} = 18$).
	S_2	Número de carbonos en la cadena corta R_1 ($S_2 = C_1/C_{1max}$; $C_1 =$ número de carbonos en R_1 ; $C_{1max} = 2$).
	S_3	Número de cadenas cortas ($S_3 = n/n_{max}$; $n =$ número de cadenas cortas; $n_{max} = 2$).

El ajuste matemático de la Ecuación (2.50) a los datos de ecotoxicidad de los líquidos iónicos considerados ha sido realizado mediante el software Polymath 5.0. Las contribuciones (a_i , c_j y s_k) de cada grupo se muestran en la Tabla 2.19. La información estadística y la distribución de los residuales se muestran en las Tablas 2.20 y 2.21, respectivamente. Los residuales han sido calculados como la diferencia (valor absoluto) entre los valores experimentales de ecotoxicidad adimensional y los estimados mediante el modelo QSAR. La Figura 2.21 muestra la comparación entre los datos de ecotoxicidad adimensional experimentales y los datos estimados con el modelo QSAR. Del examen de los residuales y análisis visual de la Figura 2.21 se deduce que no existen *outliers* y el 89% de los datos muestra residuales menores de 0.10.

Tabla 2.19. Contribuciones de cada grupo a la ecotoxicidad adimensional.

Contribución de los descriptores	Valor	95% confianza
a_1	-0.303	0.104
a_2	0.283	0.126
a_3	0.006*	0.108
c_1	0.161	0.108
c_2	-0.210	0.181
c_3	-0.482	0.187
c_4	-0.915	0.194
c_5	-0.229	0.063
c_6	0.259	0.102
c_7	0.011*	0.119
c_8	0.605	0.140
c_9	0.500	0.132
s_1	1.843	0.140
s_2	0.032*	0.138
s_3	0.078*	0.124

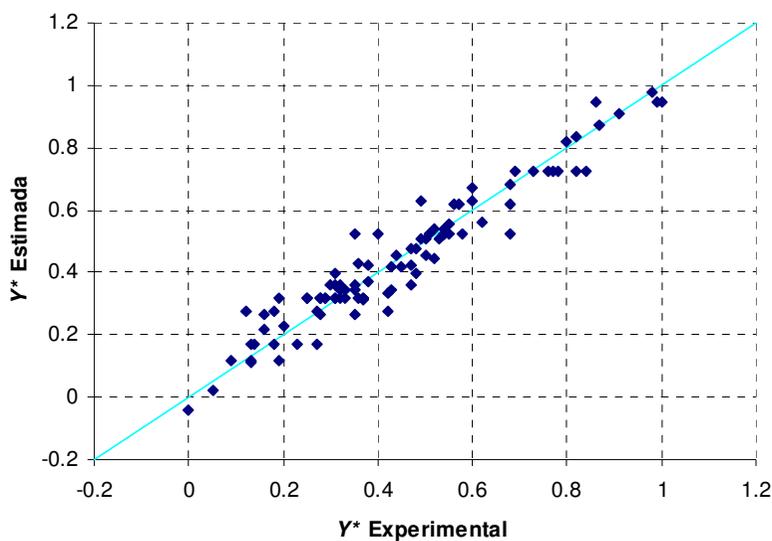
* Estadísticamente con baja confianza. Más datos son necesarios.

Tabla 2.20. Análisis de regresión.

Número de datos	96 (> 5x15)
Número de descriptores	15
r^2	0.924
r^2_{adj}	0.911
r_{msd}	0.0064
Varianza	0.0046

Tabla 2.21. Distribución de residuales.

Rango	Modelo QSAR	% datos
< 0.10	85	89
[0.10 – 0.15]	8	8
> 0.15	3	3
< 0.20	Todos (96)	100

**Figura 2.21.** Gráfico de paridad.

Del modelo QSAR desarrollado se puede determinar la influencia que cada grupo estructural tiene en la ecotoxicidad de los líquidos iónicos. Según estudios previos de literatura (Ranke et al, 2004; Docherty y Kulpa Jr, 2005), numerosos líquidos iónicos con el mismo catión y diferente anión prácticamente no presentan diferencias en toxicidad. Este mismo resultado es obtenido para los aniones que se agrupan en el descriptor A_1 ya que presentan la misma contribución a disminuir (signo negativo) la ecotoxicidad. Sin embargo, cuando el anión caprilato está presente en la molécula, se observa una mayor ecotoxicidad debido a que presenta una contribución positiva de 0.28. En relación a los aniones agrupados en A_3 , se requiere más información para poder extraer conclusiones.

En cuanto a los cationes, se puede observar en las Tablas 2.18 y 2.19 que los cationes piridinio, (dimetilamino)piridinio, 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG) y colina contribuyen de forma similar a la ecotoxicidad del líquido iónico. Estos cationes, agrupados en el descriptor C_6 , originan mayor ecotoxicidad (26%) que el catión imidazolio (16%) pero menor que la del catión melamina (50%), que es el catión más tóxico dentro de los estudiados. El resto de cationes agrupados en el descriptor C_7 requieren más datos para obtener información concluyente sobre su contribución a la ecotoxicidad.

De los resultados también puede obtenerse la influencia de las cadenas hidrocarbonadas unidas al catión, siendo la más concluyente la originada por la cadena larga (R), de forma que cuanto mayor es la longitud de la cadena, mayor es la toxicidad esperada del líquido iónico. Este resultado está de acuerdo con trabajos de literatura (Docherty y Kulpa Jr., 2005; Couling et al, 2006; Matzke et al, 2007; Romero et al, 2008) y muestra la fuerte

relación existente entre la ecotoxicidad y el carácter hidrófobo de los líquidos iónicos.

Sin embargo, es necesario destacar que cuando la longitud de la cadena larga supera los 14 átomos de carbono, la ecotoxicidad del líquido iónico no aumenta, sino que tiende a disminuir (Stolte et al, 2007). Esto puede verse cuantitativamente a través de los descriptores C_2 , C_3 y C_4 , indicando que una disminución en la toxicidad de un 21, 48 y 91% es esperada cuando la cadena larga tiene 14, 16 y 18 átomos de carbono, respectivamente.

Algunas contribuciones específicas también han sido observadas para determinadas combinaciones catión-anión. Cuando el anión $N(CF_3SO_2)$ conforma líquidos iónicos con catión imidazolio o los aniones TFA, acetato, TfO, caprilato o formato se encuentra en líquidos iónicos con catión butilimidazolio (C_6), se produce una disminución específica de la ecotoxicidad del líquido iónico de un 23%, mientras que la combinación del catión TMG con el anión TFA (C_8) tiende a aumentar la ecotoxicidad en un 60%.

La información proporcionada por el modelo desarrollado permite tener en cuenta la variable ecotoxicidad acuática (*Vibrio fischeri*) en el diseño o selección del líquido iónico para una aplicación específica. Sin embargo, la evaluación de otras propiedades de interés medioambiental como el coeficiente de reparto octanol-agua, y la mejora de los modelos mediante más datos experimentales es necesaria para avanzar en la estrategia de predecir el impacto que los líquidos iónicos podrían tener en el medio ambiente acuático.

2.3.2. Intensificación de la absorción no dispersiva.

La selección del líquido iónico a emplear en el sistema de absorción no dispersiva ha sido realizada en base a cuatro requisitos básicos: baja viscosidad, baja toxicidad, afinidad hacia el dióxido de azufre y bajo coste. El líquido iónico etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio ([EMIM][EtSO₄]) ha sido seleccionado al alcanzar un compromiso entre tales requisitos (Gómez et al, 2006; Arce et al, 2007).

El equipo experimental y el procedimiento de trabajo seguido son los mismos que los descritos en el apartado 2.1. El líquido iónico [EMIM][EtSO₄] ha sido proporcionado por Green Solutions (Vigo, España). Las condiciones de operación se muestran en la Tabla 2.22. La corriente gaseosa fluye por el exterior de las fibras, en contracorriente con el líquido, el cual es introducido por el interior de las fibras. La velocidad del líquido es menor que la seleccionada cuando la N,N-dimetilanilina es el líquido de absorción debido a la mayor pérdida de carga originada a través del contactor de membranas.

Tabla 2.22. Condiciones experimentales en el contactor de membranas.

Presión a la entrada de la línea de gas, bar gauge	0.11
Presión a la entrada de la línea de líquido, bar gauge	0.125
Pérdida de carga (línea de gas), bar	0.02
Pérdida de carga (línea de líquido), bar	0.095
Composición del gas de alimentación, vol. %	
SO ₂	3.3
CO ₂	0 ó 10
Aire	Resto hasta balance
Temperatura, K	289 ± 1
Caudal de gas, L·min ⁻¹	1
Caudal de líquido, L·min ⁻¹	0.1

La concentración de dióxido de azufre en la corriente gaseosa de salida del módulo de membranas es medida en continuo mediante el analizador de gases y la concentración en el líquido es medida mediante iodometría (AWWA, 2000).

En los experimentos previos utilizando N,N-dimetilanilina como líquido de absorción y una corriente gaseosa con 0.15 – 4.8 vol.% de dióxido de azufre y aire, se obtuvo experimentalmente un coeficiente global de transferencia de materia del contactor de $K_{overall} = (1.10 \pm 0.11) \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Cuando se utiliza el [EMIM][EtSO₄] para retener el dióxido de azufre de una corriente gaseosa con un 3.3 vol.% de SO₂ y aire, la densidad de flujo de dióxido de azufre a través de la membrana, considerando la fase gas ($N_{SO_2,g}$) y la fase líquida ($N_{SO_2,l}$), han sido obtenidos a partir de las Ecuaciones (2.1) y (2.2) del apartado 2.1. Los resultados se muestran en la Tabla 2.23, al igual que el coeficiente global de transferencia de materia del contactor, $K_{overall}$, obtenido de la Ecuación (2.3).

Tabla 2.23. Densidad de flujo de dióxido de azufre a través de la membrana utilizando [EMIM][EtSO₄] como líquido de absorción.

Composición del gas de alimentación	$N_{SO_2,g} \times 10^6$ (mol·m ⁻² ·s ⁻¹)	$N_{SO_2,l} \times 10^6$ (mol·m ⁻² ·s ⁻¹)	$K_{overall} \times 10^5$ (m·s ⁻¹)
3.3 vol.% SO ₂ / aire (resto hasta balance)	4.66	4.86	0.338±0.090
3.3 vol.% SO ₂ / 10 vol.% CO ₂ / aire (resto hasta balance)	3.64	3.65	0.253±0.005

La influencia del dióxido de carbono en el proceso de absorción con [EMIM][EtSO₄] ha sido también evaluada introduciendo un 10 vol.% de CO₂ en la corriente gaseosa de entrada al contactor. La densidad de flujo del dióxido de azufre a través de la membrana se muestra también en la Tabla 2.23, dando lugar a un $K_{overall}$ menor que el

valor obtenido en ausencia de CO₂. Se observa por lo tanto una ligera influencia del dióxido de carbono en el proceso de absorción. La afinidad de los líquidos iónicos con catión imidazolio (Chen et al, 2006; Galán Sánchez et al, 2007) hacia el dióxido de carbono y su competición con el dióxido de azufre origina esta disminución de la densidad de flujo de dióxido de azufre a través de la membrana.

La diferencia existente entre $K_{overall}$ cuando se emplea N,N-dimetilanilina y el líquido iónico puede ser evaluada mediante el modelo de resistencias en serie, al igual que se realizó en el apartado 2.2. Debido a la ausencia de datos de la constante de Henry para el sistema SO₂-[EMIM][EtSO₄] en la literatura, se ha tomado como referencia el valor obtenido experimentalmente en el estudio de absorción empleando dióxido de azufre puro (Tabla 2.24). Los cálculos del valor de la constante de Henry son recogidos en el Apéndice B. Los valores de los coeficientes de transferencia de materia y de las resistencias correspondientes, calculados de las Ecuaciones (2.16) y (2.17), se muestran en la Tabla 2.25 y 2.26, respectivamente.

Tabla 2.24. Coeficientes de difusión de SO₂ y constante de Henry.

$D_{SO_2,EMISE} \times 10^9 \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}^a$	0.248
$H_{EMISE} \times 10^3 \text{ }^b$	11.8

^a Coeficiente de difusión de SO₂ en etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio, valor calculado según Apéndice A.

^b Calculado según Apéndice B.

Tabla 2.25. Coeficientes individuales de transferencia de materia en la fase gas y líquida (Ecuaciones (2.19) y (2.21)) y coeficientes de transferencia de materia de la membrana con poros llenos de gas y líquido (Ecuación (2.18)).

$k_g \times 10^5$ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	$k_l \times 10^5$ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	$k_{mg} \times 10^5$ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	$k_{ml} \times 10^9$ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
6.84	0.0551	8.16	1.82

Tabla 2.26. Resistencias a la transferencia de materia y relación de mojado de poros (Ecuaciones (2.16) y (2.17)).

Componentes del gas de alimentación	$R_{overall}$ $\times 10^{-4}$ ($\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$)	R_g $\times 10^{-4}$ ($\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$)	R_l $\times 10^{-4}$ ($\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$)	R_{mg} $\times 10^{-4}$ ($\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$)	R_{ml} $\times 10^{-4}$ ($\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$)	$R_{overall,g}$ $\times 10^{-4}$ ($\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$)	$R_{overall,l}$ $\times 10^{-4}$ ($\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$)	η $\times 10^2$
Aire / SO ₂	29.6	1.46	2.85	1.41	747	5.73	751	3.2
Aire / SO ₂ / CO ₂	39.6	1.46	2.85	1.41	747	5.73	751	4.5

La resistencia que ejerce la fase gas y líquida es despreciable frente a la resistencia total observada de forma que, al igual que ocurre con N,N-dimetilanilina, la membrana origina la principal resistencia a la transferencia de materia.

La resistencia a la transferencia de materia obtenida experimentalmente es mayor que la obtenida de la teoría si los poros están llenos de gas ($R_{overall,g}$) pero menor que cuando los poros están llenos de líquido ($R_{overall,l}$), se puede considerar un fenómeno de mojado parcial de la membrana, acorde con la Ecuación (2.22) descrita en el apartado 2.2. Según este fenómeno, la fracción de mojado, η , expresada como el espesor de la membrana mojado por líquido entre el espesor total, toma un valor alrededor de un 4%. A pesar de que el [EMIM][EtSO₄] presenta un carácter hidrófilo, al igual que la membrana cerámica, el mojado de

las fibras es menor que el producido cuando se emplea N,N-dimetilanilina como líquido de absorción. Esta menor fracción de mojado, pero que contribuye con una mayor resistencia, puede ser explicada por la diferencia de viscosidad existente entre ambos disolventes. El líquido iónico presenta una viscosidad de $97.6 \cdot 10^{-3}$ Pa·s (Gómez et al, 2006; Ranke et al, 2007), unas 80 veces mayor que la viscosidad de la N,N-dimetilanilina ($1.20 \cdot 10^{-3}$ Pa·s), lo cual dificultaría el mojado de la membrana (Schonhorn, 1967).

Dado que la principal resistencia se encuentra en la membrana cerámica, mediante el cálculo de la difusividad efectiva,

$$D_{eff} = k_m \cdot \delta = \left(K_{overall} \cdot \frac{d_o}{d_{lm}} \right) \cdot \delta, \text{ también se puede observar un}$$

orden de magnitud típico de gases que difunden a través de sólidos con líquido ocluido en los poros ($10^{-8} - 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) (Perry y Green, 1997). La Tabla 2.27 muestra los valores obtenidos.

Tabla 2.27. Difusividad efectiva.

Gas feed components	$D_{eff} \times 10^9$ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$)
Air / SO ₂	1.95±0.52
Air / SO ₂ / CO ₂	1.46±0.03

El modelo de transferencia de materia basado en la ecuación de conservación del componente que se transporta, desarrollado en el apartado 2.2, permite evaluar el efecto de las condiciones de operación en la eficiencia del proceso. En la Tabla 2.28 se muestran las condiciones de operación experimentales, expresadas en términos de número de Graetz exterior (fase gas) e interior (fase líquida), así como el número de Sherwood obtenido del modelo desarrollado y el coeficiente de transferencia de materia de la membrana, k_m , según la Ecuación (2.32b).

Tabla 2.28. Condiciones de operación (Gz_{ext} , Gz_{int}), número de Sherwood de membrana y coeficiente de transferencia de materia en la membrana.

Componentes en el gas de alimentación	Gz_{ext}	Gz_{int}	Sh_m	k_m
Aire / SO ₂	$1.69 \cdot 10^{-2}$	69.45	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-6}$
Aire / SO ₂ / CO ₂			$1.9 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-6}$

La Figura 2.22 muestra los resultados simulados. Al igual que ocurre empleando N,N-dimetilanilina, se produce una disminución de la eficiencia del proceso cuando se aumenta la velocidad del gas a través del contactor (aumenta Gz_{ext}) ya que se disminuye el tiempo de residencia del gas en el sistema. Sin embargo, la velocidad del líquido a la cual la concentración de dióxido de azufre en la fase líquida está lo suficientemente alejada de la saturación como para no tener influencia en el balance de materia en el contactor de membranas ($Gz_{int} = 100$) es mayor que utilizando N,N-dimetilanilina ($Gz_{int} = 1$).

La capacidad de absorción de dióxido de azufre del líquido determina el grado de saturación para unas condiciones de operación determinadas, de forma que el tipo de líquido iónico empleado presenta una gran influencia en la eficiencia que puede alcanzar el proceso, sin embargo no determina la eficiencia máxima, ya que ésta sólo depende de las condiciones de operación. Por ejemplo, en la Figura 2.23 se observa el efecto que la constante de la ley de Henry, relacionado con el líquido iónico seleccionado, tiene en la eficiencia del proceso para unas condiciones de operación dadas (e.g: $Gz_{ext} = 3 \cdot 10^{-3}$) y considerando el número de Sherwood obtenido en el sistema de estudio.

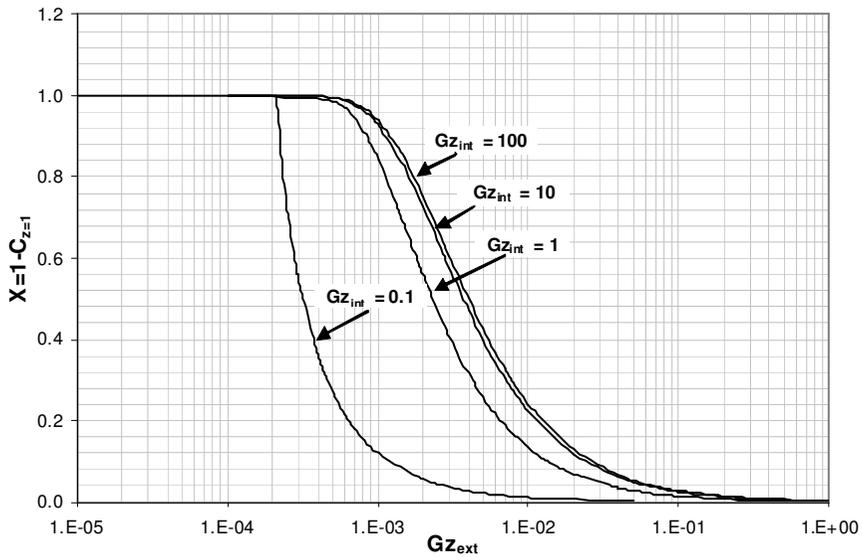


Figura 2.22. Influencia de las condiciones de operación, Gz_{int} y Gz_{ext} , en la eficiencia del proceso ($Sh_m=3 \cdot 10^{-4}$).

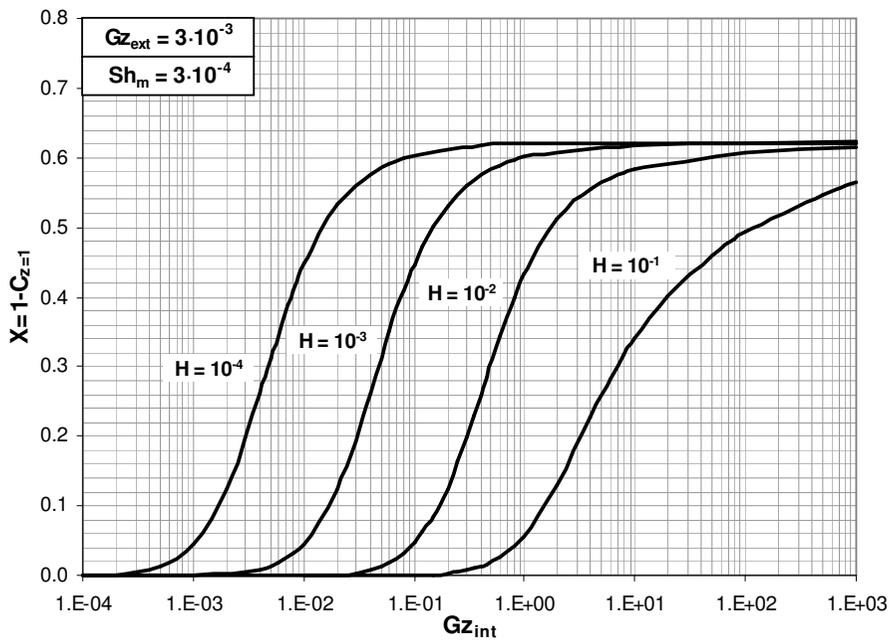


Figura 2.23. Influencia de la constante de Henry en la eficiencia del proceso.

Por tanto, se puede concluir que la afinidad del líquido iónico por el dióxido de azufre no es el factor que limita la eficiencia del proceso máxima alcanzable, pero sí tiene un efecto significativo en la capacidad de tratamiento del gas, ya que el empleo de líquidos iónicos con baja afinidad requeriría un mayor tiempo de residencia del gas en el contactor para conseguir una eficiencia determinada y mayor velocidad de líquido, con la mayor pérdida de carga que esto conlleva.

2.3.3. Conclusiones sobre la intensificación del proceso mediante líquidos iónicos

Del estudio realizado se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Los líquidos iónicos son compuestos de gran interés para procesos más eficientes de absorción de gases, y concretamente de dióxido de azufre dada su alta capacidad de absorción (e.g. 50 wt.% para el cloruro de 1-[2-(2-Metoxietoxi)-etil]-3-metilimidazolio)), presentando una interacción reversible que permite la recuperación del gas.
- Se ha desarrollado un modelo QSAR de estimación de la ecotoxicidad acuática (bacteria *Vibrio fischeri*) de los líquidos iónicos, obteniéndose la contribución que presenta el tipo de catión, tipo de anión y las cadenas hidrocarbonadas en la ecotoxicidad y permitiendo tener en cuenta esta propiedad en el diseño y selección del líquido iónico.
- El líquido iónico etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio ([EMIM][EtSO₄]) se ha estudiado como absorbente de dióxido de azufre debido a su baja viscosidad, afinidad hacia el dióxido de azufre, baja ecotoxicidad y bajo coste, sustituyendo a disolventes convencionales con mayor presión de vapor y evitando de esta forma pérdidas de líquido por volatilización en la corriente gaseosa. De esta forma, se ha intensificado el proceso de absorción no dispersiva basado en el empleo de un contactor de membranas cerámico avanzando hacia un proceso con emisión cero de disolvente. Sin embargo, el líquido iónico presenta cierta afinidad por el dióxido de carbono, lo que se traduce en una disminución de la densidad de flujo de dióxido de azufre a través de la membrana.

- La resistencia que ejerce la fase gas y líquida a la transferencia de materia es despreciable frente a la resistencia que ejerce la membrana cerámica. Sin embargo, ésta es mayor que la resistencia estimada cuando los poros de la membrana contienen gas y menor que aquella cuando los poros contienen líquido, por lo que al igual que ocurre cuando se utiliza N,N-dimetilanilina, un fenómeno de mojado parcial es descrito en este trabajo. La fracción de mojado es menor que la obtenida con N,N-dimetilanilina a pesar de ejercer mayor resistencia, lo cual se justifica por la mayor viscosidad del líquido iónico.
- Del estudio de la influencia de las condiciones de operación y del tipo de líquido empleado en la eficiencia del proceso, se concluye que el tiempo de residencia del gas en el contactor determina la eficiencia alcanzable para el contactor de estudio (Sh_m fijado). Sin embargo, la velocidad del líquido y su afinidad hacia el dióxido de azufre también influyen en el comportamiento del proceso.

2.4. Apéndices del Capítulo 2

Apéndice A

El coeficiente de difusión a través de la membrana porosa se calcula como una combinación de los coeficientes de difusión en el seno del fluido (bulk) y Knudsen (Li y Chen, 2005):

$$\frac{1}{D_{SO_2,g}} = \frac{1}{D_{SO_2,b}} + \frac{1}{D_{Kn}} \quad (A.1)$$

Ambas difusividades pueden tener peso significativo en la determinación de la difusión a través de la membrana según el diámetro de poro:

- Si $d_p < 1 \times 10^{-7}$ m, la difusión Knudsen domina;
- Si $d_p > 1 \times 10^{-5}$ m, la difusión en el seno del fluido domina;
- Si 1×10^{-7} m $< d_p < 1 \times 10^{-5}$ m, ambos tipos de difusión pueden existir.

El coeficiente de difusión de Knudsen puede ser determinado según la siguiente ecuación (Perry y Green, 1997; Feron y Jansen, 2002):

$$D_{Kn} = \frac{1}{3} d_p \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (A.2)$$

Donde d_p es el diámetro de poro (m), R es la constante de los gases ($J \cdot kmol^{-1} \cdot K^{-1}$), T es la temperatura (K) y M es la masa molecular ($kg \cdot kmol^{-1}$). La difusividad se obtiene en $m^2 \cdot s^{-1}$.

El coeficiente de difusión molecular en la fase gas, $D_{SO_2,b}$, puede ser calculado mediante la ecuación de Fuller (Perry y Green, 1997):

$$D_{SO_2,b} = D_{12} = \frac{0.01013 \cdot T^{1.75} \cdot \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^{0.5}}{P \cdot \left[(\sum v_1)^{1/3} + (\sum v_2)^{1/3} \right]^2} \quad (A.3)$$

Las unidades de T y P son K y Pa, respectivamente, con la difusividad resultante en $m^2 \cdot s^{-1}$. M_1 y M_2 son las masas moleculares en $g \cdot mol^{-1}$. $\sum v_i$ es el sumatorio de los volúmenes de difusión atómicos, y para el aire y el dióxido de azufre toma los valores de 20.1 y 41.1, respectivamente.

El coeficiente de difusión de dióxido de azufre en N,N-dimetilanilina se estima mediante la ecuación de Wilke-Chang (Perry y Green, 1997; Bird et al, 2002):

$$D_{A,B} = \frac{7.4 \cdot 10^{-8} \cdot (\phi_B \cdot M_B)^{1/2} \cdot T}{\mu_B \cdot V_A^{0.6}} \quad (\text{A.4})$$

Donde A y B se refieren al dióxido de azufre y el líquido de absorción, respectivamente. ϕ_B es el factor de asociación para el disolvente, considerándose que toma un valor igual a 1; M_B es la masa molecular del disolvente ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$); T es la temperatura (K); μ_B es la viscosidad del disolvente a esta temperatura (cP); V_A es el volumen molar de dióxido de azufre a su temperatura normal de ebullición ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) y toma un valor de 44.8. La difusividad se obtiene en $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

El coeficiente de difusión de dióxido de azufre en el líquido iónico etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio puede ser estimada mediante la correlación desarrollada por Scovazzo y colaboradores para líquidos iónicos basados en el catión imidazolio (Morgan et al, 2005):

$$D_{12} = 2.66 \times 10^{-3} \frac{1}{\mu_2^{0.66 \pm 0.03} \cdot V_1^{1.04 \pm 0.08}} \quad (\text{A.5})$$

Donde 1 y 2 se refieren al soluto y al disolvente, respectivamente. μ_2 es la viscosidad en cP, V_1 es el volumen molar del dióxido de azufre ($44.8 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) y la difusividad (D_{12}) se obtiene en $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

Apéndice B

La constante de la ley de Henry se calcula mediante la ecuación siguiente (Sander, 1999):

$$H = \frac{C_g^*}{C_l^*} = \frac{y^* \cdot \rho_g}{x^* \cdot \rho_l} = \frac{y^*}{x^* \cdot \rho_l} \cdot \frac{P_T}{R \cdot T} \quad (\text{B.1})$$

Donde y^* y x^* son las fracciones molares en la fase gas y líquida en equilibrio, respectivamente; ρ_l es la densidad molar del líquido y P_T es la presión total.

Cuando la N,N-dimetilanilina se utiliza como líquido de absorción, la concentración de dióxido de azufre en el líquido es $140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, implicando una fracción molar igual a $x^*=0.21$, en equilibrio con una corriente de gas compuesta por un 5 vol.% SO_2 ($y^*=0.05$). La densidad molar, ρ_l toma un valor de $8.09 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ y P_T es la presión total en el sistema industrial de absorción (1.13 bar).

Con respecto al líquido iónico ([EMIM][EtSO₄]), dióxido de azufre puro ($y^*=1$) en equilibrio con el líquido da lugar a una concentración de SO_2 en la fase líquida de 34.7 wt.% (Luis et al, 2008a), lo que implica una fracción molar $x^*=0.66$. La densidad molar del líquido iónico es $5.24 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ y la presión total es 1 bar.

Apéndice C

Model CARCASA

// Este programa resuelve los perfiles de concentración en la fase gas y líquida, fluyendo en contracorriente.

// Se han definido 2 dimensiones de r, una para el exterior, r_ext, y otra para el interior, r_int, ya que la variable r se ha adimensionalizado respecto a ro en la parte exterior y respecto a ri en la interior.

// La fase GAS circula por la carcasa, por lo que se resuelve el modelo de Happel adimensional. Se considera 1 sección que empieza en r_ext=ro/ro=1 (nodo 0) y termina en r_ext=re/ro=1.5 (nodo r_ext.EndNode).

// "Section(1).Location" indica el comienzo de la sección (=1 por ser r=ro/ro)

// "Lenght" indica la longitud de la sección, en este caso 0.35, ya que la longitud total es la suma de "Section(1).Location" más "Lenght".

// La fase LÍQUIDA circula por el interior de la fibra.

//Interior de la fibra: r_int=0/ri=0 y Membrana: r_int=ri/ri=1

// Para considerar el flujo en contracorriente, se define una concentración ficticia Cl_, que es la concentración en el líquido si éste fluyera en la misma dirección que el gas. Cl_ a la salida es igual que Cl a la entrada. Cl_ se emplea en aquellas ecuaciones que relacionan la fase gas con la líquida.

// Coordenadas:

```
//      re ----- r_ext=re/ro
//              Gas ----->
//      ro _____ r_ext=ro/ro
//              Membrana
//      ri _____ r_int=ri/ri=1
//              <----- Líquido
//      0 ----- r_int=0/ri=0
//      z=0                z=1 para Cg y Cl_
//      z=1                z=0 para Cl (contracorriente)
```

```

// PARAMETERS:

SPACE as lengthparameter; //espaciado de nodos. El programa numérico utilizará
ese u otro espaciado aproximado según su conveniencia (ver SpacingUsed)

re as lengthparameter; // radio de Happel

r0 as lengthparameter; // radio exterior de la fibra

// DOMINIO DE LA DIMENSION ESPACIAL: Z: LONGITUD DEL REACTOR; r_int:
RADIO INTERIOR; r_ext: RADIO EXTERIOR

Z as Domain (HighestOrderDerivative:1, Length:1, DiscretizationMethod:"cfd4",
Spacingpreference:space);

r_int as LengthDomain (HighestOrderDerivative:2, Length:1,
DiscretizationMethod:"cfd4", Spacingpreference:SPACE);

r_ext as Domain (HighestOrderDerivative:2, Length:0.35,
DiscretizationMethod:"cfd4", NumSections:1, Spacingpreference:0.0175,
Section(1).Location:1.0);

// VARIABLES DISTRIBUIDAS Y CON DERIVADAS PARCIALES

Cg as Distribution2D (XDomain is Z, YDomain is r_ext, HighestOrderXDerivative: 1,
HighestOrderYDerivative: 2) of realvariable; // Concentración de gas

Cl as Distribution2D (XDomain is Z, YDomain is r_int, HighestOrderXDerivative: 1,
HighestOrderYDerivative: 2) of realvariable; // Concentración de líquido; en sentido
opuesto que el gas

Cl_ as Distribution2D (XDomain is Z, YDomain is r_int, HighestOrderXDerivative: 1,
HighestOrderYDerivative: 2) of realvariable; // Concentración de líquido ficticia; en el
mismo sentido que el gas

// DISTRIBUCIÓN AUXILIAR PARA MANEJO CONSERVATIVO DE LA PDE

rdCdr_g as Distribution2D (XDomain is Z, YDomain is r_ext,
HighestOrderXDerivative: 0, HighestOrderYDerivative: 1) of realvariable;

rdCdr_l as Distribution2D (XDomain is Z, YDomain is r_int, HighestOrderXDerivative:
0, HighestOrderYDerivative: 1) of realvariable;

// VARIABLES DISTRIBUIDAS PERO SIN DERIVADAS PARCIALES

Integral ([0:r_int.EndNode]) as Notype;

```

```

// VARIABLES NO DISTRIBUIDAS
CMix as realvariable; // Concentración del líquido MIX (Cl) a la salida del contactor
rore as realvariable; // Cociente ro/re
rero as realvariable; // Cociente re/ro
Dg as realvariable (fixed); // Difusividad en fase gas
DI as realvariable (fixed); // Difusividad en fase líquida
DgDI as realvariable; // Cociente Dg/DI
H as realvariable (fixed); // Constante de Henry = Cg/Cl (sin dimensiones, en
fracciones molares)

//OTRAS VARIABLES
Gz_ext as realvariable (fixed); // nº de Graetz en carcasa
Gz_int as realvariable (fixed); // nº de Graetz en el interior de la fibra
Sh_m as realvariable (fixed); // nº de Sherwood en la membrana
rore=r0/re;
DgDI=Dg/DI;
rero=1.0/rore;

// cambio de sentido del líquido, para contracorriente:
for iX in [1:Z.EndNode] do
  for iY in [0:r_int.EndNode] do
    Cl_(iX,iY)=Cl(Z.EndNode-iX+1,iY);
  endfor
endfor

// BALANCE DE MATERIA
// Exterior de la fibra: FASE GAS
for iX in Z.Interior + Z.EndNode do
  for iY in [1:r_ext.EndNode-1] do
    (Gz_ext/2.0)*((1.0-rore^2)*((r_ext(iY)*rore)^2-rore^2+2*
log(1.0/r_ext(iY)))/(3+(rore)^4-4*(rore)^2+4*log(rore)))*
Cg(iX,iY).ddx=1.0/(r_ext(iY))*rdCdr_g(iX,iY).ddy;

```

```

        endfor
    endfor

// Interior de la fibra: FASE LÍQUIDA
for iX in [1:Z.EndNode] do
    for iY in [1:r_int.EndNode-1] do
        (Gz_int/2.0)*(1-r_int(iY)^2)*Cl(iX,iY).ddx=1.0/(r_int(iY))*
rdCdr_l(iX,iY).ddy;
    endfor
endfor

//ECUACIONES ALGEBRAICAS
for iX in [0:Z.endnode] do
    for iY in [0:r_ext.endnode] do
        rdCdr_g(iX,iY) = r_ext(iY)*Cg(iX,iY).ddy;
    endfor
endfor

for iX in [0:Z.endnode] do
    for iY in [0:r_int.endnode] do
        rdCdr_l(iX,iY) = r_int(iY)*Cl(iX,iY).ddy;
    endfor
endfor

// CONDICIONES FRONTERA
// Axial:
Cg(0,[0:r_ext.EndNode])=1.0;// En Z=0 el gas entra con Cg=Cg_in
Cl(0,[0:r_int.EndNode])=0.0; // En Z=0 el líquido entra con Cl=0
Cl_(0,[0:r_int.EndNode])= Cl(Z.EndNode, [0:r_int.EndNode]); // Condición ficticia
para Cl_ (necesaria para que el número de ecuaciones iguale el número de nodos)

```

```
// Radial:
Cg([1:Z.EndNode], r_ext.EndNode).ddy = 0.0; // simetría en radio de Happel para
fase gas
Cl([1:Z.EndNode], 0).ddy = 0.0; // simetría en el interior de la fibra para la fase
líquida
Cg([1:Z.EndNode],0).ddy=Sh_m*(Cg([1:Z.EndNode],0)-Cl_([1:Z.EndNode],
r_int.EndNode)); // condición en la membrana
Cl_([1:Z.EndNode],r_int.EndNode).ddy=Cg([1:Z.EndNode],0).ddy*DgDI*H;
//condición en la membrana

// CONCENTRACIÓN A LA SALIDA: "MIXING CUP"
for iY in [0:r_int.EndNode] do
    Integral(iY)=Cl(z.EndNode,iY)*(1-r_int(iY)*r_int(iY))*r_int(iY);
endfor
CMix=4*(SPACE/2)*(Integral(0)+2*SIGMA(Integral([1:r_int.EndNode-
1]))+Integral(r_int.EndNode));

END
```

Referencias del Apéndice

Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N., 2002. Transport Phenomena, second ed., John Wiley & Sons, Inc., New York.

Feron P.H.M., Jansen A.E., 2002. CO₂ separation with polyolefin membrane contactors and dedicated absorption liquids: performances and prospect, Separation and Purification Technology, 27 (3) 231 – 242.

Li J.L., Chen B.H., 2005. Review of CO₂ absorption using chemical solvents in hollow fiber membrane contactors, Separation and Purification Technology, 41 (2) 109 – 122.

Luis P., Afonso C.A.M., Coelho I.M., Crespo J., Irabien A., 2008. Ionic liquids as efficient solvents for sulfur dioxide recovery, in: Proceeding of the 23rd European Symposium on Applied Thermodynamics (ISBN: 2-905267-59-3).

Morgan D., Ferguson L., Scovazzo P., 2005. Diffusivities of gases in room-temperature ionic liquids: data and correlations obtained using a lag-time technique, Industrial and Engineering Chemistry Research, 44 (13) 4815 – 4823.

Perry R.H., Green D.W., 1997. Perry's Chemical Engineers' Handbook, seventh ed., McGraw-Hill, New York.

Sander R., 1999. Modeling atmospheric chemistry: interactions between gas-phase species and liquid cloud/aerosol particles, Surveys in Geophysics, 20 (1) 1 – 31.

2.5. Nomenclatura del Capítulo 2

A	Área de membrana interna efectiva, m^2
C_{SO_2}	Concentración de dióxido de azufre, $mol \cdot m^{-3}$
$C_{SO_2, sat}$	Concentración de saturación de dióxido de azufre en el líquido, $mol \cdot m^{-3}$
$C^*_{SO_2}$	Concentración de dióxido de azufre en la interfase membrana-líquido, $mol \cdot m^{-3}$
D	Coeficiente de difusión, $m^2 \cdot s^{-1}$
D_{eff}	Coeficiente de difusión efectivo, $m^2 \cdot s^{-1}$
d_{cont}	Diámetro del contactor, m
d_h	Diámetro hidráulico, m
d_i	Diámetro interior de la fibra hueca, m
d_o	Diámetro exterior de la fibra hueca, m
d_{lm}	Diámetro medio logarítmico de la fibra hueca, m
E	Factor de mejora debido a la reacción química
Gz_{ext}	número de Graetz en el exterior de la fibra ($Gz_{ext} = u_{m,g} \cdot d_o \cdot D_{SO_2,b}^{-1} \cdot L^{-1}$)
Gz_{int}	número de Graetz en el interior de la fibra ($Gz_{int} = u_{m,l} \cdot d_i \cdot D_{SO_2,l}^{-1} \cdot L^{-1}$)
H	Constante de la ley de Henry: concentración molar en fase gas dividida por la concentración en fase líquida
k_g	Coeficiente de transferencia de materia en la fase gas, $m \cdot s^{-1}$
k_l	Coeficiente de transferencia de materia en la fase líquida, $m \cdot s^{-1}$
k_m	Coeficiente de transferencia de materia de la membrana, $m \cdot s^{-1}$
k_{mg}	Coeficiente de transferencia de materia de la membrana con poros llenos de gas, $m \cdot s^{-1}$
k_{ml}	Coeficiente de transferencia de materia de la membrana con poros llenos de líquido, $m \cdot s^{-1}$
$K_{overall}$	Coeficiente global de transferencia de materia, $m \cdot s^{-1}$
L	Longitud de la fibra, m
n	Número de fibras
N_{SO_2}	Densidad de flujo de dióxido de azufre, $mol \cdot m^2 \cdot s^{-1}$

P_{SO_2}	Presión parcial del dióxido de azufre, bar
P_T	Presión total, bar
Q	Caudal, $m^3 \cdot s^{-1}$
r	Posición de coordenada radial, m
R	Constante de los gases ideales, $bar \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
r_{cont}	Radio del contactor de membranas, m
r_e	Radio de superficie libre de Happel, m
R_g	Resistencia en la fase gas, $s \cdot m^{-1}$
r_i	Radio interior de la fibra, m
R_l	Resistencia en la fase líquida, $s \cdot m^{-1}$
R_{mg}	Resistencia de la membrana con poros llenos de gas, $s \cdot m^{-1}$
R_{ml}	Resistencia de la membrana con poros llenos de líquido, $s \cdot m^{-1}$
r_o	Radio exterior de la fibra, m
$R_{overall}$	Resistencia global a la transferencia de materia (obtenida experimentalmente), $s \cdot m^{-1}$
$R_{overall,g}$	Resistencia global a la transferencia de materia considerando poros llenos de gas, $s \cdot m^{-1}$
$R_{overall,l}$	Resistencia global a la transferencia de materia considerando poros llenos de líquido, $s \cdot m^{-1}$
S	Factor geométrico, $S = \frac{r_o - r_i}{r_o \cdot \ln(r_o / r_i)}$
Sh_m	Número de Sherwood ($Sh_m = k_m \cdot r_o \cdot D_{SO_2,b}^{-1}$)
t	Tiempo, s
T	Temperatura, K
V	Velocidad, $m \cdot s^{-1}$
u_z	Velocidad, $m \cdot s^{-1}$
u_{max}	Velocidad máxima, $m \cdot s^{-1}$
u_m	Velocidad media, $m \cdot s^{-1}$
V_L	Volumen total de líquido, m^3
y	Fracción molar del gas

y^* Fracción molar del gas en equilibrio con el líquido (se asume $y^* \approx 0$)

z Posición coordenada axial, m

Subíndices

g Gas

l Líquido

in Entrada del contactor

out Salida del contactor

Letras griegas

δ Espesor de la membrana, m

ε Porosidad, introducida en la Ecuación 2.18 en tanto por uno

η Relación entre la longitud del poro mojado por el líquido y el espesor total de la membrana

τ Tortuosidad

ν Viscosidad cinemática, $m^2 \cdot s^{-1}$

2.6. Referencias del Capítulo 2

Al-Marzouqi M.H., El-Naas M.H., Marzouk S.A.M., Al-Zarooni M.A., Abdullatif N., Faiz R., 2008. Modeling of CO₂ absorption in membrane contactors, *Separation and Purification Technology*, 59 (3) 286 – 293.

Alonso M., López-Delgado A., Sastre A.M., Alguacil F.J., 2006. Kinetic modelling of the facilitated transport of cadmium (II) using Cyanex 923 as ionophore, *Chemical Engineering Journal*, 118 (3) 213 – 219.

An D., Wu L., Li B.-G., Zhu S., 2007. Synthesis and SO₂ absorption/desorption properties of poly(1,1,3,3 tetramethylguanidine acrylate), *Macromolecules*, 40 (9) 3388 – 3393.

Anderson J.L., Dixon J.K., Maginn E.J., Brennecke J.F., 2006. Measurement of SO₂ solubility in ionic liquids, *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (31) 15059 – 15061.

Ando R.A., Siqueira L.J.A., Bazito F.C., Torresi R.M., Santos P.S., 2007. The sulfur dioxide-1-butyl-3-methylimidazolium bromide interaction: drastic changes in structural and physical properties, *Journal of Physical Chemistry B*, 111 (30) 8717 – 8719.

Anil Kumar R., Hadad F., Alguacil F.J., Sastre A.M., 2004. Comparative performance of non-dispersive solvent extraction using a single module and the integrated membrane process with two hollow fiber contactors, *Journal of Membrane Science*, 248 (1 - 2) 1 – 14.

Ansari S.A., Mohapatra P.K., Prabhu D.R., Manchanda V.K., 2007. Evaluation of N,N,N',N'-tetraoctyl-3-oxapentane-diamide (TODGA) as a mobile carrier in remediation of nuclear waste using supported liquid membrane, *Journal of Membrane Science*, 298 (1-2) 169 – 174.

Arce A., Rodriguez H., Soto A., 2007. Use of a green and cheap ionic liquid to purify gasoline octane boosters, *Green Chemistry*, 9 (3) 247 – 253.

AWWA, 2000. Standard methods for the examination of water and wastewater, American Water Works Association, New York.

Balej J., Regner A., 1956. Das system schwefeldioxyd-dimethylanilin. 1. Die absorptionsisothermen, *Collect. Czech. Chem. C* 21, 1545–1552.

Baltus R.E., Counce R.M., Culbertson B.H., Luo H., DePaoli D.W., Dai S., Duckworth D.C., 2005. Examination of the potential of ionic liquids for gas separations, *Separation Science and Technology*, 40 (1 - 3) 525 – 541.

Barboiu M., Guizard C., Luca C., Hovnanian N., Palmeri J., Cot L., 2000. Facilitated transport of organics of biological interest: II. Selective transport of organic acids by macrocyclic fixed site complexant membranes, *Journal of Membrane Science*, 174 (2) 277 – 286.

Barrosse-Antle L.E., Hardacre C., Compton R.G., 2009. SO₂ saturation of the room temperature ionic liquid [C₂mim][NTf₂] much reduces the activation energy for diffusion, *Journal of Physical Chemistry B*, 113 (4) 1007 – 1011.

Basmadjian D., 2007. Mass transfer and separation processes: principles and applications, second ed., Taylor & Francis Group, United States of America.

Basu R.K., Dutta B.K., 1987. Kinetics of absorption of sulfur-dioxide in dimethylaniline solution, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 65 (1) 27–35.

Bhattacharya S., Dutta B.K., Shyamal M., Basu R.K., 1996. Absorption of sulfur dioxide in aqueous dispersions of dimethyl aniline, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 74 (3) 339–346.

Bhattacharyya A., Mohapatra P.K., Ansari S.A., Raut D.R., Manchanda V.K., 2008. Separation of trivalent actinides from lanthanides using hollow fiber supported liquid membrane containing Cyanex-301 as the carrier, *Journal of Membrane Science*, 312 (1 - 2) 1 – 5.

Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N., 2002. Transport Phenomena, second ed., John Wiley & Sons, Inc., New York.

Branco L. C., Rosa J. N., Moura Ramos J. J., Afonso C. A. M., 2002a. Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids, *Chemistry-A European Journal*, 8 (16) 3671-3677.

Branco L.C., Crespo J.G., Afonso C.A.M., 2002b. Studies on the selective transport of organic compounds by using ionic liquids as novel supported liquid membranes, *Chem-Eur J* 8 (17) 3865 – 3871.

Branco L.C., Crespo J.G., Afonso C.A.M., 2002c. Highly selective transport of organic compounds by using supported liquid membranes based on ionic liquids, *Angewandte Chemie – International Edition*, 41 (15) 2771 – 2773.

Chen Y., Zhang S., Yuan X., Zhang Y., Zhang X., Dai W., Mori R., 2006. Solubility of CO₂ in imidazolium-based tetrafluoroborate ionic liquids, *Thermochimica Acta*, 441 (1) 42 – 44.

Clark J. D., Han B., Bhowan A. S., Wickramasinghe S. R., 2005. Amino acid resolution using supported liquid membranes, *Separation and Purification Technology*, 42 (3) 201 – 211.

Couling D.J., Bernot R.J., Docherty K.M., Dixon J.K., Maginn E.J., 2006. Assessing the factors responsible for ionic liquid toxicity to aquatic organisms via quantitative structure-property relationship modelling, *Green Chemistry*, 8 (1) 82 – 90.

Cussler E.L., 1997. Diffusion, in: *Mass Transfer in Fluid Systems*, second ed., Cambridge University Press, United States of America.

Dindore V.Y., Brilman D.W.F., Feron P.H.M., Versteeg, G.F., 2004. CO₂ absorption at elevated pressures using a hollow fiber membrane contactor, *Journal of Membrane Science*, 235 (1 – 2) 99 – 109.

Docherty, K. M., Kulpa Jr., C. F., 2005. Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids, *Green Chemistry*, 7 (4) 185 – 189.

Domanska U., Rekawek A., Marciniak A., 2008. Solubility of 1-alkyl-3-ethylimidazolium-based ionic liquids in water and 1-octanol, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 53 (5) 1126 – 1132.

Drioli E., Criscuoli A., Curcio E., 2006. Membrane contactors: fundamentals, applications and potentialities, *Membrane Science and Technology Series*, 11, first ed., Elsevier, The Netherlands.

Earle M.J., Esperança J.M.S.S., Gilea M.A., Canongia Lopes J.N., Rebelo L.P.N., Magee J.W., Seddon K.R., Widegren J.A., 2006. The distillation and volatility of ionic liquids, *Nature*, 439 (7078) 831 – 834.

Ekins S., 2007. *Computational Toxicology: Risk Assessment for Pharmaceutical and Environmental Chemicals*, Wiley-Interscience, 1st Edition.

Feron P.H.M., Jansen A.E., 2002. CO₂ separation with polyolefin membrane contactors and dedicated absorption liquids: performances and prospects, *Separation and Purification Technology*, 27 (3) 231 – 242.

Fortunato R., Afonso C.A.M., Benavente J., Rodríguez-Castellón E., Crespo J.G., 2005a. Stability of supported ionic liquid membranes as studied by X-ray photoelectron Spectroscopy, *Journal of Membrane Science*, 256 (1 - 2), 216 – 223.

Fortunato R., Afonso C.A.M., Reis M.A.M., Crespo J.G., 2004. Supported liquid membranes using ionic liquids: Study of stability and transport mechanisms, *Journal of Membrane Science*, 242 (1-2) 197-209.

Fortunato R., González-Muñoz M.J., Kubasiewicz M., Luque S., Alvarez J.R., Afonso C.A.M., Coelho I.M., Crespo J.G., 2005b. Liquid membranes using ionic liquids: The influence of water on solute transport, *Journal of Membrane Science*, 249 (1-2) 153-162.

Freire M.G., Carvalho P.J., Gardas R.L., Marrucho I.M., Santos L.M.N.B.F., Coutinho J.A.P., 2008. Mutual solubilities of water and the $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ hydrophobic ionic liquids, *Journal of Physical Chemistry B*, 112 (6) 1604 – 1610.

Freire M.G., Carvalho P.J., Silva A.M.S., Santos L.M.N.B.F., Rebelo L.P.N., Marrucho I.M., Coutinho J.A.P., 2009. Ion specific effects on the mutual solubilities of water and hydrophobic ionic liquids, *Journal of Physical Chemistry B*, 113 (1) 202 – 211.

Gabelman A., Hwang S., 1999. Hollow fiber membrane contactors, *Journal of Membrane Science*, 159 (1 – 2) 61–106.

Galán Sánchez L.M., Meindersma G.W., de Haan A.B., 2007. Solvent properties of functionalized ionic liquids for CO₂ absorption, *Chemical Engineering Research and Design*, 85 (1A) 31 – 39.

Gan Q., Rooney D., Xue M., Thompson G., Zou Y., 2006. An experimental study of gas transport and separation properties of ionic liquids supported on nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 280 (1 – 2) 948-956.

García, M. T., Gathergood, N., Scammells, P. J., 2005. Biodegradable ionic liquids. Part II. Effect of the anion and toxicology. *Green Chemistry*, 7 (1) 9 – 14.

Garea A., Urtiaga A.M., Ortiz M.I., Alonso A.I., Irabien J.A., 1993. Phenol recovery with SLM using CYANEX 923, *Chemical Engineering Communications*, 120, 85 – 97.

Gómez E., González B., Calvar N., Tojo E., Domínguez A., 2006. Physical properties of pure 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate and its binary mixtures

with ethanol and water at several temperatures, *Journal of Chemical Engineering Data*, 51 (6) 2096 – 2102.

Gong Y., Wang Z., Wang S., 2006. Experiments and simulation of CO₂ removal by mixed amines in a hollow fiber membrane module, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 45 (8) 652 – 660.

González-Muñoz M. J., Neves L., Luque S., Álvarez J. R., Coelho I. M., Crespo J. G., 2005. Stability of supported ionic liquid membranes to be used in pervaporation or gas permeation, 9th International Chemical Engineering Conference, Coimbra, Portugal.

Happel S., Streng R., Vater P., Ensinger W., 2003. Strontium/Yttrium separation by supported liquid membranes based on nuclear track micro filters, *Radiation Measurements*, 36 (1 – 6 SPEC.) 761 – 766.

Happel, J., 1959. Viscous flow relative to arrays of cylinders. *AIChE Journal*, 5 (2) 174 – 177

He T., Mulder M.H.V., Strathmann H., Wessling M., 2002. Preparation of composite hollow fiber membranes: Co-extrusion of hydrophilic coatings onto porous hydrophobic support structures, *Journal of Membrane Science*, 207 (2) 143 – 156.

Hernández-Fernández F.J., de los Ríos A.P., Rubio M., Tomás-Alonso F., Gómez D., Vllora G. 2007. A novel application of supported liquid membranes based on ionic liquids to the selective simultaneous separation of the substrates and products of a transesterification reaction, *Journal of Membrane Science*, 293 (1 - 2) 73 – 80.

Huang J., Riisager A., Berg R.W., Fehrmann R., 2008. Tuning ionic liquids for high gas solubility and reversible gas sorption, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 279 (2) 170 – 176.

Huang J., Riisager A., Wasserscheid P., Fehrmann R., 2006. Reversible physical absorption of SO₂ by ionic liquids, *Chemical Communications*, (38) 4027 – 4029.

Ilconich J., Myers C., Pennline H., Luebke D., 2007. Experimental investigation of the permeability and selectivity of supported ionic liquid membranes for CO₂/He separation at temperatures up to 125 °C, *Journal of Membrane Science*, 298 (1-2) 41 - 47.

Iversen S.B., Bhatia V.K., Dam-Johansen K., Jonsson G., 1997. Characterization of microporous membranes for use in membrane contactors, *Journal of Membrane Science*, 130 (1 – 2) 205–217.

Izák P., Ruth W., Fei Z., Dyson P.J., Kragl U., 2008. Selective removal of acetone and butan-1-ol from water with supported ionic liquidpolydimethylsiloxane membrane by pervaporation, *Chemical Engineering Journal*, 139 (2) 318 – 321.

Jiang Y., Zhou Z., Jiao Z., Li L., Wu Y., Zhang Z., 2007. SO₂ gas separation using supported ionic liquid membranes, *Journal of Physical Chemistry B*, 111 (19) 5058 – 5061.

Karoor S., Sirkar K., 1993. Gas absorption studies in microporous hollow fiber membrane modules, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 32 (4) 674 – 684.

Kemperman A.J.B., Bargeman D., Boomgaard T., Strathmann H., 1996. Stability of supported liquid membranes: State of the art, *Separation and Science and Technology*, 31 (29) 2733 – 2762.

Kertész R., Schlosser Š., Šimo M., 2004. Mass-transfer characteristics of a spiral-channel SLM module in pertraction of phenylalanine, *Desalination*, 163 (1-3), 103 – 117.

Kim Y.S., Yang S.M., 2000. Absorption of carbon dioxide through hollow fiber membranes using various aqueous absorbents, *Separation and Purification Technology*, 21 (1 – 2) 101 – 109.

Krull F.F., Fritzmann C., Melin T., 2008. Liquid membranes for gas/vapor separations, *Journal of Membrane Science*, 325 (2) 509 – 519.

Lee K.Y., Gong G.T., Song K.H., Kim H., Jimg K.-D., Kim C.S., 2008. Use of ionic liquids as absorbents to separate SO₂ in SO₂/O₂ in thermochemical processes to produce hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (21) 6031 – 6036.

Liu N., Li L., McPherson B., Lee R., 2008. Removal of organics from produced water by reverse osmosis using MFI-type zeolite membranes, *Journal of Membrane Science*, 325 (1) 357 – 361.

Lu J., Wang L., Sun X., Li J., Liu X., 2005. Absorption of CO₂ into aqueous solutions of methyl-diethanolamine and activated methyl-diethanolamine from a gas

mixture in a hollow fiber contactor, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44 (24) 9230– 9238.

Lu J., Zheng Y.F., Cheng M.D., 2008. Wetting mechanism in mass transfer process of hydrophobic membrane gas absorption, *Journal of Membrane Science*, 308 (1 – 2) 180–190.

Luebke D.R., Ilconich J.B., Myers C.R., Pennline H.W., 2008. Carbon dioxide selective supported ionic liquid membranes: The effect of contaminants, 2008 AIChE Spring National Meeting, Conference Proceedings.

Luis P., Garea A., Irabien A., submitted paper. Quantitative structure – activity relationships (QSARs) to estimate ionic liquids ecotoxicity EC_{50} (*Vibrio fischeri*), *Journal of Molecular Liquids*.

Luis P., Ortiz I., Aldaco R., Irabien A., 2007. A novel group contribution method in the development of a QSAR for predicting the toxicity (*Vibrio fischeri* EC_{50}) of ionic liquids, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 67 (3) 423–429.

Malek A., Li K., Teo W.K., 1997. Modeling of microporous hollow fiber membrane modules operated under partially wetted conditions, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36 (3) 784 – 793.

Marqués Morán, J.A., 2005. Desarrollo del proceso seco de desulfuración de gases mediante inyección en conducción de reactivos cálcicos, Tesis, Universidad de Cantabria, Cantabria, España.

Marták J., Schlosser S., VICKOVÁ S., 2008. Pertraction of lactic acid through supported liquid membranes containing phosphonium ionic liquid, *Journal of Membrane Science*, 318 (1-2) 298 – 310.

Matsumoto M., Inomoto Y., Kondo K., 2005. Selective separation of aromatic hydrocarbons through supported liquid membranes based on ionic liquids, *Journal of Membrane Science*, 246 (1) 77 – 81.

Matsumoto M., Ohtani T., Kondo K., 2007. Comparison of solvent extraction and supported liquid membrane permeation using an ionic liquid for concentrating penicillin G, *Journal of Membrane Science*, 289 (1 - 2) 92 – 96.

Matzke M., Stolte S., K. Thiele, Juffernholz T., Arning J., Ranke J., Welz-Biermann U., Jastorff B., 2007. The influence of anion species on the toxicity of 1-

alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids observed in an (eco)toxicological test battery, *Green Chemistry*, 9 (11) 1198 – 1207.

Mavroudi M., Kaldis S.P., Sakellaropoulos G.P., 2006. A study of mass transfer resistance in membrane gas-liquid contacting processes, *Journal of Membrane Science*, 272 (1 – 2) 103-115.

Meindersma G. W., Maase M., De Haan A. B., 2007. Ionic Liquids, in: *Ullmann Encyclopedia Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.*

Myers C., Pennline H., Luebke D., Ilconich J., Dixon J.K., Maginn E.J., Brennecke, J.F. 2008. High temperature separation of carbon dioxide/hydrogen mixtures using facilitated supported ionic liquid membranes, *Journal of Membrane Science*, 322 (1) 28 – 31.

Neumann D.W., Lynn S., 1986. Kinetics of the reaction of hydrogen sulfide and sulfur dioxide in organic solvents, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 25 (1) 248-251.

Neves L., González-Muñoz M. J., Luque S., Álvarez J. R., Coelho I. M., Crespo J. G., 2005. Stability of ionic liquids immobilized in porous membranes, 5º Congreso Iberoamericano de Ciencia y Tecnología de Membranas, Valencia, España.

Norma española, 1999. UNE-EN ISO 11348-3, Calidad del agua. Determinación del efecto inhibitor de muestras de agua sobre la luminiscencia de *Vibrio fischeri* (ensayo de bacterias luminiscentes). Parte 3: Método utilizando bacterias liofilizadas (ISO 11348-3:1998).

Park Y.-I., Kim B.-S., Byun Y.-H., Lee S.-H., Lee E.-W., Lee J.-M., 2009. Preparation of supported ionic liquid membranes (SILMs) for the removal of acidic gases from crude natural gas, *Desalination*, 236 (1 - 3) 342 – 348.

Perry R.H., Green D.W., 1997. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, seventh ed., McGraw-Hill, New York.

Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P., 2001. *The Properties of Gases and Liquids*, fifth ed., McGraw-Hill, New York.

Ranke, J., Mölter, K., Stock, F., Bottin-Weber, U., Pocsobutt, J., Hoffmann, J., Ondruschka, B., Filser, J., Jastorff, B., 2004. Biological effects of imidazolium ionic liquids with varying chain lengths in acute *Vibrio fischeri* and WST-1 cell viability assays, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 58 (3) 396 – 404.

- Ranke J., Stolte S., Störmann R., Arning J., Jastorff B., 2007.** Design of sustainable chemical products – The example of ionic liquids, *Chemical Reviews*, 107 (6) 2183 – 2206.
- Rathore N.S., Sonawane J.V., Kumar A., Venugopalan A.K., Singh R.K., Bajpai D.D., Shukla J.P. 2001.** Hollow fiber supported liquid membrane: A novel technique for separation and recovery of plutonium from aqueous acidic wastes, *Journal of Membrane Science*, 189 (1) 119 – 128.
- Romero A., Santos A., Tojo J., Rodríguez A., 2008.** Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids, *Journal of Hazardous Materials*, 151 (1) 268 – 273.
- Ropel L., Belvèze L.S., Aki S.N.V.K., Stadtherr M.A., Brennecke J.F., 2005.** Octanol-water partition coefficients of imidazolium-based ionic liquids, *Green Chemistry*, 7 (2) 83 – 90.
- Ropel, L. J., 2004.** Diffusion coefficients and 1-octanol-water partition coefficients of ionic liquids. Master's Thesis, University of Notre Dame, Indiana.
- Schlauer J., Kriebel M., 2005.** Absorption, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Schonhorn H., 1967.** Surface tension-viscosity relationship for liquids, *Journal of Chemical and Engineering* 12 (4) 524 – 525.
- Scovazzo P., Kieft J., Finan D.A., Koval C., DuBois D., Noble R., 2004.** Gas separations using non-hexafluorophosphate [PF₆]⁻ anion supported ionic liquid membranes, *Journal of Membrane Science*, 238 (1-2) 57 - 63.
- Scovazzo P., Kieft J., Finan D.A., Koval C., DuBois D., Noble R., 2004.** Gas separations using non-hexafluorophosphate [PF₆]⁻ anion supported ionic liquid membranes, *Journal of Membrane Science*, 238 (1 - 2) 57 – 63.
- Shamsipur M., Kazemi S. Y., Niknam K., Sharghi H., 2002.** A new PVC-membrane electrode based on thia-substituted macrocyclic diamide for selective potentiometric determination of silver ion, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 23 (1) 53 – 58.
- Shi W., Maginn E.J., 2008.** Molecular simulation and regular solution theory modeling of pure and mixed gas absorption in the ionic liquid 1-n-hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ([hmim][Tf₂N]), *Journal of Physical Chemistry B*, 112 (51) 16710 – 16720.

Siqueira L.J.A., Ando R.A., Bazito F.F.C., Torresi R.M., Santos P.S., Ribeiro C.C., 2008. Journal of Physical Chemistry B, 112 (20) 6430 – 6435.

Sloot H.J., Smolders C.A., van Swaaij W.P.M., Versteeg G.F., 1992. Surface diffusion of hydrogen sulfide and sulfur dioxide in alumina membranes in the continuum regime, Journal of Membrane Science, 74 (3) 263 – 278.

Stolte S., Matzke M., Arning J., Bösch A., Pitner W.-R., Welz-Biermann U., Jastorff B., Ranke J., 2007. Effects of different head groups and functionalised side chains on the aquatic toxicity of ionic liquids, Green Chemistry, 9 (11) 1170 – 1179.

Teramoto M., Sakaida Y., Fu S.S., Ohnishi N., Matsuyama H., Fukui T., Arai K., 2000. An attempt for the stabilization of supported liquid membrane, Separation and Purification Technology, 21 (1 - 2) 137 – 142.

Urtiaga A.M., Alonso A., Ortiz I., Daoud J.A., El-Reefy S.A., Pérez De Ortiz S., Gallego T. 2000. Comparison of liquid membrane processes for the removal of cadmium from wet phosphoric acid, Journal of Membrane Science, 164 (1-2) 229 – 240.

Urtiaga A.M., Irabien J.A., 1993. Internal mass transfer in hollow fiber supported liquid membranes, AIChE Journal, 39 (3) 521 – 525.

Urtiaga A.M., Ortiz M.I., Irabien A. 1990. Phenol recovery with supported liquid membranes, Institution of Chemical Engineers Symposium Series, 119, 35 – 46.

Urtiaga A.M., Ortiz M.I., Salazar E., Irabien J.A., 1992. Supported liquid membranes for the separation-concentration of phenol. 1. Viability and mass-transfer evaluation, Industrial and Engineering Chemistry Research, 31 (3) 877 – 886.

van Dam M.H.H., Lamine A.S., Roizard D., Lochon P., Roizard C., 1997. Selective sulfur dioxide removal using organic solvents, Industrial and Engineering Chemistry Research, 36 (11) 4628 – 4637.

Venkateswaran P., Palanivelu K., 2006. Recovery of phenol from aqueous solution by supported liquid membrane using vegetable oils as liquid membrane, Journal of Hazardous Materials 131 (1 - 3) 146 – 152.

Wang B., Lin J., Wu F., Peng Y., 2008a. Stability and selectivity of supported liquid membranes with ionic liquids for the separation of organic liquids by vapor permeation, Industrial and Engineering Chemistry Research, 47 (21), 8355 – 8360.

Wang B., Zeng Z., Lin J., Wu F., Ding L., Peng Y., 2008b. Stability and selectivity of supported liquid membranes with ionic liquid for separation of organic liquids by vapor permeation, 2008 AIChE Spring National Meeting, Conference Proceedings.

Wang R., Zhang H.Y., Feron P.H.M., Liang D.T., 2005. Influence of membrane wetting on CO₂ capture in microporous hollow fiber membrane contactors, Separation and Purification Technology, 46 (1 – 2) 33–40.

Wang Y., Wang C., Zhang L., Li H., 2008c. Difference for SO₂ and CO₂ in TGML ionic liquids: A theoretical investigation, Physical Chemistry Chemical Physics 10 (39) 5976 – 5982.

Webb P.A., Orr C., 1997. Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics Instrument Corporation, United States of America.

Wong D.S.H., Chen J.P., Chang J.M., Chou C.H., 2002. Phase equilibria of water and ionic liquids [emim][PF₆] and [bmim][PF₆], Fluid Phase Equilibria, 194 – 197, 1089 – 1095.

Wu W., Han B., Gao H., Liu Z., Jiang T., Huang J., 2004. Desulfurization of flue gas: SO₂ absorption by an ionic liquid, Angewandte Chemie – International Edition, 43 (18) 2415 – 2417.

Yan S., Fang M., Zhang W., Wang S., Xu Z., Luo Z., Cen K., 2007. Experimental study on the separation of CO₂ from flue gas using hollow fiber membrane contactors without wetting, Fuel Processing Technology, 88 (5) 501–511.

Yang D., Barbero R.S., Devlin D.J., Cussler E.L., Colling C.W., Carrera M.E., 2006. Hollow fibers as structured packing for olefin/paraffin separations, Journal of Membrane Science, 279 (1 – 2) 61 – 69.

Yuan X.L., Zhang S.J., Lu X.M., 2007. Hydroxyl ammonium ionic liquids: synthesis, properties, and solubility of SO₂, Journal of Chemical and Engineering Data, 52 (2) 596 – 599.

Zhai L., Zhong Q., Du H., He C., Wang J., 2009. Hydroxyl ammonium ionic liquids: Synthesis and flue gas desulfurization, Huagong Xuebao/CIESC Journal, 60 (2) 450-454.

Zhang H.Y., Wang R., Liang D.T., Tay J.H., 2008. Theoretical and experimental studies of membrane wetting in the membrane gas-liquid contacting process for CO₂ absorption, *Journal of Membrane Science*, 308 (1 – 2) 162–170.

Zhang Q., Cussler E.L., 1985. Hollow fiber gas membranes, *AIChE Journal*, 31 (9), 1548 – 1553.

Zheng J.M., Xu Y.Y., Xu Z.K, 2003. Shell side mass transfer characteristics in a parallel flow hollow fiber membrane module, *Separation Science and Technology*, 38 (6) 1247 – 1267.

**CONCLUSIONES Y
PROGRESO DE LA
INVESTIGACIÓN /
CONCLUSIONS
AND ON-GOING
RESEARCH**

3

*La ciencia más útil es aquella cuyo fruto es el más comunicable.
(Leonardo Da Vinci, 1452 - 1519)*

3. CONCLUSIONES Y PROGRESO DE LA INVESTIGACIÓN / CONCLUSIONS AND ON-GOING RESEARCH

Conclusiones

1. Se ha proyectado y construido un sistema experimental de laboratorio para estudiar la absorción no dispersiva de dióxido de azufre en N,N-dimetilanilina, eliminando las pérdidas de disolvente por arrastre de gotas que tienen lugar en los equipos de absorción convencionales como consecuencia del contacto directo entre la fase gas y líquida.

El contactor de membranas utilizado se caracteriza por su alta resistencia al ataque químico del líquido de absorción por estar constituido por fibras cerámicas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, carcasa de acero inoxidable 316 y epoxi como material de sellado. La interacción observada entre el material de la fibra y el dióxido de azufre requiere un tiempo de estabilización del sistema para eliminar la influencia de la adsorción del gas y alcanzar el estado pseudo-estacionario.

2. Se ha demostrado la viabilidad técnica del proceso de absorción no dispersiva, obteniéndose una eficiencia de recuperación de dióxido de azufre entre un 40 y 50% en las condiciones de operación estudiadas empleando N,N-dimetilanilina como absorbente.

El coeficiente global de transferencia de materia, parámetro que define la velocidad de transferencia de materia en el contactor de membranas estudiado, toma un valor de $K_{overall} = (1.10 \pm 0.11) \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, observándose que no se produce una alteración de la densidad de flujo de dióxido de azufre a través de la membrana cuando está presente un 10%vol. de dióxido de carbono en la corriente gaseosa de alimentación,

resultado que se justifica por la selectividad que presenta la N,N-dimetilanilina hacia el dióxido de azufre.

3. Se ha descrito la transferencia de materia en el contactor de membranas mediante un modelo basado en resistencias en serie y un modelo con perfiles de concentración y velocidad, dado el régimen laminar existente, en la fase gas y líquida basado en la ecuación de continuidad.

El modelo de resistencias en serie demuestra que la principal resistencia a la transferencia de materia se encuentra en la membrana cerámica. La resistencia originada por la fase gas y la fase líquida es despreciable frente a la resistencia de la membrana. Asimismo, es necesario destacar que la resistencia de la membrana es mayor que la resistencia estimada cuando los poros se encuentran llenos de gas pero menor que la obtenida asumiendo poros llenos de líquido, por lo que un fenómeno de mojado parcial puede justificar este resultado.

El modelo basado en la ecuación de continuidad permite un estudio más profundo del sistema. La eficiencia del proceso de absorción considerando las variables de operación (velocidad del gas y del líquido) ha sido evaluada. Un aumento de la velocidad del líquido origina un incremento de la eficiencia siempre que el sistema opere en condiciones próximas a la saturación del líquido. Para velocidades de líquido correspondientes a un número de Graetz superior a 1 ($Gz_{int} = u_{m,l} \cdot d_l \cdot D_{SO_2,l}^{-1} \cdot L^{-1}$), el sistema se encuentra alejado de la saturación de la N,N-dimetilanilina y un aumento de la velocidad del líquido no mejora la eficiencia de absorción. Por otra parte, la disminución de la velocidad del gas (disminución de $Gz_{ext} = u_{m,g} \cdot d_o \cdot D_{SO_2,b}^{-1} \cdot L^{-1}$) implica un aumento de la eficiencia del proceso al aumentar el tiempo de

residencia del gas en el contactor, pero se produce una disminución de la capacidad de tratamiento por área o volumen de equipo.

4. Se ha estudiado un líquido iónico en sustitución a la N,N-dimetilanilina con objeto de eliminar las pérdidas de líquido por volatilización, dado el carácter no volátil de los líquidos iónicos.

Previo a la selección del líquido iónico, se ha realizado un estudio de absorción/desorción de dióxido de azufre en diferentes líquidos iónicos sintetizados y obtenidos comercialmente. Los resultados, conformes con la literatura reciente, demuestran la alta capacidad de absorción de los líquidos iónicos y su interacción reversible con el gas, permitiendo la recuperación del dióxido de azufre.

Asimismo, debido a la solubilidad de muchos líquidos iónicos en agua y las regulaciones cada vez más exigentes (e.g. REACH) se hace necesario evaluar el efecto de los líquidos iónicos en el medio acuático para incluir la ecotoxicidad como variable de diseño/selección del líquido iónico. Para ello, se ha desarrollado un modelo QSAR (Quantitative Structure Activity-Relationship) para la estimación de la ecotoxicidad acuática (bacteria *Vibrio fischeri*) de los líquidos iónicos. Del modelo se han obtenido las contribuciones que cada grupo estructural (tipo de anión, tipo de catión y cadenas hidrocarbonadas) tiene sobre la ecotoxicidad.

De los estudios realizados y considerando la viscosidad y coste, se ha seleccionado el líquido iónico etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio ([EMIM][EtSO₄]) como absorbente para la recuperación del dióxido de azufre, intensificando el

proceso de absorción no dispersiva basado en el empleo de un contactor de membranas cerámico.

5. Se ha evaluado la resistencia a la transferencia de materia a través de la membrana empleando el líquido iónico [EMIM][EtSO₄], observando que la resistencia principal se encuentra en la membrana cerámica y que ésta es mayor al valor obtenido cuando se emplea N,N-dimetilanilina.

Del modelado matemático se deduce que el tipo de líquido iónico empleado influye en la eficiencia del proceso de absorción a través de la solubilidad para condiciones próximas a la saturación pero es el tiempo de residencia del gas a través del contactor de membranas el factor limitante que determina la eficiencia máxima alcanzable.

Progreso futuro

Del estudio realizado se puede concluir que la combinación de la absorción no dispersiva basada en un contactor de membranas con el empleo de líquidos iónicos como absorbente es técnicamente viable y permite avanzar en la estrategia de intensificación de procesos aplicadas a la absorción de dióxido de azufre.

Como actividades futuras a desarrollar se plantean las siguientes líneas de investigación:

- Estudio de diferentes membranas químicamente compatibles con los líquidos iónicos con objeto de obtener un sistema con una resistencia de la membrana menor al transporte de materia del componente objetivo.
- Evaluación de la mojabilidad de la membrana con el tiempo de operación y desarrollo de modelos matemáticos rigurosos que incluyan la variación del mojado de poros con el tiempo.

- Estudio de nuevos líquidos iónicos con propiedades variables según las condiciones de trabajo (e.g. líquidos iónicos magnéticos) con objeto de modificar la selectividad hacia diferentes gases (e.g. dióxido de azufre, dióxido de carbono).
- Desarrollo de nuevos QSARs para la estimación de propiedades medioambientales de líquidos iónicos tales como el coeficiente de reparto octanol-agua y la ecotoxicidad acuática, mediante métodos de contribución de grupos y ajuste basado en regresión multilineal (MLR), análisis de componentes principales (PCA) y regresión lineal de mínimos parciales (PLS).

Conclusions

1. A lab-scale experimental system has been designed and performed in order to study the non-dispersive absorption of sulfur dioxide in N,N-dimethylaniline, avoiding solvent losses due to drops dragging, which are produced in conventional equipment as a result of the direct contact between the gas and liquid phases.

The hollow fibre membrane contactor used in this work is characterized by its high chemical resistance to N,N-dimethylaniline, thanks to the ceramic fibres made of α - Al_2O_3 , the housing made of 316 stainless steel and selling material made of epoxy. The interaction observed between the fibre material and sulfur dioxide requires time to stabilization to avoid the influence of adsorption, reaching the pseudo-steady state.

2. Technical viability of the non-dispersive process has been demonstrated, showing the process efficiency between 40 and 50% under considered operating conditions using N,N-dimethylaniline as the absorption liquid.

The overall mass transfer coefficient, which is a key parameter to define the mass transfer velocity in the membrane contactor, takes a value of $K_{overall} = (1.10 \pm 0.11) \times 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, showing that there is not a variation of the mass transfer flux through the membrane when 10 vol.% of carbon dioxide is considered in the gas stream according to the high selectivity of N,N-dimethylaniline towards sulfur dioxide.

3. Mass transfer in the membrane contactor has been described by means of the resistance-in-series model and a model

based on the continuity equation that considers concentration and velocity profiles in the gas and liquid phases due to the laminar regime flow.

The resistance-in-series model shows that the main resistance to mass transfer is the ceramic membrane and the resistances caused by the gas and liquid phases are negligible. In addition, it is worth noting that the membrane resistance obtained experimentally is higher than that estimated when membrane pores are filled with gas but lower than that when pores are considered to be filled by liquid. Thus, a mechanism based on partial wetting has been considered to justify this result.

The model based on the continuity equation allows a deeper study of the system. Process efficiency has been evaluated considering the studied operating conditions. The higher the liquid flow, the higher the process efficiency but only when the system works closely to liquid saturation. It has been observed that if the liquid flow is the corresponding to a Graetz number greater than 1 ($Gz_{int}=u_{m,l}\cdot d_l\cdot D_{SO_2,l}^{-1}\cdot L^{-1}$), the system is far from the saturation of N,N-dimethylaniline and an increase of the liquid flow does not involve an increase in the absorption efficiency. On the other hand, the lower the gas flow (low $Gz_{ext}=u_{m,g}\cdot d_o\cdot D_{SO_2,b}^{-1}\cdot L^{-1}$), the higher the process efficiency because the residence time is increased, but the treatment capacity is reduced per area or volume of equipment.

4. In order to avoid solvent losses due to solvent volatilization, an ionic liquid has been studied as the absorption liquid instead of N,N-dimethylaniline because ionic liquids have a negligible vapor pressure.

Before the selection of the ionic liquid, an absorption/desorption study has been performed in several ionic liquids, synthesized and commercially available. From the results, which are in agreement with recent literature, it is shown high affinity between sulfur dioxide and ionic liquids and a reversible interaction, allowing sulfur dioxide recovery.

In addition, because of the solubility of many ionic liquids in water and demanding regulations (e.g. REACH), it is necessary to evaluate the aquatic fate of ionic liquids in order to include the ecotoxicity as a variable in the design/selection of the ionic liquid. Thus, a QSAR model (Quantitative Structure Activity-Relationship) has been developed to estimate the aquatic ecotoxicity (*Vibrio fischeri* bacteria) of ionic liquids. From the results, the contributions of each molecular descriptor (kind of anion, kind of cation and hydrocarbon chains) on the ecotoxicity have been obtained.

Taking into account these studies in addition to the ionic liquid viscosity and cost, the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate ([EMIM][EtSO₄]) has been selected to be used as absorption liquid in the hollow fibre membrane contactor to recover sulfur dioxide.

5. The resistance to mass transfer through the membrane using the ionic liquid has been experimentally evaluated. Results show that the main resistance is the ceramic membrane and its value is higher than that obtained when N,N-dimethylaniline is used.

Applying the performed models, it can be inferred that the kind of ionic liquid has an influence on the absorption efficiency because of the solubility but it is the residence

time of gas through the membrane contactor that determines the maximum efficiency.

On-going research

In summary, it can be asserted that non-dispersive absorption using membranes and ionic liquids is technically viable and allows making progress in the process intensification for sulfur dioxide recovery.

The following on-going research activities are set out:

- Study of several membranes with high chemical resistance to ionic liquids in order to develop a system with a lower resistance to mass transfer of the target compound.
- Evaluation of the membrane wetting along the time and development of mathematical models that include this approach.
- Study of novel ionic liquids with changing properties as a function of the operating conditions (e.g. magnetic ionic liquids) in order to modify the selectivity towards target compounds (e.g. sulfur dioxide, carbon dioxide).
- Development of novel QSARs to estimate environmental properties, such as the octanol-water partition coefficient and aquatic ecotoxicity, by means of group contribution methods and fitting based on multilinear regression analysis (MLR), principal component analysis (PCA) and partial least square regression (PLS).

ARTÍCULOS CIENTÍFICOS /SCIENTIFIC PAPERS

4

*Nuestra recompensa se encuentra en el esfuerzo y no en el resultado. Un esfuerzo total es una victoria completa.
(Mahatma Gandhi, 1869 - 1948)*

4. ARTÍCULOS CIENTÍFICOS /SCIENTIFIC PAPERS

- 4.1. Luis P., Ortiz I., Aldaco R., Irabien A., A novel group contribution method in the development of a QSAR for predicting the toxicity (*Vibrio fischeri* EC₅₀) of ionic liquids, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 67 (3) 423–429, 2007.**

Resumen

Con objeto de obtener una mayor gestión de los procesos y productos, se requiere información sobre toxicidad y seguridad y la evaluación del riesgo de las sustancias químicas. Los líquidos iónicos son compuestos de gran interés en la industria debido a sus propiedades atractivas como disolventes, sin embargo, la solubilidad en agua de estos compuestos puede originar contaminación del medio ambiente acuático y sus riesgos relacionados.

La evaluación experimental de la toxicidad (*Vibrio fischeri*, EC₅₀) permite determinar la toxicidad acuática, pero dado que existen teóricamente más de 1 millón de líquidos iónicos, se hace necesario estimar sus propiedades mediante relaciones cuantitativas estructura-actividad (QSARs). En este trabajo se ha obtenido una base de datos de valores de EC₅₀ para *Vibrio fischeri* con objeto de desarrollar un método de contribución de grupos para estimar la EC₅₀ de líquidos iónicos. De los resultados, las contribuciones del anión, catión y sustituciones alquilo han sido calculadas. El método de contribución de grupos desarrollado permite la estimación de la toxicidad de líquidos iónicos formados por los grupos estudiados.

Abstract

To achieve better management of processes and products, information on toxicity, safety, and risk assessment of chemicals is required. Ionic liquids are compounds of high interest for industry because of their attractive properties as solvents, but the water solubility of these compounds may lead to aquatic pollution and related risks.

Experimental toxicity evaluation (*Vibrio fischeri* EC₅₀) is a measurement of aquatic toxicity but there are theoretically over 1 million ionic liquids, which makes it necessary to estimate their properties by means of quantitative structure–activity relationships (QSARs). A database of *Vibrio fischeri* EC₅₀ was assembled to develop a novel group contribution method for estimating the EC₅₀ of ionic liquids. From the results the group contributions of anion, cation and alkyl substitutions has been calculated. The group contribution method allows an estimation of different combinations of groups in the toxicity (EC₅₀) of ionic liquids.

4.2. Luis P., Ortiz I., Aldaco R., Garea A., Irabien A., Recovery of sulfur dioxide using non-dispersive absorption, International Journal of Chemical Reactor Engineering 5, (art. no. A52), 2007.

Resumen

La eliminación de SO₂ de emisiones gaseosas mediante absorción selectiva en un líquido es un método habitual para reducir la contaminación del aire y los riesgos medioambientales asociados. La eficiencia de absorción es determinada por la interacción entre los gases y el líquido. Un gran número de métodos de desulfuración han sido desarrollados, donde disolventes acuosos u orgánicos son utilizados como absorbentes.

La N,N-dimetilanilina (DMA) es un disolvente orgánico empleado en la industria debido a su afinidad con el SO₂. Esta absorción no es ni demasiado débil ni demasiado fuerte, de forma que la absorción y la desorción pueden ocurrir dando lugar a un proceso regenerativo, donde el SO₂ puede ser recuperado. Sin embargo, el contacto directo entre el SO₂ y la DMA da lugar a problemas medioambientales causados por la evaporación del disolvente y el arrastre de gotas en la corriente gaseosa.

Con objeto de incrementar la eficiencia del proceso y reducir los riesgos medioambientales, un proceso de absorción no dispersiva empleando un módulo de membrana de fibra hueca se desarrolla en este trabajo para conseguir un proceso de emisión cero de disolvente. La transferencia de materia en una fibra puede ser descrita mediante tres suposiciones principales: flujo laminar en la fase gas, flujo pistón en la fase líquida y mezcla perfecta en la fase gas. Mediante un cálculo numérico se evaluó el contactor de membrana de fibra hueca para la eliminación de SO₂ cuando se emplea agua y N,N-dimetilanilina como absorbentes, comparando el

modo de operación asumiendo mojado y no mojado de la membrana.

Abstract

Removal of SO₂ from gas emissions by selective absorption into a liquid is a common method to reduce air pollution and environmental risks. The absorption efficiency is determined by the interaction between the gases and the liquid. A great number of gas desulphurization methods have been developed where aqueous or organic solvents are used as sorbents.

N,N-dimethylaniline (DMA) is an organic solvent used in the industry because its affinity with SO₂. This absorption is neither too strong nor too weak, thus absorption and desorption can occur leading to a regenerative process where SO₂ can be recovered. However, a direct contact between SO₂ and DMA leads to several environmental problems caused by solvent evaporation and drops dragging into the gas stream.

In order to increase the process efficiency and reduce environmental risks, a non-dispersive absorption process using hollow fibre membrane modules is developed in this work for a solvent zero emission process. The mass transfer into a fibre may be described by three main assumptions: gas-phase laminar flow, gas-phase plug-flow and gas-phase mixing. A numerical calculation was carried out to establish the performance of a hollow fibre membrane contactor for the removal of SO₂ when water and N,N-dimethylaniline are used as sorbents in order to compare both, wetted and non-wetted operating modes.

- 4.3. Luis P., Garea A., Irabien A., Sulfur dioxide non-dispersive absorption in N,N-dimethylaniline using a ceramic membrane contactor, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 83 (11) 1570 – 1577, 2008.**

Resumen

La eliminación de dióxido de azufre de emisiones gaseosas mediante absorción selectiva en un método común empleado para separar y concentrar el dióxido de azufre, reduciendo la contaminación del aire y los riesgos medioambientales. La N,N-dimetilanilina es un disolvente orgánico utilizado en múltiples aplicaciones industriales por su afinidad hacia el dióxido de azufre, dando lugar a un proceso regenerativo. Sin embargo, el empleo de torres de absorción y otros equipos en los que se produce un contacto directo entre la fase gas y líquida, origina la pérdida de disolvente debido a su volatilización y arrastre.

En este trabajo, se ha estudiado un procedimiento innovador basado en absorción no dispersiva en un contactor de membrana de fibra hueca cerámica para eliminar las pérdidas de disolvente por arrastre de gotas. La eficiencia de absorción varió entre un 40 y 50%, mostrando la viabilidad técnica del proceso. La densidad de flujo de dióxido de azufre a través de la membrana tiene una relación lineal con la concentración de SO₂ en la corriente gaseosa y un coeficiente global de transferencia de materia igual a $K_{overall} = (1.10 \pm 0.11) \times 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ha sido obtenido.

La transferencia de materia del contactor de membrana de fibra hueca para la absorción no dispersiva de dióxido de azufre en N,N-dimetilanilina ha sido estudiada. El modelo de transferencia de materia y los parámetros obtenidos permiten la evaluación del diseño del equipo para aplicaciones técnicas.

Abstract

Removal of sulfur dioxide from gas emissions by selective absorption is a common method to separate and concentrate sulfur dioxide and to reduce air pollution and environmental risks. N,N-dimethylaniline is an organic solvent used in some industrial applications for its sulfur dioxide affinity, leading to a regenerative process. However, the use of scrubbers and equipment in which direct contact between gas and liquid takes place leads to solvent losses due to evaporation and drops dragging.

In this work, an innovative procedure based on non-dispersive absorption in a ceramic hollow fibre membrane contactor was studied in order to avoid drops dragging. The absorption efficiency ranged between 40 and 50%, showing the technical viability of the process. The sulfur dioxide flux through the membrane has a linear relationship with the concentration of SO₂ in the gas stream and an overall mass transfer coefficient $K_{overall} = (1.10 \pm 0.11) \times 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ has been obtained.

The mass transfer behaviour of a ceramic hollow fibre membrane contactor for sulfur dioxide non-dispersive absorption in N,N-dimethylaniline has been studied. The main resistance is found to be the ceramic membrane and the effective diffusivity has been inferred. The mass transfer model and parameters allow the evaluation of equipment design for technical applications.

4.4. Luis P., Garea A., Irabien A., Zero solvent emission process for sulfur dioxide recovery using a membrane contactor and ionic liquids, Journal of Membrane Science, 330 (1 – 2) 80 – 89, 2009.

Resumen

La absorción selectiva en un líquido es un método ampliamente extendido para separar y concentrar el dióxido de azufre de emisiones gaseosas, reduciendo la contaminación del aire y los riesgos medioambientales asociados. La intensificación del proceso puede realizarse primero mediante la sustitución del equipo (e.g. torres de absorción) por un contactor de membranas con objeto de eliminar el arrastre de gotas y en segundo lugar, por la sustitución del absorbente (e.g. N,N-dimetilanilina) por líquidos iónicos para eliminar las pérdidas por volatilización del disolvente. De esta forma, un proceso de emisión de disolvente próxima a cero es desarrollado.

El líquido iónico etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio es empleado como líquido de absorción y los resultados son comparados con los obtenidos empleando N,N-dimetilanilina. Un módulo de fibras huecas cerámicas es el sistema de membranas empleado, donde la absorción de dióxido de azufre tiene lugar. Una corriente de gas con una composición típica de efluentes gaseosos de tostación de minerales fluye a través del lado de la carcasa y el líquido de absorción fluye en contracorriente por el interior de las fibras. La influencia del dióxido de carbono en la absorción es también evaluada y se han obtenido los coeficientes globales de transferencia de materia. La diferencia entre los coeficientes de transferencia de materia estimados y los valores experimentales para ambos disolventes es evaluada asumiendo mojado parcial de la membrana.

Abstract

Selective absorption into a liquid is a widespread method to separate and concentrate sulfur dioxide from gas emissions, reducing air pollution and environmental risks. Process intensification can be performed first by the substitution of the equipment (e.g. scrubbers) for a membrane device to avoid drops dragging, and second by the substitution of the absorption solvent (e.g. N,N-dimethylaniline) for ionic liquids to avoid solvent volatilization. According to this intensification, a zero solvent emission process has been developed.

The ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate is used as the absorption solvent and the results are compared to the N,N-dimethylaniline results. A ceramic hollow fibre module is the membrane device where the sulfur dioxide absorption takes place. A gas stream with a typical composition of roasting effluents flows through the shell side and the absorption liquid flows counter currently by the inside of the hollow fibres. The influence of carbon dioxide in the absorption is also evaluated and the overall mass transfer coefficients are calculated. The difference between the estimated mass transfer coefficients and the experimental results for both solvents is discussed assuming partial wetting of the membrane.

4.5. Luis P., Neves L.A., Afonso C.A.M., Coelho I.M., Crespo J.G., Garea A., Irabien A., Facilitated transport of CO₂ and SO₂ through Supported Ionic Liquid Membranes (SILMs), Desalination, in press.

Resumen

Las emisiones de dióxido de azufre (SO₂) y dióxido de carbono (CO₂) deben ser controladas debido a consideraciones medioambientales, económicas y sociales. Una propuesta interesante para la separación/concentración de SO₂ y CO₂ es el empleo de membranas soportadas con líquido iónico (SILMs).

Los líquidos iónicos son sales orgánicas con un punto de fusión menor de 100°C y una presión de vapor despreciable. Esta característica les convierte en compuestos interesantes para la absorción y recuperación de gases. Las SILMs presentan múltiples ventajas sobre las membranas soportadas convencionales debido a la alta estabilidad y carácter no volátil de los líquidos iónicos. De esta forma, las SILMs pueden ser utilizadas en la separación de SO₂ y CO₂ sin pérdidas de disolvente en la corriente de gases.

En este trabajo, las permeabilidades del aire, CO₂ y una mezcla de un 10 % vol SO₂-aire empleando SILMs basadas en diferentes materiales de membrana y diferentes líquidos iónicos han sido evaluadas.

Abstract

Sulfur dioxide (SO₂) and carbon dioxide (CO₂) emissions have to be controlled due to environmental, economic and social considerations. An interesting approach for SO₂ and CO₂ separation/concentration is the use of supported ionic liquid membranes (SILMs).

Ionic liquids (ILs) are organic salts with a melting point lower than 100°C and a negligible vapour pressure. This feature may convert them into interesting compounds for gas absorption and recovery. SILMs have many advantages over conventional supported liquid membranes due to the high stability and non-volatile character of ionic liquids. Thus, SILMs can be used in the separation of SO₂ and CO₂ without solvent losses in the gas stream.

In this work, the permeabilities of air, CO₂ and a mixture of 10 vol.%SO₂-air using SILMs based on different membrane materials and different ionic liquids have been evaluated.