

CENTRO: ESCUELA TECNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACION. SANTANDER

MEMBRANAS COMPUESTAS CON SELECTIVIDAD MEJORADA PARA LA SEPARACIÓN DE BUTANOL MEDIANTE PERVAPORACIÓN

TRABAJO FIN DE MASTER (TFM)

**MASTER UNIVERSITARIO EN INGENIERIA QUIMICA
POR LA UNIVERSIDAD DE CANTABRIA Y LA UNIVERSIDAD DEL
PAÍS VASCO/EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA**

Alumno Daniel Echevarría Villa

Fecha 02-03-2018

Firma



Directores

**Marcos Fallanza Torices
Eugenio Daniel Gorri Cirella**

Curso Académico

2017-2018

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 BUTANOL COMO COMBUSTIBLE DERIVADO DE PROCESOS FERMENTATIVOS ...	1
1.2 PERVAPORACIÓN	3
1.3 APLICACIONES DE LA PERVAPORACIÓN	5
1.3.1 Deshidratación de compuestos orgánicos	5
1.3.2 Separación de compuestos orgánicos del agua	6
1.3.3 Separación de mezclas de componentes orgánicos	7
1.4 INTENSIFICACIÓN DE PROCESOS QUE INTEGRAN LA PERVAPORACIÓN, Y SUS APLICACIONES	7
1.4.1 Aplicaciones en biotecnología	7
1.4.1.1 Procesos de fermentación-pervaporación	7
1.4.1.2 Procesos de reacción enzimática-pervaporación	8
1.4.2 Aplicaciones en la industria química	9
1.4.3 Aplicaciones en la industria petroquímica	10
1.4.4 Aplicaciones medioambientales	10
1.5 TIPOS DE MEMBRANAS DE PERVAPORACIÓN	10
2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS DEL TRABAJO	14
3.1 INSTALACIÓN DE PERVAPORACIÓN	15
3.2 EQUIPOS Y TÉCNICAS	18
3.2.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	19
3.2.3 Cromatografía de gases	20
3.2.4 Microscopía electrónica de barrido	21
3.3 SÍNTESIS DE MEMBRANAS	22
3.4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	23

3.5 METODOLOGÍA DE CÁLCULO	24
4. RESULTADOS.....	29
4.1 CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER.....	29
4.2 CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	31
4.3 RENDIMIENTO DE LAS MEMBRANAS SINTÉTICAS DE PERVAPORACIÓN	34
5. CONCLUSIONES Y FUTURAS INVESTIGACIONES	38
6. NOMENCLATURA.....	39
7. BIBLIOGRAFIA.....	41

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ventajas del butanol frente al etanol como biocombustibles.....	1
Figura 2. Proceso de producción del biobutanol.....	2
Figura 3. Diagrama del mecanismo de pervaporación.....	3
Figura 4. Esquema de los procedimientos en pervaporación: (a) pervaporación a vacío, (b) pervaporación con gas de arrastre, y (c) termopervaporación.....	5
Figura 5. Esquema de procesos de pervaporación (a) hidrófila y (b) organófila.....	6
Figura 6. Sistema integrado de fermentación y pervaporación.....	8
Figura 7. Configuraciones del sistema integrado de esterificación enzimática y pervaporación.....	9
Figura 8. Configuraciones del sistema integrado de destilación y pervaporación.....	9
Figura 9. Instalación de pervaporación.....	15
Figura 10. Esquema de funcionamiento para la planta de pervaporación.....	15
Figura 11. Imágenes correspondientes para (izquierda) el depósito de alimentación y (derecha) baño termostático.....	16
Figura 12. Imágenes correspondientes para (izquierda) bomba de circulación y (derecha) celda de membrana.....	17
Figura 13. Imágenes correspondientes para (izquierda) válvula de aguja para la recogida de muestras de alimentación y (derecha) bomba de vacío.....	18
Figura 14. Horno de vacío.....	19
Figura 15. Espectrofotómetro de rayos infrarrojos.....	19
Figura 16. Fórmula química para (a) Polieteramida en bloque (Pebax 2533, amida $y=0.2$, éter $x=0.8$) y (b) 1-Hexyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate (HmimFAP).....	20
Figura 17. Cromatógrafo de gases.....	20
Figura 18. Microscopio electrónico de barrido.....	21
Figura 19. Pasos y utensilios para la extracción de la membrana de la placa Petri y su incorporación en la celda de membrana.....	23

Figura 20. Espectros FTIR de membranas compuestas de Pebax/HmimFAP con diferentes composiciones, membranas de Pebax puro, y HmimFAP puro.....	30
Figura 21. Análisis SEM de la sección superficial (izquierda) y transversal (derecha) para las membranas (a) polimérica y (b) 90 % Pebax / 10 % HmimFAP.....	31
Figura 22. Análisis SEM de la sección superficial (izquierda) y transversal (derecha) para las membranas (a) 80 % Pebax / 20 % HmimFAP y (b) 70 % Pebax / 30 % HmimFAP....	32
Figura 23. Análisis SEM de la sección superficial (izquierda) y transversal (derecha) para las membranas (a) 60 % Pebax / 40 % HmimFAP y (b) 50 % Pebax / 50 % HmimFAP....	32
Figura 24. Análisis SEM de la sección superficial ampliada para las membranas (a) 100 % polimérica (b) 70 % Pebax / 30 % HmimFAP y (c) 50 % Pebax / 50 % HmimFAP.....	33
Figura 25. Análisis SEM de la sección superficial (izquierda) y transversal (derecha) para la membrana comercial.....	33
Figura 26. Gráfica para las permeabilidades de butanol de las membranas sintéticas y comercial.....	34
Figura 27. Gráfica para las permeabilidades de agua de las membranas sintéticas y comercial.....	35
Figura 28. Gráfica para las selectividades de las membranas sintéticas y comercial.....	36
Figura 29. Gráfica para los factores de separación de las membranas sintéticas y comercial.....	36

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Comparación de varios procesos integrados para la recuperación de butanol..3

Tabla 2. Índices de separación de pervaporación para la membrana comercial, membrana polimérica y la membrana con composición 70/30.....37

RESUMEN

PLABRAS CLAVE

Pervaporación, Butanol, Membranas de inclusión polimérica, Líquido iónico

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Recientes estudios realizados por investigadores del departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria, concretamente en el grupo de Procesos Avanzados de Separación, han evaluado la combinación de diversos líquidos iónicos con los polímeros Pebax 2533 y PVDF para la síntesis de membranas en pervaporación. Entre los líquidos iónicos que ofrecieron mayores selectividades se encuentra el HmimFAP, que junto a la combinación con el polímero Pebax 2533, obtuvieron los mejores resultados. A pesar de los buenos resultados, aún se debía de optimizar la relación en la composición entre polímero y líquido iónico que proporcionase mejores resultados para el rendimiento de la pervaporación.

De esta forma el principal objetivo de este Trabajo Fin de Master, se centró en el desarrollo de membranas de inclusión polimérica, incorporando diferentes cantidades de líquido iónico y de polímero, para la separación de mezclas butanol-agua mediante pervaporación.

Para el completo desarrollo del objetivo principal, se plantearon tres objetivos parciales; Se comenzó por desarrollar una metodología de fabricación de membranas densas de inclusión polimérica mediante la técnica de inversión de fases por evaporación del disolvente. A continuación se estudió la influencia de la composición de las membranas en la separación de mezclas butanol-agua. Por último se comparó el rendimiento de las membranas preparadas en el laboratorio con una membrana comercial.

RESULTADOS

En primero lugar, se procedió a realizar la caracterización de las membranas, mostrando unas propiedades mecánicas adecuadas para su uso en procesos de pervaporación, ya que estas presentan estructuras homogéneas y densas, sin presencia de poros o agujeros ocasionados por el método de síntesis en el laboratorio. Además de que tampoco se observa ninguna interacción química entre el polímero y el líquido iónico, conservándose las propiedades individuales de ambos componentes.

Por otro lado, con el estudio de las combinaciones entre polímero y líquido iónico, se obtuvieron los mejores resultados (PSI) para una combinación de 30 % de líquido iónico y 70 % de polímero, obteniéndose rendimientos casi 2 veces superior al obtenido con la membrana 100 % polimérica, y prácticamente 3 veces superior al obtenido mediante una membrana comercial.

Tabla 1. Índices de separación de pervaporación para la membrana comercial, membrana polimérica y la membrana con composición 70/30.

Membrana	PSI
Comercial	4624.98
Polimérica	6961.68
Pebax/HmimFAP (70/30)	12557.48

CONCLUSIONES

Con la elaboración del principal objetivo de este trabajo se ha demostrado la posibilidad de desarrollar membranas densas de inclusión polimérica cuyas propiedades mecánicas son adecuadas para su uso en procesos de pervaporación.

Por otro lado, gracias al estudio de la influencia de la composición de la membrana se ha podido seleccionar la combinación adecuada entre líquido iónico y polímero con mayor rendimiento para el proceso de separación, la cual fue para un 30 % de líquido iónico y para un 70 % de polímero, con índices de separación (PSI) aproximadamente 2 veces superior al obtenido con una membrana 100 % polimérica y casi 3 veces superior al obtenido con una membrana comercial.

BIBLIOGRAFÍA

- Gómez, L. Desarrollo de nuevas membranas compuestas para recuperación de butanol mediante pervaporación. Trabajo Final de Grado. Universidad de Cantabria, Santander, España, (2016).
- Gorri, D., Fallanza, M., Ortiz, A., Ortiz, I. Supported Liquid Membranes for Pervaporation Processes, in: E. Drioli, L. Giorno, and E. Fontananova (Eds.), *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, second edition, volume 2, section 2.11, pp. 332–354. Oxford: Elsevier (2017).

RESUME

KEYWORDS

Pervaporation, Butanol, Polymeric inclusion membranes, Ionic liquid

SCOPE

Recent studies carried out by researchers from the Department of Chemical and Biomolecular Engineering of the University of Cantabria, specifically in the group of Advanced Separation Processes, have evaluated the combination of various ionic liquids with the Pebax 2533 and PVDF polymers for the synthesis of membranes in pervaporation. Among the ionic liquids that offered the highest selectivities is the HmimFAP, which together with the combination with the Pebax 2533 polymer, obtained the best results. In spite of the good results, it was still necessary to optimize the ratio in the composition between polymer and ionic liquid that would provide better results for the performance of the pervaporation.

In this way, the main objective of this End of Master Project was focused on the development of polymeric inclusion membranes, incorporating different amounts of ionic liquid and polymer, for the separation of butanol-water mixtures by pervaporation.

For the full development of the main objective, three partial objectives were proposed; We began by developing a methodology for the fabrication of dense polymeric inclusion membranes by means of the technique of phase inversion by evaporation of the solvent. Next, the influence of the composition of the membranes in the separation of butanol-water mixtures was studied. Finally, the performance of the membranes prepared in the laboratory with a commercial membrane was compared.

RESULTS

First, the characterization of the membranes was carried out, showing suitable mechanical properties for use in pervaporation processes, since they present homogeneous and dense structures, no presence of pores or holes caused by the synthesis method in the laboratory. In addition to that no chemical interaction between the polymer and the ionic liquid is observed, conserving the individual properties of both components.

On the other hand, with the study of the combinations between polymer and ionic liquid, the best results (PSI) were obtained for a combination of 30% ionic liquid and 70% polymer, obtaining yields almost 2 times higher than that obtained with the membrane 100% polymeric, and practically 3 times higher than that obtained through a commercial membrane.

Tabla 1. Índices de separación de pervaporación para la membrana comercial, membrana polimérica y la membrana con composición 70/30.

Membrana	PSI
Comercial	4624.98
Polimérica	6961.68
Pebax/HmimFAP (70/30)	12557.48

CONCLUSIONS

With the development of the main objective of this work has been demonstrated the possibility of developing dense membranes of polymeric inclusion whose mechanical properties are suitable for use in pervaporation processes.

On the other hand, thanks to the study of the influence of the composition of the membrane it has been possible to select the appropriate combination between ionic liquid and polymer with higher performance for the separation process, which was for 30% of ionic liquid and for a 70% polymer, with separation rates (PSI) approximately 2 times higher than that obtained with a 100% polymeric membrane and almost 3 times higher than that obtained with a commercial membrane.

REFERENCES

- Gómez, L. Desarrollo de nuevas membranas compuestas para recuperación de butanol mediante pervaporación. Trabajo Final de Grado. Universidad de Cantabria, Santander, España, (2016).
- Gorri, D., Fallanza, M., Ortiz, A., Ortiz, I. Supported Liquid Membranes for Pervaporation Processes, in: E. Drioli, L. Giorno, and E. Fontananova (Eds.), *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, second edition, volume 2, section 2.11, pp. 332–354. Oxford: Elsevier (2017).

1. INTRODUCCIÓN

1.1 BUTANOL COMO COMBUSTIBLE DERIVADO DE PROCESOS FERMENTATIVOS.

Debido al agotamiento continuo de las fuentes fósiles para la elaboración de combustibles, se han realizado incansables investigaciones para explorar potenciales sustitutos de los combustibles derivados del petróleo. De esta forma, surgen los denominados biocombustibles, siempre y cuando su fuente sea biológica, obtenidos a partir de recursos renovables tanto por medio de procesos bioquímicos, como la fermentación microbiana, o termoquímicos, como la gasificación o la pirólisis, entre otros (Sánchez Bastardo, 2014).

Entre los combustibles obtenidos a partir de fuentes renovables fermentativas, tanto el butanol como el etanol se constituyen como potenciales sustitutos de los carburantes actuales, sin embargo, el butanol se consolida como una gran alternativa debido a las ventajas que presenta como combustible frente al etanol (figura 1).



Figura 1. Ventajas del butanol frente al etanol como biocombustibles (Nanda y cols. 2017).

El butanol, además de obtenerse mediante procesos de fermentación, también puede ser producido a través de rutas petroquímicas. La ruta original del proceso, iniciada en 1913, fue a través de la fermentación con acetona, butanol y etanol ("ABE"), pero esta perdió su interés debido a la incapacidad de competir con el proceso de producción petroquímica. Desde la crisis del petróleo en 1973 y el consiguiente aumento dramático en los precios del petróleo, se han buscado rutas alternativas para los derivados petroquímicos, lo que ha provocado una renovación del interés en la fermentación ABE (Dürre, 2007).

La producción de biobutanol por el proceso de fermentación ABE incluye varios pasos. Estos se muestran de forma resumida en el esquema de la figura 2. En el proceso se pueden utilizar numerosas materias primas diferentes que incluyen subproductos, desechos y residuos de la agricultura y la industria. Las etapas del proceso previas a la

fermentación incluyen una etapa de pretratamiento de materia prima, hidrólisis enzimática o ácida y, en algunos casos, también desintoxicación de inhibidores formados durante la etapa de pretratamiento. La fermentación consta de dos etapas: primero la fase acidogénica, donde las bacterias del género Clostridial producen ácidos acético y butírico, dióxido de carbono e hidrógeno a partir de azúcares. A continuación tiene lugar la fase solventogénica, donde los ácidos se convierten en acetona, butanol y etanol, normalmente en la proporción de 3:6:1. Después de la fermentación, los productos finales son recuperados y purificados (Niemistö y cols. 2013).

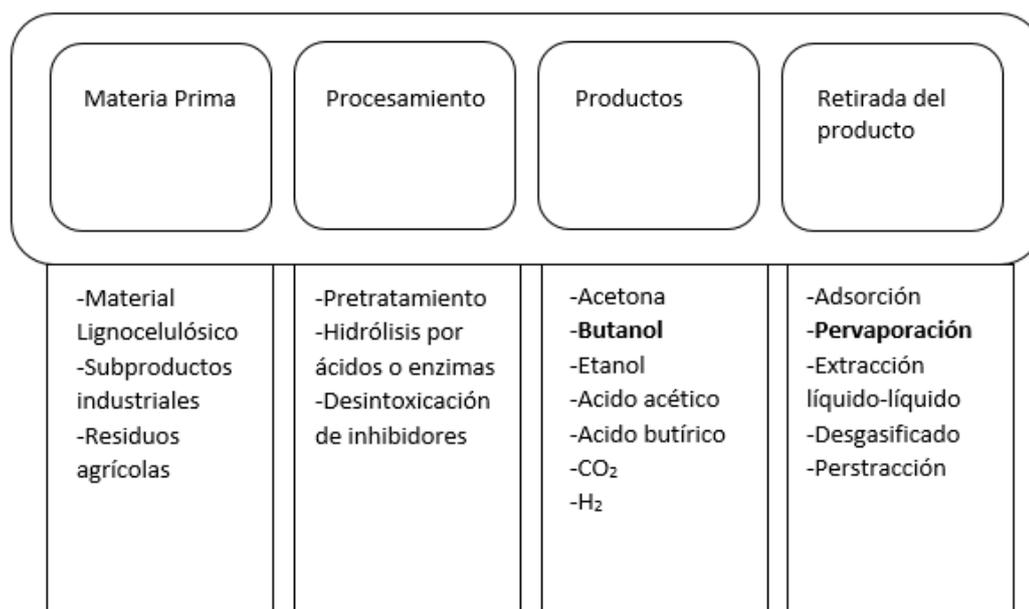


Figura 2. Proceso de producción del biobutanol (Niemistö y cols. 2013).

Generalmente, se obtiene menos del 2% de butanol en el proceso de fermentación ABE, debido a la fuerte citotoxicidad del butanol, ya que este presenta un carácter inhibitorio a bajas concentraciones (4-6 g/l) hacia los microorganismos que lo producen y detiene por completo su crecimiento a concentraciones de 20g/l (El-Zanati y cols. 2006). Además, el alto punto de ebullición del butanol (118 °C) junto a las bajas concentraciones de este en el medio de fermentación, hace que la recuperación del butanol por métodos convencionales, como puede ser la destilación, requiera de altos consumos de energía, que sobre un coste total en la producción de butanol de unos 2.000 \$/tonelada, el consumo de energía puede comprender aproximadamente el 20 %, mientras que más del 70 % proviene del consumo de materia prima y menos del 10 % corresponde a los costes de mano de obra y mantenimiento (Xue y cols. 2013), lo que ha restringido inevitablemente la industrialización del biobutanol.

Los costos de recuperación y purificación del butanol pueden reducirse mediante el uso de técnicas de separación más económicas y eficientes energéticamente. Diferentes variables, como la eficiencia de recuperación, los requisitos de energía, la economía, la seguridad y la complejidad del proceso, deben de equilibrarse al elegir el método de recuperación. Como resultado, las técnicas de recuperación "in-situ" integradas con la fermentación cobran cada vez más importancia, permitiendo reducir el consumo de

energía y concentrar el butanol con mayores selectividades. Tanto las ventajas como las desventajas, así como los requisitos energéticos y las selectividades para la recuperación y concentración del butanol para las técnicas alternativas a la destilación, se incluyen en la tabla 1.

Tabla 1. Comparación de varios procesos integrados para la recuperación de butanol (Xue y cols. 2014).

Tecnología	Ventajas	Desventajas	Selectividad	Consumo de energía (MJ/Kg)
Pervaporación	Alta selectividad	Problemas de obstrucción, coste de membrana	2-209	2-145
Extracción líquido-líquido	Alta selectividad	Coste del extractante, toxicidad para los productos, baja recuperación del extractante, problemas de emulsión	1.2-4100	7.7
Desgasificado	No presenta problemas de obstrucción, fácil de operar, bajo coste de equipos	Baja selectividad, baja eficiencia	4-22	14-31
Adsorción	Fácil de operar, bajo consumo de energía	Altos costes de material, baja selectividad	130-630	1.3-33
Perstracción	Alta selectividad, baja toxicidad para los productos	Problemas de obstrucción y costes de material	1.2-4100	7.7

La variabilidad en la selectividad y en el consumo de energía, dependen tanto del modo de operación del fermentador (discontinuo, semi-continuo o continuo), de las condiciones del proceso, de la materia prima, de la cepa bacteriana y de las características propias de cada técnica; tipo de membrana para la pervaporación y para la perstracción, tipo de extractante para la perstracción y la extracción líquido-líquido, tipo de material adsorbente para la adsorción, y condiciones para el condensador en el desgasificado (Xue y cols. 2014; Kumar y Gayen, 2011).

En concreto, la pervaporación es la que puede alcanzar menor consumo energético (El-Zanati y cols. 2006), además se ha demostrado que la pervaporación integrada con la fermentación incrementa el consumo del sustrato o materia prima, la productividad del proceso y el rendimiento en la fermentación ABE, siendo la pervaporación la tecnología más ampliamente investigada en relación con la fermentación ABE (Outram y cols. 2017).

1.2 PERVAPORACIÓN

La pervaporación (PV) es una tecnología de membranas utilizada para separar mezclas líquidas. El término "pervaporación" (PV) es una contracción de los términos permeación y evaporación, ya que se trata de un proceso de separación en el cual una mezcla líquida se pone en contacto con una membrana selectiva y uno de los componentes de la mezcla se transporta mediante permeación preferencial a través de la membrana, saliendo en fase vapor del otro lado de la membrana, como se muestra en la figura 3.

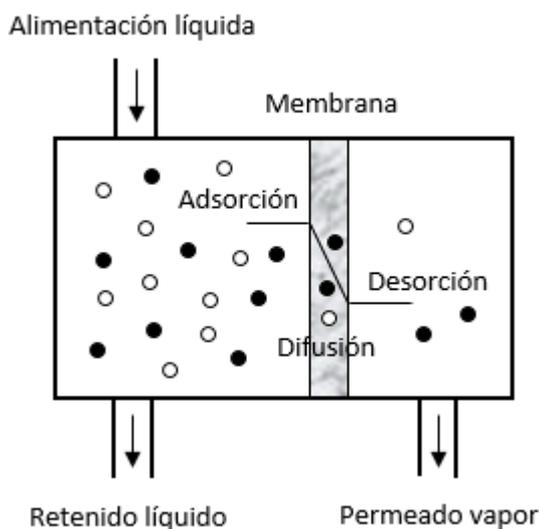


Figura 3. Diagrama del mecanismo de pervaporación.

Debido a que sólo es necesario evaporar una fracción de la mezcla, el consumo de calor latente es inferior al requerido en destilación, lo cual representa una gran ventaja de la PV en la separación de azeótropos y mezclas de componentes cuyo punto de ebullición está cercano son dos ventajas diferentes, una es el ahorro energético al no tener que evaporar tanta cantidad de la alimentación y por otro lado permite la separación de azeótropos.

El vapor obtenido como permeado es rico en el componente que permea de forma preferente y se condensa para posteriores tratamientos; por el contrario, el retenido se enriquece en el otro componente y puede bien ser utilizado en otro proceso o reciclado para mayor separación.

La pervaporación tiene lugar en tres etapas fundamentales, cuyo modelo se conoce como solución-difusión: adsorción de los componentes de la mezcla líquida en la membrana, difusión de los compuestos adsorbidos a través de la membrana y desorción en el lado del permeado, tal y como se muestra en la figura 3.

El cambio del estado físico de una solución líquida a una solución de vapor requiere energía (entalpía de vaporización). En consecuencia, tiene lugar una reducción de la temperatura de alimentación, como consecuencia, los intercambiadores de calor se agregan con frecuencia al sistema en el lado de la alimentación, a fin de mantener la temperatura constante.

La fuerza impulsora para la transferencia de materia a través de una membrana de pervaporación es el gradiente de potencial químico del componente que permea desde el líquido de alimentación hasta el vapor del permeado. Se expresa generalmente como gradiente de presiones parciales o de actividad de dicho compuesto. La fuerza impulsora se puede establecer de dos maneras para mantener una presión parcial reducida en el lado del permeado: aplicando vacío o mediante una purga con un gas de arrastre (figura 4). Para aumentar la fuerza impulsora para el transporte, la corriente de alimentación

puede precalentarse asegurando una presión parcial más alta de los componentes de la alimentación (ver Figura 4 (c) para un procedimiento de termopervaporación).

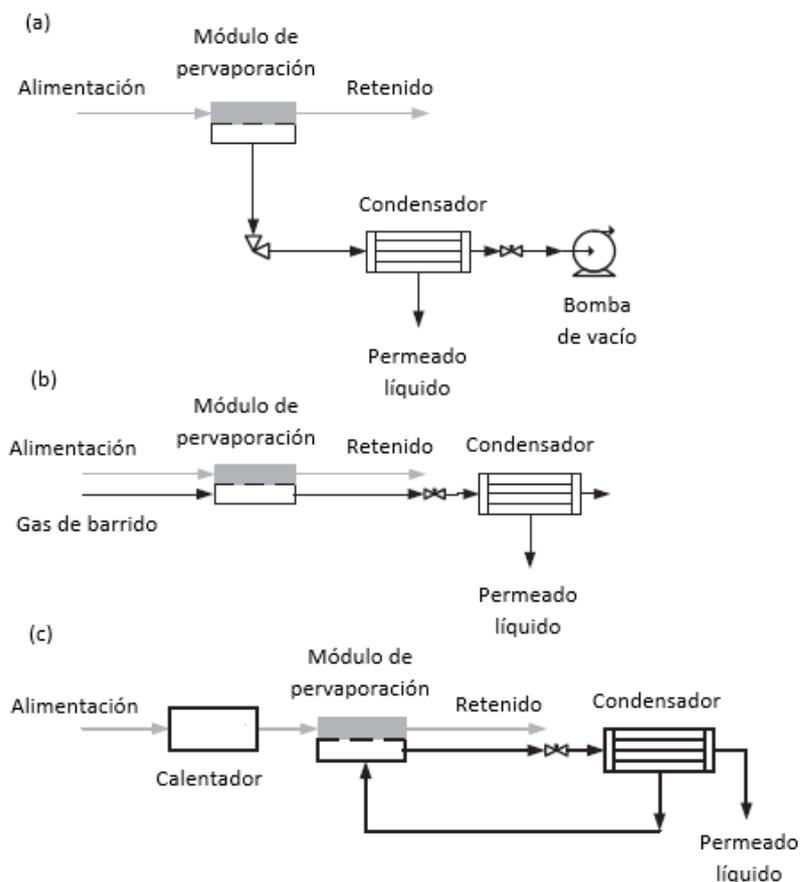


Figura 4. Esquema de los procedimientos en pervaporación: (a) pervaporación a vacío, (b) pervaporación con gas de arrastre, y (c) termopervaporación (Crespo y Branzinha, 2015).

1.3 APLICACIONES DE LA PERVAPORACIÓN

Las aplicaciones industriales de la pervaporación se clasifican en tres grupos: deshidratación de compuestos orgánicos, eliminación de compuestos orgánicos de disoluciones acuosas y separación de mezclas orgánicas.

1.3.1 Deshidratación de compuestos orgánicos

En este caso se utilizan membranas hidrófilas, a través de las cuáles se produce la permeación preferencial del agua, para la deshidratación de disolventes orgánicos, sobre todo mezclas azeotrópicas. Este tipo de aplicación sigue siendo hoy en día la principal actividad de pervaporación en la industria (Urutiaga y cols. 2007).

El empleo de una membrana hidrofílica fue la primera aplicación industrial para la deshidratación de disolventes orgánicos por pervaporación. Estas membranas separan el agua con flujos y selectividades variables en función de la estructura química de su capa activa así como de su morfología. La mayoría de las membranas hidrófilas

disponibles en el mercado están hechas de alcohol polivinílico (PVA), más o menos entrecruzado mediante agentes especiales para proporcionar la resistencia química necesaria en medios ácidos o solvatados. Por ejemplo, Gallego-Lizón y cols. (2002) utilizó membranas basadas en alcohol polivinílico para la separación de mezclas agua/t-butanol.

1.3.2 Separación de compuestos orgánicos del agua

Se trata de aplicaciones en que la concentración del compuesto orgánico en la mezcla es minoritaria. Se utilizan membranas organófilas con una permeación preferente por compuestos no polares. El ejemplo más importante para esta aplicación sería la separación de pequeñas cantidades de compuestos orgánicos en aguas contaminadas (Urriaga y cols. 2002). Otra aplicación para las membranas organófilas en pervaporación sería la recuperación de compuestos aromáticos en la industria alimentaria (Pereira y cols. 2005; García y cols. 2008), permitiendo la recuperación de sustancias de alto valor añadido, ya que ofrece la ventaja de trabajar a bajas temperaturas.

Por lo tanto, la pervaporación se puede dividir principalmente en dos procesos principales: pervaporación hidrófila y pervaporación organófila (figura 5).

- La pervaporación hidrófila utiliza una membrana hidrofílica para deshidratar soluciones orgánicas altamente concentradas. El agua es el compuesto que permea preferencialmente.
- La pervaporación organófila utiliza una membrana hidrofóbica para recuperar pequeñas cantidades de compuestos orgánicos diluidos en agua. Por lo tanto se utiliza para mezclas altamente diluidas. El compuesto orgánico es el que permea preferencialmente.

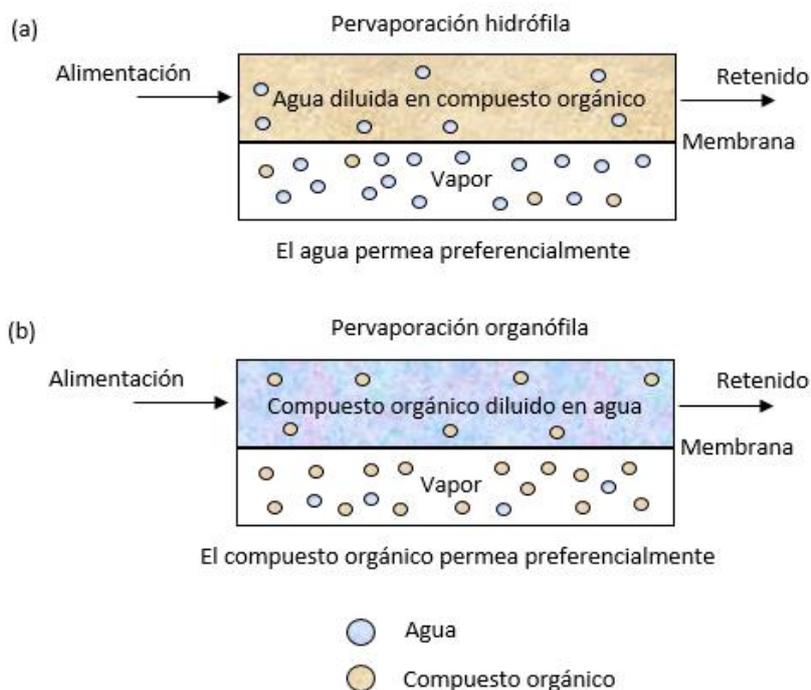


Figura 5. Esquema de procesos de pervaporación (a) hidrófila y (b) organófila.

1.3.3 Separación de mezclas de componentes orgánicos

Esta es la aplicación menos desarrollada, aunque en las últimas décadas han surgido numerosos trabajos de investigación debido al alto potencial de esta tecnología para la separación de mezclas de compuestos orgánicos. Para esta aplicación se utilizan las llamadas membranas organoselectivas. Por ejemplo, Gorri y cols. 2006, utilizaron membranas compuestas de PVA para el estudio del comportamiento de mezclas de metanol y acetato de metilo en experimentos de pervaporación, analizando la selectividad y el flujo de transferencia de materia con diferentes temperaturas de alimentación y diferentes concentraciones iniciales de metanol.

Las aplicaciones industriales de pervaporación para la separación de mezclas de componentes orgánicos se utilizan especialmente en la industria petroquímica. Por ejemplo, la implementación de la pervaporación en los tratamientos de la gasolina, no solo trata de reducir los compuestos aromáticos propios del combustible, sino que también se puede enfocar a la desulfuración de este, contribuyendo a la eliminación de las emisiones de SO_x en el aire (Lin y cols. 2009).

1.4 INTENSIFICACIÓN DE PROCESOS QUE INTEGRAN LA PERVAPORACIÓN, Y SUS APLICACIONES

Teniendo en cuenta los aspectos de intensificación del sistema, los procesos que integran la pervaporación, cambian los procesos convencionales a compactos, seguros, eficientes desde el punto de vista energético y ecológico, y las aplicaciones potenciales de este tipo de procesos generalmente cubren la separación de todo tipo de mezclas líquidas en todos los rangos de concentración.

Se pueden distinguir dos tipos de intensificación de proceso que integran la pervaporación: por un lado, una combinación de pervaporación con un reactor; por otra parte, una combinación de pervaporación con una o más tecnologías de separación.

1.4.1 Aplicaciones en biotecnología

Muchas investigaciones han evaluado la integración de la fermentación con la pervaporación, ya que esta última no causa daños térmicos, químicos o mecánicos para los microorganismos, además de ser económica y respetuosa con el medio ambiente. Por lo tanto, la pervaporación representa un enfoque ideal para la separación in situ, la concentración y la purificación de los productos de biorreacción en la biotecnología industrial moderna.

De esta forma, las aplicaciones en biotecnología representan la intensificación del proceso que combina la tecnología de pervaporación con un reactor o fermentador.

1.4.1.1 Procesos de fermentación-pervaporación

Durante la fermentación, la pervaporación se integra en el proceso para concentrar y separar los bioalcoholes empleando membranas organófilas o hidrófobas. La figura 6

representa un esquema del proceso, en el que se integran un fermentador, una sección de pretratamiento, y por último, un sistema de pervaporación.

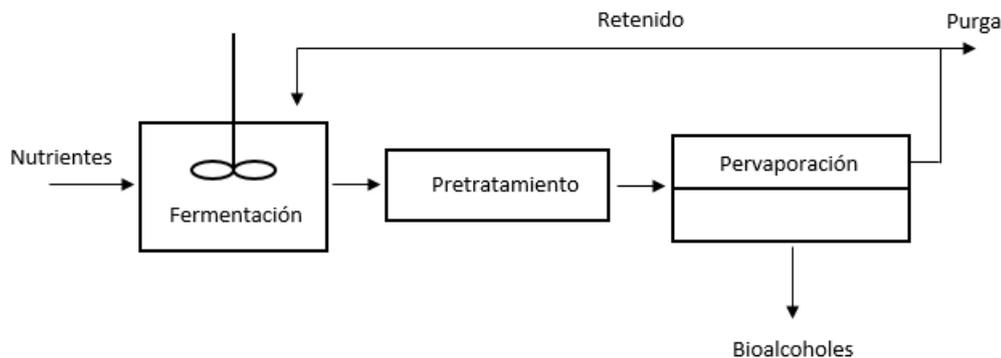


Figura 6. Sistema integrado de fermentación y pervaporación (Babalou y cols. 2015).

En el fermentador o biorreactor, se suministran los microorganismos para que ocurran las reacciones de fermentación, se introducen los nutrientes (azúcar, almidón, biomasa lignocelulósica, etc) y se deben de establecer las condiciones apropiadas de temperatura, agitación y pH para el crecimiento de los microorganismos, y por lo tanto, la producción de bioalcohol.

En la unidad de pretratamiento se emplean diversas técnicas para acondicionar la mezcla que sale del medio de fermentación. Por ejemplo, Zhang y cols. (2012) empleó una unidad de floculación-filtración para disminuir la cantidad de sólidos en suspensión en la mezcla, lo que puede afectar la eficacia de la pervaporación.

La sección de pervaporación permite obtener un flujo de permeado enriquecido en alcohol, mientras que el retenido se recircula al fermentador. Si el proceso opera en continuo durante largos periodos de tiempo, es necesario purgar para reducir los subproductos tóxicos y eliminar las células envejecidas, así como otros materiales sobrantes.

1.4.1.2 Procesos de reacción enzimática-pervaporación

En el campo de la biotecnología la pervaporación no se limita únicamente a la producción y purificación de bioalcoholes, sino que la integración con reacciones enzimáticas es otra aplicación interesante en este campo. Como ejemplo se encuentran las reacciones reversibles de esterificación, en las que se integra la pervaporación con un biorreactor para desplazar el equilibrio químico de la reacción y así incrementar la producción, ya que la esterificación es una reacción de equilibrio en la que la producción, y por consiguiente, aumento de la concentración de agua, evitan una alta conversión de la reacción (Sarkara y cols. 2010).

Para esta aplicación de la pervaporación, la bibliografía recoge el diseño de dos combinaciones; Por un lado, la configuración de extremo-muerto o “dead-end”, la cual incluye la separación y la reacción en el mismo compartimento de modo que la membrana también puede tener funciones de inmovilización de enzimas, sin embargo

el flujo de permeado puede ser menor debido tanto a la baja proporción de área de superficie de membrana, al volumen del reactor, como a la polarización de la concentración (Korkmaz y cols. 2011); Por otra parte, la configuración en la que el biorreactor queda acoplado con un módulo de pervaporación, donde el flujo de retenido se recircula al biorreactor (Ziobrowski y cols. 2009).. La figura 7 muestra las dos configuraciones.

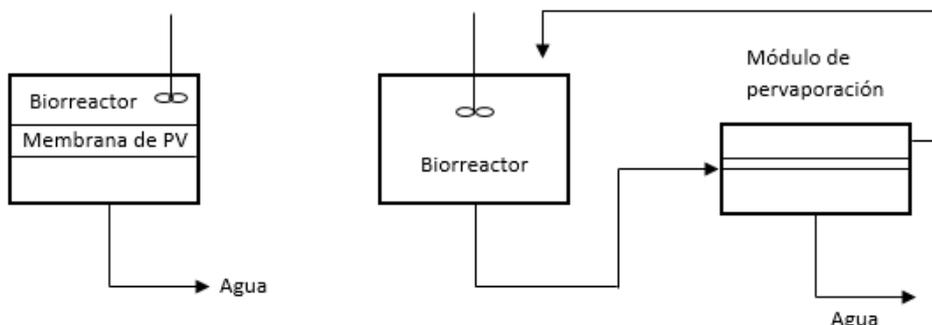


Figura 7. Configuraciones del sistema integrado de esterificación enzimática y pervaporación (Babalou y cols. 2015).

1.4.2 Aplicaciones en la industria química

La intensificación de procesos que integra la pervaporación para aplicaciones en la industria química, data principalmente sobre la deshidratación de alcoholes.

Los alcoholes son intermedios químicos y disolventes vitales en la industria química, sin embargo, su combinación específica con el agua forma azeótropos, y la separación de estas mezclas azeotrópicas por métodos convencionales como la destilación, requiere de grandes cantidades de energía, como ya se comentó al inicio de este proyecto.

Por lo tanto, una de las formas de rebajar estos niveles energéticos del proceso para la deshidratación de alcoholes es la integración de las tecnologías de pervaporación y destilación. Esta integración puede realizarse para dos casos diferentes: Por una parte, la pervaporación-destilación para reducir las pérdidas del alcohol (Sosa y Espinosa 2011); Por otra parte, la destilación-pervaporación para alcanzar un producto final con mayor pureza (Szitkai y cols. 2002). En la figura 8 se representa un esquema de los sistemas propuestos.

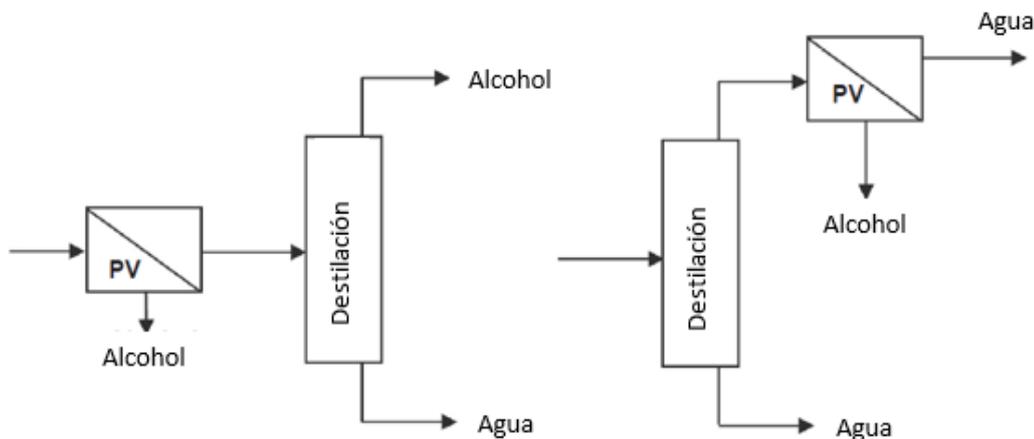


Figura 8. Configuraciones del sistema integrado de destilación y pervaporación (Babalou y cols. 2015).

Recientemente, Norkobilov y cols. (2017) han presentado un estudio sobre la integración de la pervaporación en el proceso de síntesis de etil terbutil éter (ETBE), consiguiendo una eficaz separación de la mezcla azeotrópica resultante de la reacción y, tratándose de una reacción reversible, al recuperar parte del etanol que no ha reaccionado y recircularlo al proceso, se consigue aumentar la conversión global.

1.4.3 Aplicaciones en la industria petroquímica

Uno de las principales preocupaciones relativas a la industria petroquímica reside en la creciente contaminación del aire, la cual ha llevado a mejoras significativas en la calidad del diésel y la gasolina en muchas partes del mundo. Una de las formas para reducir la contaminación producida por la combustión de los combustibles reside en la reducción de la concentración de especies de azufre en la gasolina.

Entre los procesos para eliminar el azufre, la hidrodesulfuración catalítica es una de las principales tecnologías, sin embargo este proceso de hidrotratamiento convencional necesita de altos costos de inversión y de operación, además de dar una reducción significativa del número de octanos causada por la saturación de olefinas. De esta forma, la integración de la pervaporación con unidades de destilación fraccionada e hidrodesulfuración puede conducir a reducciones significativas de los niveles de azufre (Mortaheb y cols. 2012).

1.4.4 Aplicaciones medioambientales

Desde un punto de vista ambiental, la pervaporación y su integración con otras técnicas pueden satisfacer objetivos regulatorios apropiados relativos a políticas ambientales. De esta forma, muchas investigaciones han considerado la aplicación de la pervaporación a las aguas residuales que contienen compuestos orgánicos volátiles, eliminando los VOC de las corrientes contaminadas y permitiendo su reutilización, reciclaje o eliminación.

Como ejemplo, se puede combinar la destilación a vacío como pretratamiento de aguas residuales con la pervaporación para eliminar metanol, formaldehídos, fenol y otras sustancias en aguas residuales (Kondo y Sato, 1994). Otro ejemplo sería la integración de la pervaporación y la fotocatálisis (Camera-Roda y Santarelli, 2007), utilizado para la eliminación de hidrocarburos clorados en el agua.

1.5 TIPOS DE MEMBRANAS DE PERVAPORACIÓN

La pervaporación se rige por las interacciones químicas entre las macromoléculas (que componen la membrana y los compuestos químicos contenidos en la disolución de alimentación) y las propiedades químicas y físicas de la membrana. Por ello, dependiendo de qué tipo de pervaporación se realice (hidrófila u organófila), la selección de la membrana será distinta, ya que según el modelo de solución-difusión, los principales factores que afectan la selectividad y la permeabilidad de una membrana serán la solubilidad y la difusividad a través de la membrana. Es deseable una diferencia considerable en los parámetros de solubilidad y difusividad de la especie permeante frente a las que no lo son para obtener una óptima separación.

Las membranas se preparan utilizando diferentes técnicas, dependiendo de los materiales de partida empleados, y se pueden clasificar como poliméricas e inorgánicas.

Las membranas poliméricas se usan ampliamente en los procesos de membranas debido a su relativa facilidad en la fabricación y costos asequibles. Los principales inconvenientes están representados por sus permeabilidades moderadas, bajas capacidades de separación y baja resistencia química y térmica.

Las membranas inorgánicas presentan altas permeabilidades y selectividades, además de altas estabilidades térmicas y químicas. Sin embargo, limitaciones como el alto costo y la baja estabilidad mecánica asociadas con los complicados procedimientos de fabricación hacen que la producción y la aplicación de membranas inorgánicas esté más restringida que las membranas poliméricas.

Para mejorar el rendimiento general de las membranas de pervaporación representado por el factor de separación, la bibliografía recoge una serie de técnicas que optimizan las relaciones entre selectividad y permeabilidad. A continuación, y de acuerdo a la temática de este proyecto, se mencionan algunas de ellas: Pervaporación con membranas poliméricas heterogéneas, pervaporación con membranas compuestas poliméricas y pervaporación con membranas líquidas soportadas (SLMs).

La primera técnica consiste básicamente en la formación de membranas con capas de diferentes polímeros. Por ejemplo, Li y cols. (2010) utilizaron membranas heterogéneas compuestas por una capa de polidimetilsiloxano (PDMS), una capa de soporte de polietileno (PE) y otra capa de soporte de alta rigidez mecánica de metal perforado, para la recuperación de 1-butanol mediante pervaporación. Con la configuración, PDMS/PE/soporte metálico, obtuvieron resultados para el flujo total de $132 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, y de 32 para el factor de separación, a una temperatura de 37°C y una concentración de butanol en la mezcla de alimentación de 2%. La principal desventaja de estas membranas es el bajo flujo de permeado, ya que para lograr mayor estabilidad a lo largo del tiempo, es necesario aumentar el espesor, y por consiguiente se disminuye el flujo de permeado, a pesar de aumentar el factor de separación. Comparando la información anterior con la publicación de Setlhaku y cols. (2013), en la que utilizaron membranas puramente poliméricas de PDMS para la recuperación de butanol por pervaporación a 37°C , se observa como el flujo aumenta con valores por encima de los $400 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, sin embargo el factor de separación disminuye, con un valor de 26,4, para mezclas de 5,89 % de butanol en la alimentación.

En general, a diferencia de las membranas compuestas que se describen más adelante, las membranas poliméricas heterogéneas no muestran una mejora significativa del rendimiento de la pervaporación sobre las membranas puramente poliméricas. Por ejemplo, Liu y cols. (2011) obtuvieron mejores resultados con membranas cerámicas compuestas por PDMS para la recuperación de butanol, con valores de flujo de $457 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y un factor de separación de 26,1 a 40°C , para mezclas de 1 % de butanol en la alimentación, entendiéndose que a menor concentración inicial de butanol, se debería obtener menor flujo, ya que el flujo total se incrementa linealmente conforme aumenta la concentración inicial de butanol (Jeon y cols. 2012), de ahí que los resultados obtenidos sean mejores.

Con el desarrollo de las membranas compuestas, no solo se pretendió mejorar la permeabilidad, y sobre todo, la selectividad de las membranas poliméricas, sino también la resistencia y estabilidad (física y química) a largo plazo, ya que estas dos últimas características son de las que carecen los materiales poliméricos, a diferencia de los materiales inorgánicos. De esta forma, las membranas compuestas se desarrollaron con la intención de incorporar las ventajas de ambos materiales, es decir, la fácil procesabilidad y bajos costes de los polímeros, con la alta selectividad, resistencia y estabilidad de los materiales inorgánicos.

Por lo general, las membranas compuestas consisten en un material inorgánico disperso dentro de una matriz polimérica, de las cuales, la bibliografía recoge una multitud de combinaciones posibles. Por ejemplo, Tan y cols. (2015) preparó y caracterizó membranas compuestas que incorporan zeolita ZSM-5 con polieteramida en bloque (Pebax) para la pervaporación de n-butanol, mientras que Yen y cols. (2012) empleó membranas compuestas de nanotubos de carbono (CNT) con Pebax para la pervaporación integrada en un sistema de fermentación ABE para la recuperación de butanol.

Aunque las membranas compuestas generalmente exhiben permeabilidades y selectividades mejoradas en comparación con las membranas puramente poliméricas, aún se deben realizar desarrollos dentro de la química de polímeros para superar los problemas del envejecimiento, la sensibilidad a los agentes de limpieza y el ensuciamiento. Algunos autores proponen implementar la tecnología de ultrafiltración antes del módulo de pervaporación para evitar problemas de ensuciamiento, de forma que las células o microorganismos se recirculen de nuevo al fermentador (Huang y cols. 2014).

Las membranas líquidas soportadas proporcionan otro enfoque para mejorar el rendimiento de la pervaporación. En un sistema SLMs, la fase extractiva orgánica (disolvente) se inmoviliza mediante fuerzas capilares en los poros de un soporte polimérico microporoso que separa la disolución de alimentación y la fase de extracción (Zarca y cols. 2016).

En los sistemas de fermentación ABE, se han estudiado las SLMs para separar el butanol utilizando disolventes convencionales, como alcohol oleico (Thongsukmak y Sirkar, 2007), y más recientemente, líquidos iónicos (Izák y cols. 2008a), ya que estos últimos muestran un gran potencial para la recuperación del butanol (Chapeaux y cols. 2008; Huang y cols. 2014).

Aunque los sistemas SLMs presenten potenciales propiedades desde un punto de vista técnico, proporcionando altos factores de separación y altos flujos, su aplicación en procesos industriales reales es limitada debido a su limitada estabilidad mecánica en el tiempo, comprometida principalmente por la pérdida del disolvente, ya sea porque se disuelve en la fase de alimentación o por fugas debido a la diferencia de presión entre ambas caras de la membrana (Huang y cols. 2014). Para minimizar estos problemas de estabilidad, actualmente se está estudiando el uso de membranas poliméricas de inclusión (PIM), las cuales se forman habitualmente como una película fina y estable al

fundir una disolución de mezcla viscosa compuesta de un extractante líquido y un polímero base.

Debido a las prometedoras propiedades que muestran los líquidos iónicos, el empleo de estos como extractantes líquidos en membranas poliméricas de inclusión ha sido evaluado por algunos autores para recuperar productos volátiles provenientes de medios de fermentación (etanol, acetona, y principalmente, butanol) en disoluciones acuosas (Matsumoto y cols. 2011).

Aunque el empleo de las membranas poliméricas de inclusión proporcione resultados prometedores tanto de permeabilidad como de selectividad, la estabilidad de la membrana depende en gran medida de la compatibilidad y la miscibilidad parcial entre el polímero y el líquido iónico, lo que da lugar a la formación de regiones diferenciadas entre líquido iónico y polímero. La pérdida de líquido iónico ubicado en estas regiones es, de hecho, el principal mecanismo de degradación de las membranas poliméricas de inclusión durante el proceso de pervaporación (Gorri y cols. 2017).

Por lo tanto, y dada la gran cantidad de combinaciones entre polímero y líquido iónico, se deben realizar más estudios con respecto a sus interacciones que finalmente determinen su potencial compatibilidad.

2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS DEL TRABAJO

Dado que la elección apropiada tanto del polímero como del líquido iónico en membranas poliméricas de inclusión es esencial para alcanzar un óptimo equilibrio entre permeabilidad, selectividad y estabilidad, recientes estudios realizados por investigadores del departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria (Gómez, 2016), concretamente en el grupo de Procesos Avanzados de Separación, han evaluado la combinación de diversos líquidos iónicos con los polímeros Pebax 2533 y PVDF para la síntesis de membranas en pervaporación. Entre los líquidos iónicos que ofrecieron mayores selectividades se encuentra el HmimFAP, que junto a la combinación con el polímero Pebax 2533, obtuvieron los mejores resultados.

A pesar de los resultados prometedores para la combinación Pebax/HmimFAP, aún se debe de optimizar la relación en la composición entre polímero y líquido iónico que proporcione mejores resultados para el rendimiento de la pervaporación.

De esta forma se establece como principal objetivo el desarrollo de membranas de inclusión polimérica, incorporando diferentes cantidades de líquido iónico y de polímero, para la separación de mezclas butanol-agua mediante pervaporación.

Para poder desarrollar este objetivo global se han planteado los siguientes objetivos parciales:

- Desarrollo de una metodología de fabricación de membranas densas de inclusión polimérica mediante la técnica de inversión de fases por evaporación del disolvente.
- Estudio de la influencia de la composición de las membranas en la separación de mezclas butanol-agua.
- Comparación del rendimiento de las membranas preparadas en el laboratorio, con una membrana comercial.

3. DESARROLLO

3.1 INSTALACIÓN DE PERVAPORACIÓN

El estudio de la viabilidad de la tecnología de pervaporación incorporando las membranas poliméricas de inclusión empleadas en este proyecto para la separación de la mezcla butanol-agua, se realizó utilizando la instalación mostrada en la figura 9. Su funcionamiento aparece esquematizado en el diagrama de la figura 10.



Figura 9. Instalación de pervaporación.

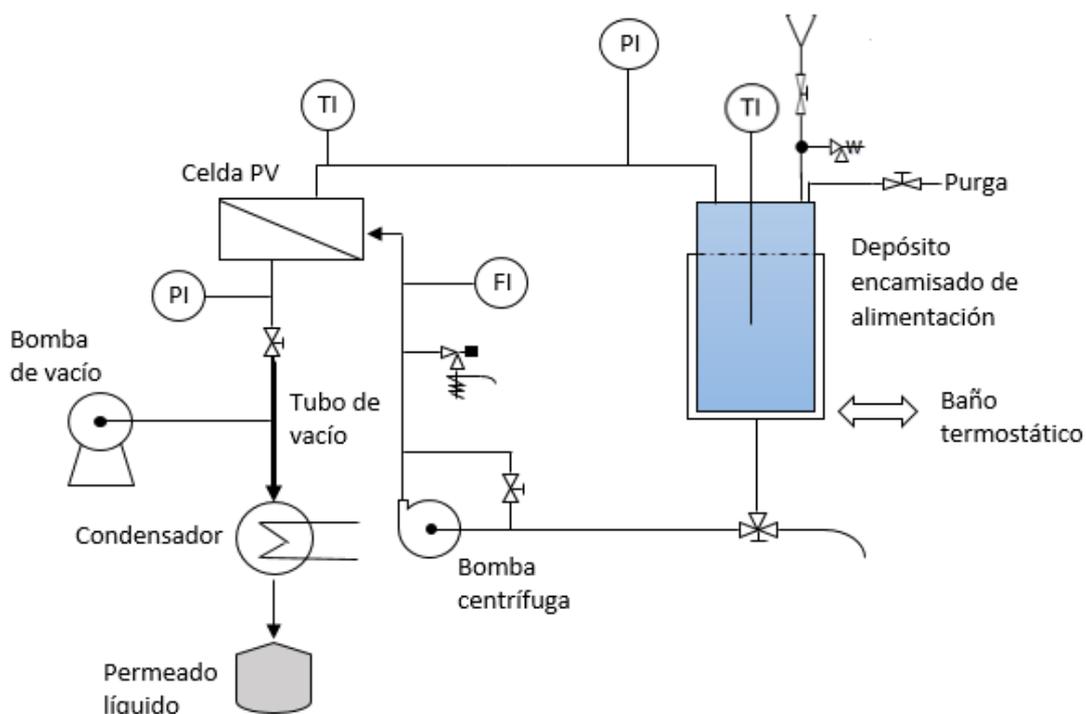


Figura 10. Esquema de funcionamiento para la planta de pervaporación.

La fase acuosa de la alimentación, formada por una mezcla butanol-agua al 2% en peso de butanol, se hace circular mediante una bomba centrífuga desde el depósito de alimentación, pasando a través de la celda de membrana y recirculándose, de nuevo, al depósito de alimentación, donde la mezcla pasa a estar más diluida al retirarse el butanol. Al otro lado de la membrana, mediante una bomba de vacío, se extrae el permeado en fase vapor, que una vez condensado se recoge en un depósito de permeado líquido.

La mezcla líquida de alimentación se introduce en un depósito cilíndrico de dos litros de capacidad, el cual puede verse en la figura 11 (izquierda). El depósito dispone de un encamisado para el intercambio de calor, y está cerrado superiormente con una tapa roscada con junta de Teflón para asegurar la estanqueidad. La tapa dispone de tres elementos acoplados:

- Tubería para la entrada de la alimentación, provista con un embudo de Teflón y válvula de cierre. Esta tubería está comunicada por una conexión en T, tanto con la tubería de retorno de la celda de membrana, como con una válvula de seguridad (Hoke 6532 G6YMMI, regulable en el rango 20 – 75 psi).
- Termómetro analógico (Gulbinat).
- Tubería con válvula de cierre, para permitir la purga de aire.

La tubería de retorno de la celda de membrana incorpora un manómetro Cole-Parmer, permitiendo la lectura, y por consiguiente, la regulación de la presión en el interior de la instalación, realizándose la purga de aire para evitar el efecto de vacío que se pueda generar en esta (pudiendo causar problemas en la bomba de circulación).

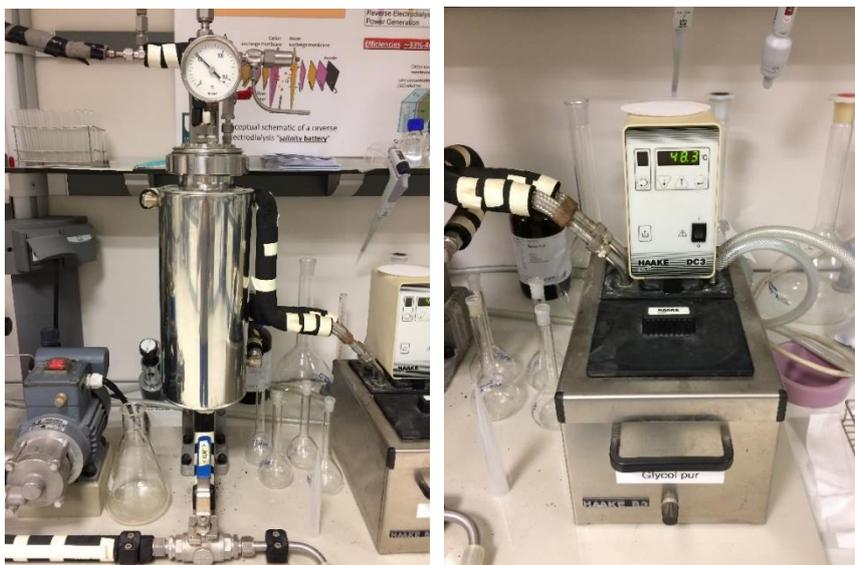


Figura 11. Imágenes correspondientes para (izquierda) el depósito de alimentación y (derecha) baño termostático.

La mezcla de butanol-agua contenida en el depósito, se calienta mediante el bombeo de un fluido de transferencia térmica (etilenglicol) al encamisado del depósito de

alimentación desde un baño termostático (DC30-B3, Haake, Germany), el cual se muestra en la figura 11 (derecha). EL baño termostático incorpora un serpentín de acero inoxidable para la circulación del líquido refrigerante. En este caso se utilizó agua de red como líquido de refrigeración para mantener una temperatura constante de 50 °C, ya que esta es la temperatura a la que se realizaron todos los experimentos.

Una vez que el termómetro analógico del depósito de alimentación marque 50 °C, se enciende la bomba centrífuga para la circulación del fluido a través de la instalación. La bomba es un modelo SPY-2071, suministrada por Speck, cuya ilustración puede verse en la figura 12 (izquierda). En torno a la bomba se dispone un by-pass que permite modificar la fracción de fluido que pasa por esta.



Figura 12. Imágenes correspondientes para (izquierda) bomba de circulación y (derecha) celda de membrana.

Para la lectura del caudal la instalación cuenta con un rotámetro, suministrado por Tecfluid. Este permite medir caudales desde 1l/min hasta 10 l/min, sin embargo, el rotámetro no se utilizó durante los experimentos, ya que se trabajó a caudales elevados para evitar fenómenos de polarización de la concentración, evitando la aparición de una resistencia a la transferencia de materia en la capa difusional entre la alimentación y la membrana.

La celda de membrana, de tamaño circular, se compone de dos placas de acero inoxidable. La placa superior dispone de dos tuberías acopladas, correspondientes a la tubería de circulación de la mezcla de alimentación, y a la tubería de circulación del retenido. A su vez, la placa inferior dispone únicamente de la tubería de circulación del permeado en fase vapor. La membrana empleada en los experimentos está soportada por un disco de metal sinterizado y la celda queda sellada herméticamente por medio de una junta tórica, estando el cierre de la celda asegurado por cuatro bulones exteriores. Se puede observar la fotografía correspondiente a la celda de membrana en la figura 12 (derecha). Para el control de la temperatura en la celda de membrana, se dispone de un termómetro digital (modelo D-79853, Testo GmbH & Co, Lenzkirch)

Para realizar la recogida de muestras correspondiente a la fase acuosa de alimentación, la tubería de circulación de la mezcla de alimentación incorpora un sistema de muestreo, que consiste en una válvula de aguja conectada a un serpentín capilar (figura 13 (izquierda)).

Mediante una bomba de vacío de diafragma, modelo PC 3004 VARIO, suministrada por la empresa Vacuubrand, se aplica vacío al otro lado de la membrana y se extrae el permeado en fase vapor, que una vez condensado se recoge en un balón o depósito de permeado líquido. Esta bomba permite ejercer un vacío máximo de 1,5 mbar y un caudal de 4,6 m³/h. La fotografía de la figura 13 (derecha) muestra la bomba de vacío con más detalle.

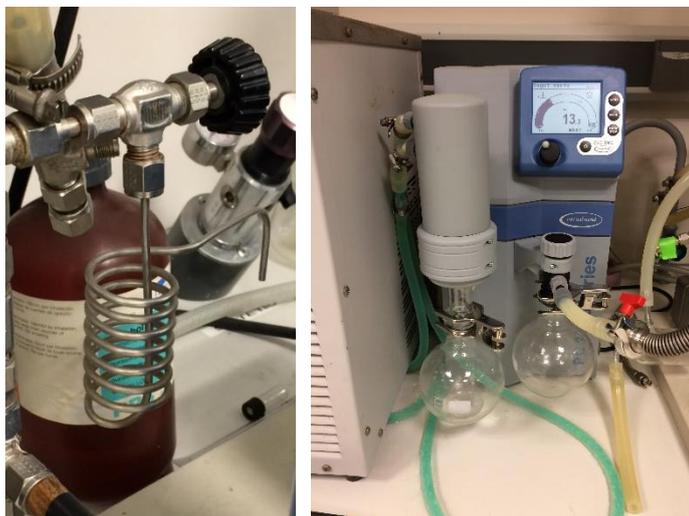


Figura 13. Imágenes correspondientes para (izquierda) válvula de aguja para la recogida de muestras de alimentación y (derecha) bomba de vacío.

Para condensar el permeado en fase vapor, se utilizó un baño frigorífico (Refrigerated circulating baths), de la marca PolyScience, empleando etilenglicol como líquido de transmisión térmica para condensar la fase gaseosa. El etilenglicol, se bombea desde el baño hasta el depósito de permeado gaseoso, donde circula a través de un serpentín, y nuevamente se recircula al condensador. El permeado, ya condensado, se recoge en un depósito circular o balón.

3.2 EQUIPOS Y TÉCNICAS

3.2.1 Horno de vacío

El horno de vacío empleado en los procedimientos de síntesis de membranas, corresponde a un modelo VO200, suministrado por la empresa multinacional Mermmet, con un rango de temperatura de trabajo comprendido entre 5°C por encima de la temperatura ambiente hasta +200°C. Por otro lado, permite un rango de vacío con un ajuste de 5 mbar a 1100 mbar, con una precisión de 1 mbar. Se puede observar una fotografía correspondiente al equipo en la figura 14.



Figura 14. Horno de vacío.

3.2.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Para el estudio de las interacciones que puedan presentarse entre el polímero y el líquido iónico, se realizaron análisis mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier. El equipo corresponde a un Perkin Elmer spectrum 65 FT IR, cuya fotografía puede observarse en la figura 15.

El análisis de la transmitancia con respecto a la longitud de onda, permitirá identificar los grupos funcionales o nuevos enlaces formados entre el polímero y el líquido iónico. Los análisis fueron realizados para todas las membranas utilizadas en los experimentos de pervaporación, es decir, para membranas Pebax/HmimFAP de: 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 y 50/50. También se analizó la transmitancia tanto del líquido iónico como del polímero por separado, para tener una referencia clara de las posibles interacciones que hubieran podido formarse.



Figura 15. Espectrofotómetro de rayos infrarrojos.

Para una mejor interpretación de los resultados de la transmitancia de ambos componentes, la figura 16 incluye las fórmulas químicas correspondientes tanto para el polímero como para el líquido iónico.

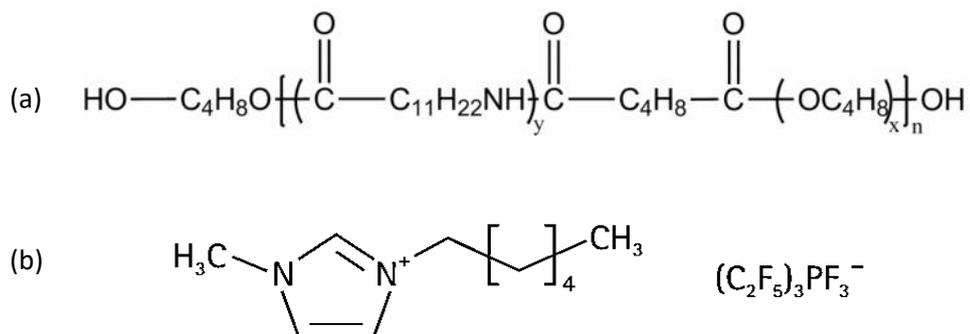


Figura 16. Fórmula química para (a) Polietaramida en bloque (Pebax 2533, amida $y=0.2$, éter $x=0.8$) y (b) 1-Hexyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate (HmimFAP).

3.2.3 Cromatografía de gases

Para separar y analizar de forma cuantitativa la mezcla de butanol-agua tanto de las muestras de alimentación como de permeado, se emplea la cromatografía de gases como técnica analítica. El equipo empleado fue un cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama (GC-FID) modelo GC-2010, suministrado por la marca Shimadzu, el cual se muestra en la fotografía de la imagen 17.



Figura 17. Cromatógrafo de gases.

El cromatógrafo puede tratar un total de 32 muestras, cada una de las cuales es calentada hasta una temperatura de 80 °C durante 10 minutos hasta alcanzar el equilibrio líquido-vapor. El cromatógrafo trabaja mediante el método de inyección utilizando la técnica de headspace, de esta forma, una vez que la muestra alcanza el

equilibrio líquido-vapor, se introduce una aguja en el tapón del frasco, extrayendo 250 μ l de vapor y transportándolo a un inyector, ubicado en el interior del horno principal (horno de columna), que mantiene una temperatura de 250 °C. El inyector conecta con una columna semicapilar de un compuesto determinado (fase estacionaria) de 30 metros de longitud enrollada de manera helicoidal, por la que circula tanto el gas portador (fase móvil) como el vapor. El gas portador utilizado en este caso es Helio. Los componentes que constituyen el vapor se separan mediante un mecanismo de partición, dependiendo de la afinidad que presenten por la fase estacionaria. Estos componentes emergen de la columna a intervalos discretos y pasan a través del detector de ionización de llama.

Por otra parte, es necesario realizar unas disoluciones patrón para graficar una recta de calibrado, necesaria para la lectura de los resultados que registra el cromatógrafo. Las disoluciones corresponden a los siguientes porcentajes en peso de butanol: 0,5, 1, 2 y 2,5.

3.2.4 Microscopía electrónica de barrido

Para la caracterización superficial de las membranas se utilizó una técnica de microscopía electrónica, concretamente la microscopía electrónica de barrido (SEM), cuyo microscopio, de modelo EVO MA15, perteneciente a la marca Zeiss, se muestra en la figura 18.



Figura 18. Microscopio electrónico de barrido.

El análisis estructural se realizó tanto para la zona transversal como superficial de las membranas. Esto permitió comprobar de manera la estructura microscópica, además de poder analizar cómo se distribuye tanto el polímero como el líquido iónico en la conformación de las membranas.

3.3 SÍNTESIS DE MEMBRANAS

Para la preparación de las membranas, se aplicó el método de inversión de fase, característico por el cambio de fase que experimenta el polímero de forma controlada de fase líquida a estado sólido. Dentro de las técnicas de inversión de fase, se utilizó la precipitación por evaporación del disolvente. En este caso, el polímero se disuelve en un disolvente apropiado y la disolución obtenida se distribuye sobre un soporte, dejándose evaporar el disolvente en una atmósfera adecuada.

Por lo tanto, la síntesis de las membranas compuestas Pebax/HmimFAP, requiere de tres compuestos:

- 1-Butanol (CAS nº 71-36-3) como disolvente.
- Pebax 2533 SA 01 (CAS nº 77402-38-1) como polímero.
- 1-Hexyl-3-metilimidazolio tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate (CAS nº 713512-19-7) como líquido iónico (HmimFAP).

Para su síntesis, se pesan en un vial 0,15 gramos de polímero y la cantidad necesaria de líquido iónico, es decir, la cantidad de polímero siempre será la misma (mismo espesor de membrana) pero la cantidad de líquido iónico varía en función de la composición que se quiera tener de este en la membrana. De esta forma, las membranas preparadas tuvieron la siguiente composición polímero/líquido iónico (Pebax/HmimFAP): 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 y 50/50. Además, para comparar los resultados obtenidos con las membranas sintéticas, se empleó una membrana comercial de Pebax de la marca Pervatech.

De acuerdo a la técnica de precipitación por evaporación del disolvente, una vez pesadas las cantidades tanto de polímero como de líquido iónico, se añaden 6 mililitros de 1-butanol (disolvente) junto con un pequeño imán a cada uno de los viales, cerrándolos a continuación. Posteriormente, cada uno de estos viales se deposita en una placa agitadora-calefactora, que con ayuda del imán, el polímero se disolverá junto al 1-butanol y al líquido iónico, a una temperatura controlada. Una vez que se obtenga una mezcla homogénea se dejan cada uno de los viales reposar unos 30 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente se retira el imán y se vierte el contenido sobre una placa Petri, asegurándose de que la mezcla se distribuya homogéneamente sobre la superficie. A continuación, se depositan cada una de las placas en el horno de vacío durante toda la noche, ajustando este a una temperatura de 30 °C y a una presión inferior a 10 mbar. Es muy importante que la temperatura del horno se encuentre en 30 °C, ya que si esta se encuentra por encima de ese valor, el disolvente podría evaporarse muy rápido y ocasionar pequeñas roturas en la estructura de la membrana. Por último, se retiran las placas del horno y se dejan listas para emplearlas en la instalación de pervaporación.

Para incorporar las membranas en la celda, se utiliza un soporte circular con un diámetro exactamente equivalente al diámetro interior que presenta la celda de membrana. Este soporte se posiciona sobre la membrana y con ayuda de una cucharilla se extrae la membrana de la placa Petri, junto al soporte. Para su incorporación en la celda, se utiliza

una junta tórica para asegurar la estanqueidad entre las cámaras de alimentación y permeado y sellar así la celda de membrana, como ya se comentó anteriormente. La figura 19 muestra los pasos para incorporar la membrana en la celda.

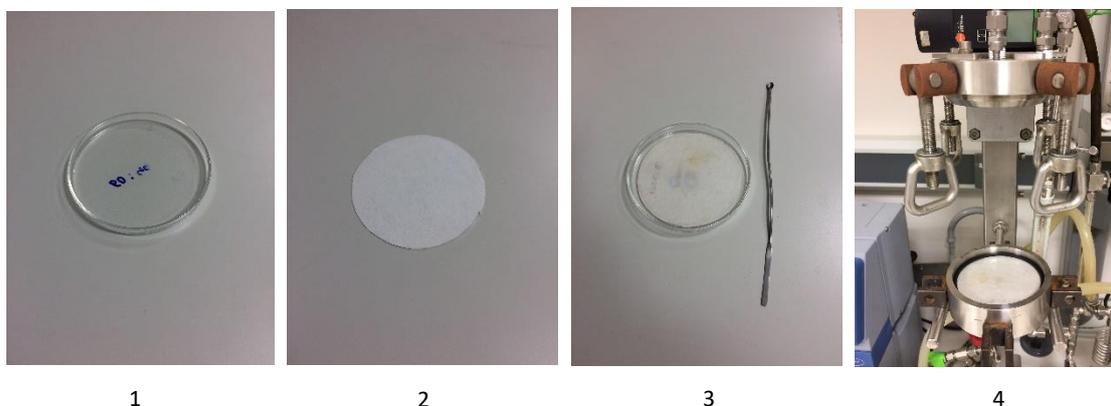


Figura 19. Pasos y utensilios para la extracción de la membrana de la placa Petri y su incorporación en la celda de membrana.

3.4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se comienza por preparar 2 litros de disolución de alimentación con una concentración del 2 % en peso de butanol en agua. Para ello se pesan 40 gramos de butanol, que se vierten en un matraz aforado de 2 litros, añadiendo agua desionizada hasta enrasar el matraz. Esta disolución se vierte en el depósito de alimentación, asegurándose de que la válvula de drenaje del depósito este cerrada. A continuación se enciende tanto el baño termostático como el condensador. El procedimiento no se inicia hasta que el termómetro analógico del depósito de alimentación marque los 50°C, lo que puede durar unos 20 minutos. Durante este tiempo se introduce con cuidado la membrana en la celda, verificando que la junta sella adecuadamente el borde de la membrana. Para comprobar que no hay fugas, se enciende la bomba de vacío y se abre la válvula de permeado. Esto último también permitirá que la membrana adquiera una superficie completamente lisa, eliminando cualquier burbuja de aire que se hubiera podido formar al extraerla de la placa Petri. A continuación se cierra la celda de membrana, con cuidado de no apretar demasiado los bulones exteriores, ya que se podría desestabilizar la junta y por lo tanto desplazar la membrana.

Una vez que se verifica que la temperatura de la alimentación este a 50°C, se enciende tanto la bomba de alimentación como el termómetro digital de la celda de membrana, asegurándose de que la válvula de llenado del depósito de alimentación, la válvula de purga de aire y la válvula de aguja para la toma de muestras, estén cerradas.

Con el cronómetro en marcha se toman datos de forma periódica cada 30 minutos, correspondientes a la temperatura en la celda de membrana, a la presión de vacío registrada (presión del permeado), a la alimentación (recogida de muestra) y a la cantidad de permeado obtenido.

Para la recogida de muestra de la alimentación, se abre la válvula de aguja y se recogen en un matraz aforado los 10 primeros mililitros, los cuales se desechan, ya que esta cantidad corresponde al volumen retenido en el serpentín y no al fluido que circula por la instalación. De esta forma, se abre de nuevo la válvula de aguja y en un vaso de precipitado se recoge una cierta cantidad de disolución de alimentación, de la cual, se utilizan únicamente 5 mililitros, mientras que el resto se devuelve a la instalación.

Por otro lado, para la recogida del permeado, se retira el balón o depósito de permeado líquido y se deposita el contenido en un vaso de precipitado, anotando la cantidad de permeado obtenido tras pesarlo en una balanza analítica. Para la separación y análisis de las muestras, realizadas mediante cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID), es necesario que las muestras de permeado tengan un contenido máximo de butanol de 2%. Por lo tanto, se añade a la cantidad de permeado obtenida (butanol en su gran mayoría) una cantidad de agua 20 veces mayor, extrayendo de esta disolución 5 mililitros, para su posterior análisis.

El tiempo estimado para la duración de los experimentos es de unas 4 horas, tras el cual, se procede a desconectar la instalación de pervaporación. Para ello, lo primero que se debe hacer es apagar la bomba de circulación, y posteriormente, apagar tanto el baño termostático como el condensador. A continuación se para la bomba de vacío, se ventila hasta alcanzar la presión atmosférica y se apaga finalmente la bomba. Por último se abre la válvula de purga de aire del depósito de alimentación y se descarga el contenido.

Es necesario conocer el espesor de la membrana una vez haya finalizado el experimento de pervaporación. Para ello, se abre la celda de membrana y se extrae la membrana junto al soporte. Para conocer este espesor se emplea un micrómetro digital modelo

293-821, de la marca Mitutoyo, con un rango de 0 a 25 mm, una precisión de $\pm 2 \mu\text{m}$ y una graduación de 0,001 mm. El espesor vendrá dado por la media aritmética de 5 puntos, 4 de los cuales corresponden a puntos exteriores equidistantes, mientras que el último corresponde al centro de la membrana. Debido a la consistencia "chiclosa" de la membrana (difícil manejabilidad si esta se despegaba del soporte), el espesor será el obtenido tras restar el resultado de los 5 puntos de la membrana junto al soporte menos los 5 puntos del soporte.

3.5 METODOLOGÍA DE CÁLCULO

Para poder estudiar y evaluar los resultados obtenidos en los experimentos por las distintas membranas, el objetivo principal fue el cálculo matemático de las permeabilidades tanto para el butanol como para el agua, además de indicar también la selectividad y el factor de separación. Por último, para poder evaluar el rendimiento general de la pervaporación para las diferentes membranas, se calcula el índice de separación en pervaporación (PSI).

Para ello se utilizó el modelo de solución-difusión, en el que la fuerza impulsora para el transporte a través de la membrana se expresa como una diferencia de actividades a través de la membrana. De esta forma, siguiendo los tres principales pasos que se dan

en el modelo de solución-difusión para materiales densos, se describe matemáticamente el flujo para un componente a través de la membrana como:

$$J_{i,j} = \frac{D_{i,j} \cdot C_{i,j}^m}{a_{i,j}} \cdot \frac{1}{l} \cdot (\hat{a}_{F,i/j} - \hat{a}_{P,i/j}) \quad (1)$$

Donde $D_{i,j}$ es el coeficiente de difusión del componente i y j en la membrana (m^2/s) ($i = \text{butanol}, j = \text{agua}$), $C_{i,j}^m$ es la concentración del componente i y j en la membrana (g/m^3), l es el espesor de la membrana (m) y $a_{i,j}$, $\hat{a}_{F,i/j}$ y $\hat{a}_{P,i/j}$ son las actividades del componente i y j en la membrana, alimentación y permeado, respectivamente. Sin embargo, la determinación de forma experimental de los valores para el $D_{i,j}$, el $C_{i,j}^m$ y el $a_{i,j}$ es bastante complicada, de esta forma, se define la permeabilidad $P_{i,j}$ como:

$$P_{i,j} = \frac{D_{i,j} \cdot C_{i,j}^m}{a_{i,j}} \quad (2)$$

Combinado las ecuaciones (1) y (2), se obtiene una relación más práctica, que relaciona el flujo con la fuerza impulsora:

$$J_{i,j} = \frac{P_{i,j}}{l} \cdot (\hat{a}_{F,i/j} - \hat{a}_{P,i/j}) \quad (3)$$

Para poder calcular la permeabilidad del butanol y del agua, se deberá de obtener primero los flujos tanto de butanol como de agua. Para el cálculo de estos últimos, se debe de obtener primero el flujo de permeado total, el cual se obtiene experimentalmente mediante la siguiente ecuación:

$$J = \frac{m}{A^m \cdot \Delta t} \quad (4)$$

Donde J representa el flujo total de permeado ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$), A^m el área de membrana (m^2), m la cantidad de fluido obtenido (g) y Δt (h) el intervalo de tiempo entre cada pesada de permeado.

Para obtener tanto el flujo de butanol como el flujo de agua que pasa a través de la membrana, primero se deberá de calcular tanto las cantidades de butanol y de agua en el permeado (fracción másica, % w/w). Estas cantidades se calculan a partir de los datos registrados por el cromatógrafo, es decir, para cada tiempo el cromatógrafo registra dos mediciones, una para la muestra de alimentación y otra para la muestra de permeado. Como ya se indicó anteriormente, es necesaria la preparación de cuatro muestras patrón con concentraciones conocidas de butanol en agua para poder realizar una recta de calibrado y así traducir la información proporcionada por el cromatógrafo en cantidades de butanol y agua tanto en la fase de alimentación como en el permeado para los distintos intervalos de tiempo. Por lo tanto, conociendo las cantidades de butanol y agua en el permeado se podrá conocer tanto el flujo de butanol como el de

agua multiplicando las cantidades de butanol y agua en el permeado por el flujo total de permeado:

$$J_{i/j} = W_{i/j}^p \cdot J \quad (5)$$

Por otra parte, se define la actividad del componente i en la mezcla de alimentación, $\hat{a}_{F,i}$, y el coeficiente de actividad del componente i en la alimentación, $y_{F,i}$ como:

$$\hat{a}_{F,i/j} = \frac{\hat{f}_{F,i/j}}{f_{F,i/j}} \quad (6)$$

$$y_{F,i/j} = \frac{\hat{a}_{F,i/j}}{x_{i,j}} = \frac{\hat{f}_{F,i/j}}{x_{i,j} \cdot f_{F,i/j}} \rightarrow \hat{f}_{F,i/j} = y_{F,i/j} \cdot x_{i,j} \cdot f_{F,i/j} \quad (7)$$

Donde $\hat{f}_{F,i/j}$ corresponde a la fugacidad del componente i y j en la alimentación, $f_{F,i/j}$ a la fugacidad del componente i y j en un estado de referencia, $x_{i,j}$ a la fracción molar de ese componente en la alimentación. Para sistemas con presiones bajas se cumple $\hat{f}_{i,j} \approx p_{i,j}$, por lo que la ecuación (7) queda de la siguiente forma:

$$\hat{p}_{F,i/j} = y_{i,j} \cdot x_{i,j} \cdot p_{i,j}^{sat} \quad (8)$$

Donde $\hat{p}_{F,i}$ corresponde a la presión parcial del componente i y j en la alimentación, y $p_{i,j}^{sat}$ a la presión de vapor o presión de saturación del componente i y j (estado de equilibrio químico entre las fases líquido y vapor).

Para el caso de la actividad del componente i y j en el permeado (fase vapor), se considera que la mezcla de gases se comporta de forma ideal, de forma que el coeficiente de fugacidad se asume como 1 ($\phi_{P,i,j} \rightarrow 1$), por lo que las fugacidades de los componentes pueden ser reemplazadas por sus presiones parciales, quedando las ecuaciones de la siguiente forma:

$$\hat{a}_{P,i/j} = \frac{\hat{f}_{P,i/j}}{f_{P,i/j}} \rightarrow 1 = \frac{\hat{a}_{P,i/j}}{y_{i/j}} = \frac{\hat{f}_{P,i/j}}{y_{i,j} \cdot f_{P,i/j}} \rightarrow \hat{f}_{P,i/j} = y_{i,j} \cdot f_{P,i/j} \rightarrow \hat{p}_{p,i/j} = y_{i,j} \cdot P \quad (9)$$

Donde $\hat{p}_{p,i/j}$ corresponde a la presión parcial del componente i y j en el permeado, $y_{i/j}$ a la fracción molar de ese componente en el permeado y P a la presión total del sistema, que en este caso corresponde con la presión de vacío.

Por lo tanto, para calcular la permeabilidad del butanol y del agua se utiliza la siguiente ecuación:

$$P_{i,j} = \frac{J_{i,j} \cdot l}{y_{i,j} \cdot x_{i,j} \cdot p_{i,j}^{sat} - y_{i,j} \cdot P} \quad (10)$$

Para el cálculo de las fracciones molares se utilizaron las cantidades de butanol y agua en la alimentación y en el permeado mediante la siguiente ecuación:

$$x/y_{i,j} = \frac{\frac{W_{i,j}^{F,P}}{MW_i}}{\frac{W_{i,j}^{F,P}}{MW_{i,j}} + \frac{W_{i,j}^{F,P}}{MW_{i,j}}} \quad (11)$$

La presión de saturación se obtiene a través de la ecuación de Antoine para cada valor de temperatura:

$$P_{i,j}^{sat} = 10^{A_{i,j} - \frac{B_{i,j}}{T+C_{i,j}}} \quad (12)$$

Donde $A_{i,j}$, $B_{i,j}$ y $C_{i,j}$ son parámetros para cada sustancia que dependen de las unidades utilizadas para definir la presión y la temperatura, obteniéndose para un mismo componente diferentes valores en los parámetros para distintos rangos de temperatura.

Para el cálculo del coeficiente de actividad en la alimentación se utilizó el software ASPEN PLUS, con el método termodinámico UNIQUAC, teniendo en cuenta que la mezcla butanol/agua presenta un comportamiento altamente no-ideal.

El factor de separación $\beta_{i/j}$ se calcula como la relación entre las concentraciones molares de los componentes en el permeado ($y_{i/j}$) y la alimentación ($x_{i/j}$), por lo tanto se tiene:

$$\beta_{i/j} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} = \frac{y_i/(1-y_i)}{x_i/(1-x_i)} \quad (13)$$

La selectividad de la membrana se calcula como el cociente entre las permeabilidades:

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} \quad (14)$$

Por último, el índice de separación para la pervaporación (PSI), se calcula como:

$$PSI = J \cdot (\alpha_{i/j} - 1) \quad (15)$$

4. RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Los resultados obtenidos para la transmitancia de las diversas membranas en el rango de longitud de onda 500-4000 cm^{-1} , se muestran en la figura 20. La idea principal del análisis se centra en la observación de posibles interacciones entre los dos componentes, buscando la aparición de picos de transmitancia distintos a los originados tanto por el líquido iónico puro como a los originados por el polímero puro, ya que el objetivo de incorporar el líquido iónico en la matriz polimérica, trata de mejorar tanto la selectividad como la permeabilidad, conservando las propiedades individuales de ambos componentes, por lo que no se deberían de formar nuevos enlaces químicos entre ambos compuestos.

En la figura 20, se han identificado las principales zonas en las que, a medida que la concentración de líquido iónico en la membrana aumenta y disminuye la concentración de polímero, los picos de transmitancia característicos para el líquido iónico se acentúan progresivamente, sin dar lugar a la aparición de picos nuevos registrados en otras zonas de la región de longitud de onda como resultado de posibles interacciones entre ambos componentes. Es decir, partiendo de una membrana 100 % polimérica, los picos característicos por el líquido iónico se acentuarán cada vez más, mientras que los picos característicos por el polímero se atenuarán conforme se aumente la concentración de líquido iónico y se disminuya la concentración de polímero.

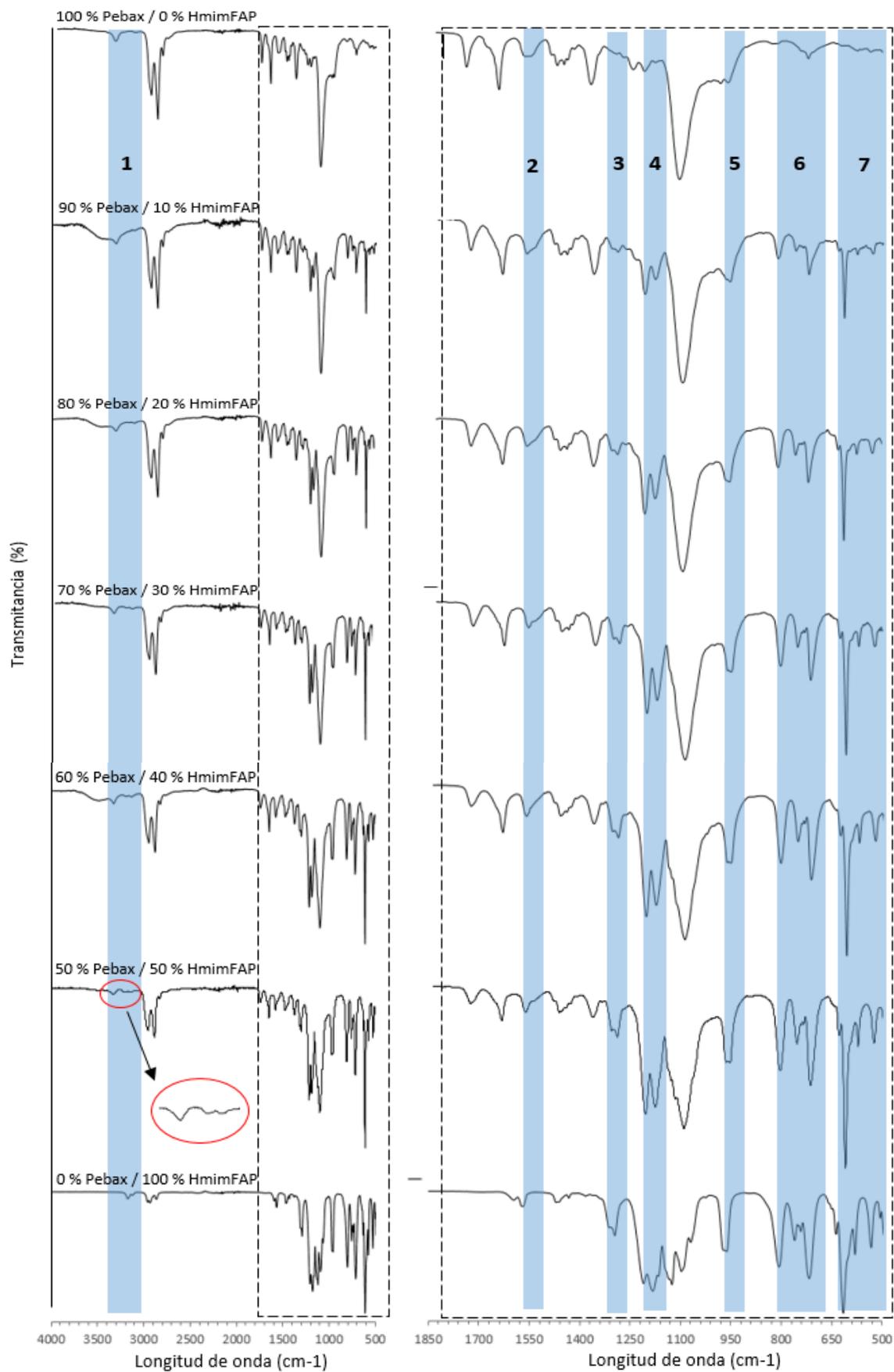


Figura 20. Espectros FTIR de membranas compuestas de Pebax/HmimFAP con diferentes composiciones, membranas de Pebax puro, y HmimFAP puro.

De esta forma, la región 1, se caracteriza por el pico formado sobre los 3300 cm^{-1} , atribuido a las vibraciones de tensión en los enlaces N-H del polímero (Sridhar y cols. 2007). Se observa como al aumentar gradualmente la concentración de líquido iónico, se van formando a su vez dos picos sobre los 3150 cm^{-1} , propios a las vibraciones de tensión en los enlaces C-H aromáticos del líquido iónico (observar gráfica de 50 % Pebax/50 % HmimFAP). En la región 2, se observa como el pico situado sobre los 1550 cm^{-1} , se atenúa conforme disminuye la concentración de polímero, y adquiere progresivamente la forma del pico característica para el líquido iónico. Este pico es el característico para la vibración por tensión del enlace C=C en el anillo aromático del líquido iónico. En la región 3 el pico situado sobre los 1300 cm^{-1} , puede deberse a la vibración por torsión de los grupos metilos del líquido iónico. A partir de longitudes de onda menores a 950 cm^{-1} , los picos de transmitancia pueden deberse a las vibraciones presentadas por los enlaces C-F del anión del líquido iónico (Shalu y cols. 2009).

Se puede concluir que no hay interacción entre el polímero y el líquido iónico para ninguna membrana.

4.2 CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Las figuras 21, 22 y 23 muestran los resultados obtenidos para las secciones transversal y superficial de las membranas sintéticas

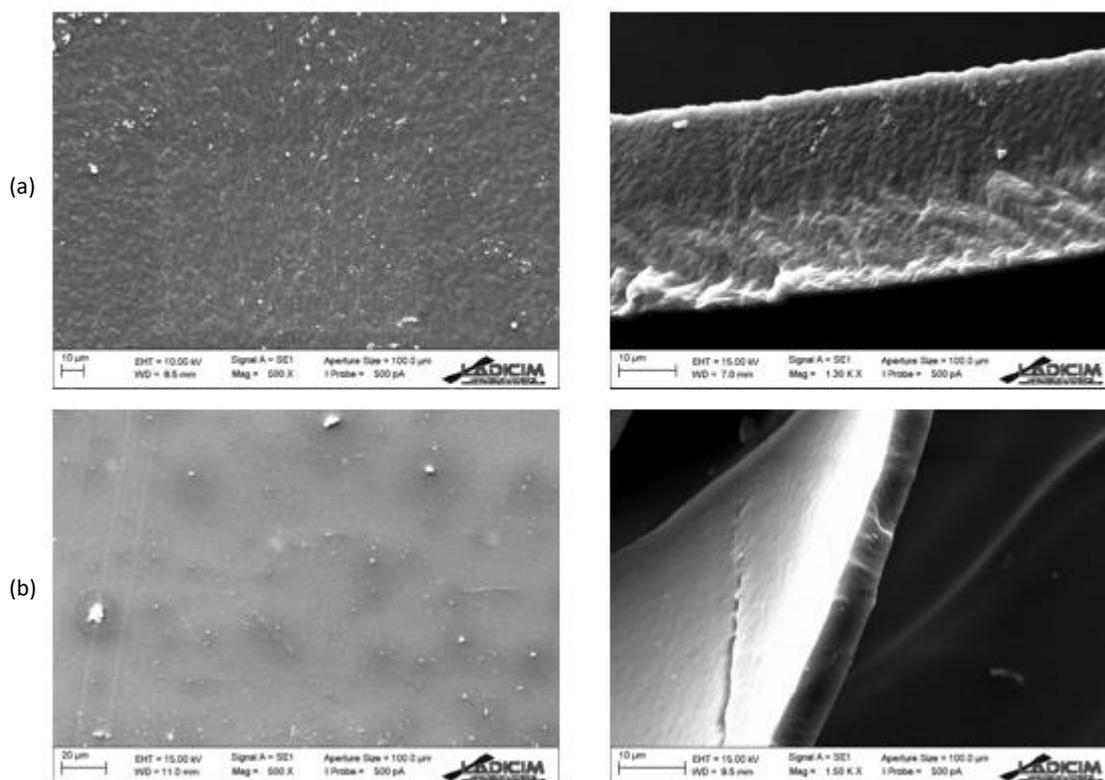


Figura 21. Análisis SEM de la sección superficial (izquierda) y transversal (derecha) para las membranas (a) polimérica y (b) 90 % Pebax / 10 % HmimFAP.

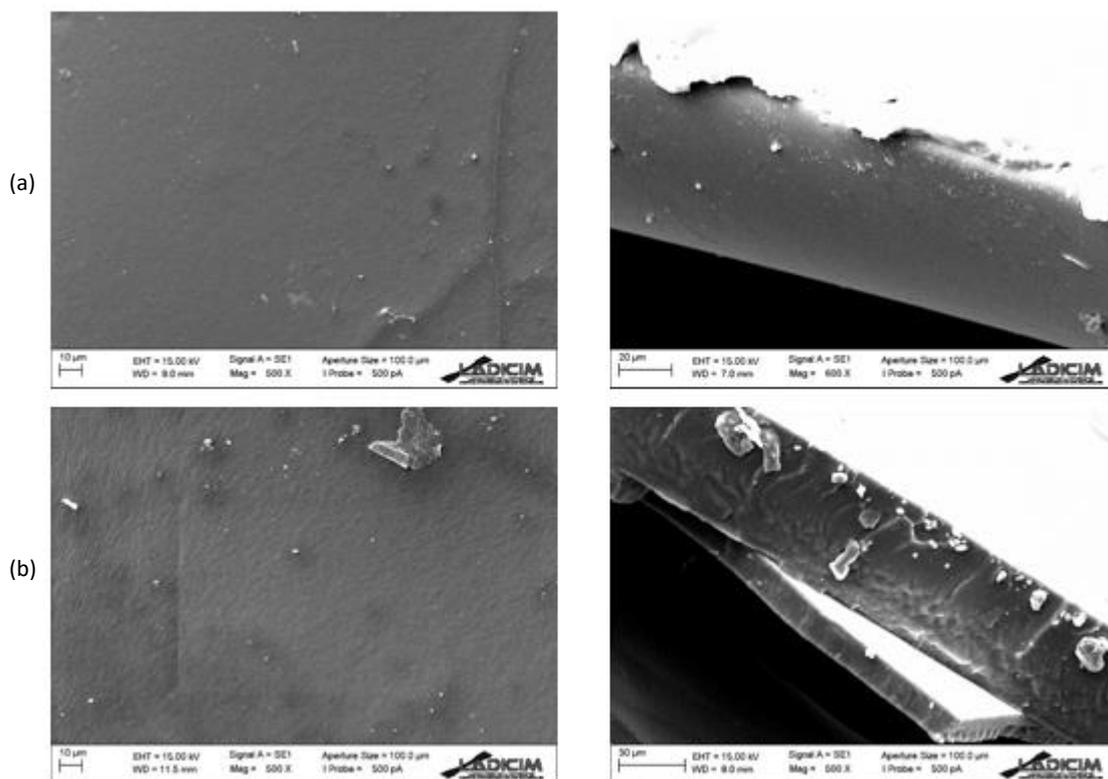


Figura 22. Análisis SEM de la sección superficial (izquierda) y transversal (derecha) para las membranas (a) 80 % Pebax / 20 % HmimFAP y (b) 70 % Pebax / 30 % HmimFAP.

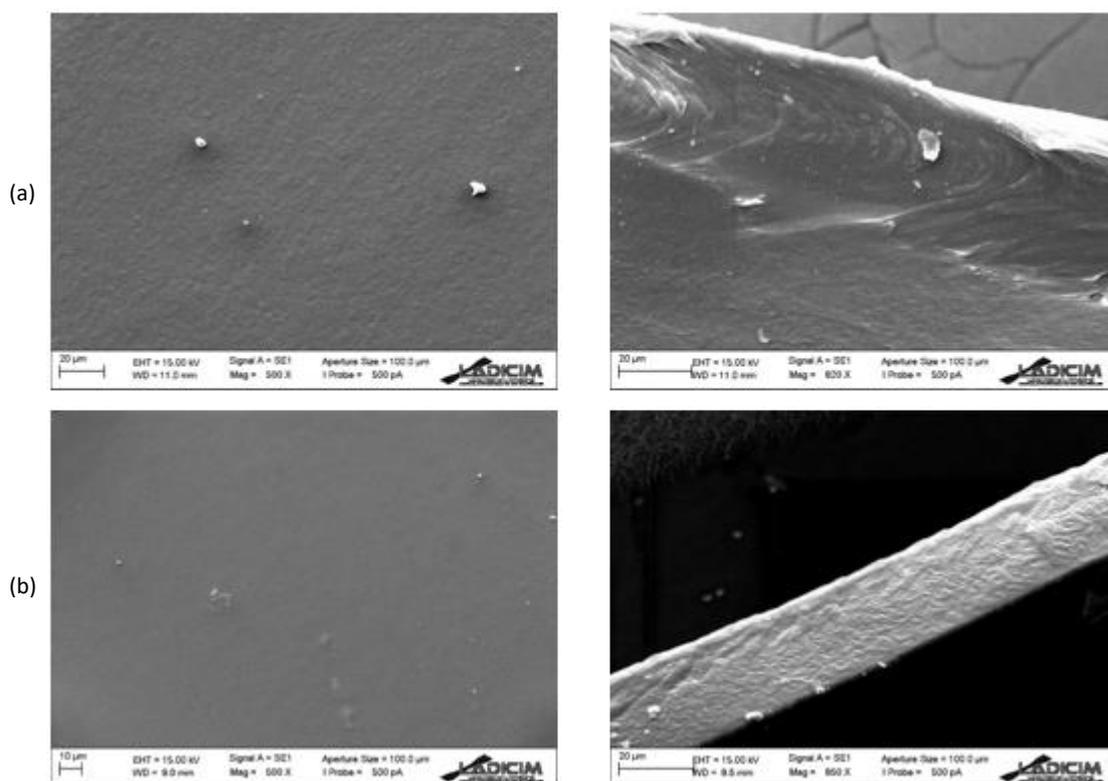


Figura 23. Análisis SEM de la sección superficial (izquierda) y transversal (derecha) para las membranas (a) 60 % Pebax / 40 % HmimFAP y (b) 50 % Pebax / 50 % HmimFAP.

Se comprueba como todas las membranas sintetizadas en el laboratorio son densas, además de que no presentan ningún defecto, tales como agujeros ocasionados por algún factor externo o por el método de síntesis. Se observa como a medida que la cantidad de líquido iónico aumenta, la superficie de las membranas pasa de ser más rugosa a más lisa, debido a que en un principio, la membrana 100 % polimérica presenta “huecos libres” entre las cadenas poliméricas, por lo que su estructura o conformación no es completamente homogénea, sin embargo, a medida que se adiciona líquido iónico, este queda “atrapado” entre estas cadenas, rellenando esos huecos, y proporcionando una estructura cada vez más homogénea, o superficialmente más lisa, para la membrana. Por otro lado, cuando todos los espacios libres entre las cadenas están ocupados por líquido iónico, llegará un momento en que si se adiciona más, este formará distintas agrupaciones ubicadas en diferentes zonas, confiriendo una estructura heterogénea. Esto último se puede comprobar en la figura 24, la cual muestra imágenes ampliadas de la sección superficial para las membrana 100 % polimérica, la membrana 70 % Pebax / 30 % HmimFAP y la membrana 50 % Pebax / 50 % HmimFAP.

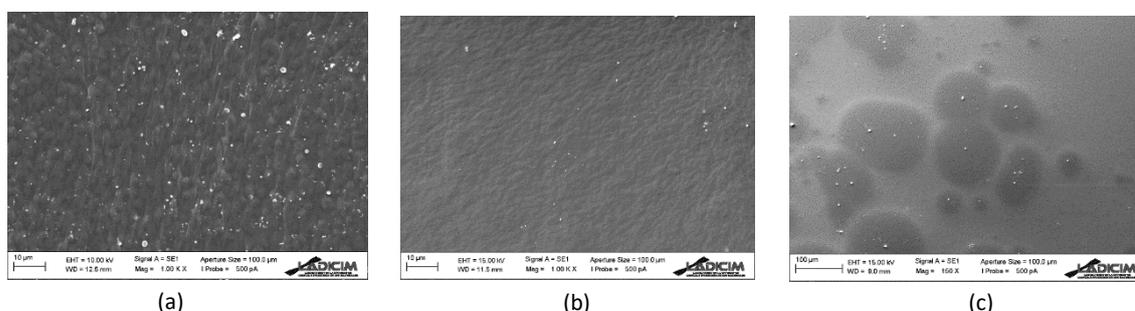


Figura 24. Análisis SEM de la sección superficial ampliada para las membranas (a) 100 % polimérica (b) 70 % Pebax / 30 % HmimFAP y (c) 50 % Pebax / 50 % HmimFAP.

En esta ocasión se observa con más detalle la superficie rugosa de la membrana polimérica, la superficie prácticamente lisa de la membrana 70 % Pebax / 30 % HmimFAP y las diversas agrupaciones de líquido iónico en la membrana 50 % Pebax / 50 % HmimFAP.

La figura 25, incluye también los análisis SEM para las secciones transversal y superficial de la membrana comercial.

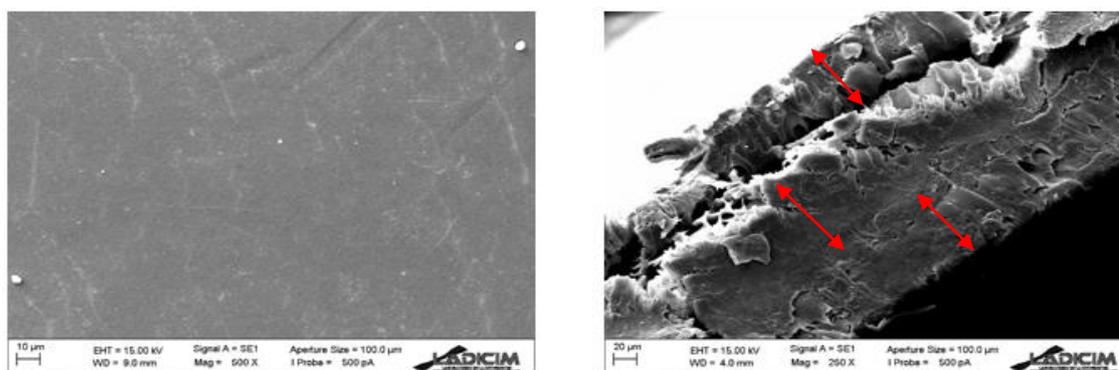


Figura 25. Análisis SEM de la sección superficial (izquierda) y transversal (derecha) para la membrana comercial.

Se observa como la superficie es completamente lisa, mientras que la sección transversal presenta tres capas; la primera corresponde a una capa porosa de tereftalato de polietileno (PET), la capa intermedia es la capa activa de la membrana, compuesta por el polímero Pebax, mientras que la tercera capa la constituye un tipo de compuesto de poliimida.

4.3 RENDIMIENTO DE LAS MEMBRANAS SINTÉTICAS DE PERVAPORACIÓN.

Para evaluar el rendimiento de las diversas membranas, se graficaron los resultados obtenidos para la permeabilidad de butanol, permeabilidad de agua, selectividad y factor de separación para las diferentes membranas, comparándolos con los resultados obtenidos con una membrana comercial, bajo las mismas condiciones de operación.

En la figura 26 se muestran los resultados para las permeabilidades de las membranas en función del porcentaje de líquido iónico, comparándolos con el valor para la permeabilidad de butanol de la membrana comercial, el cual es de 0,21.

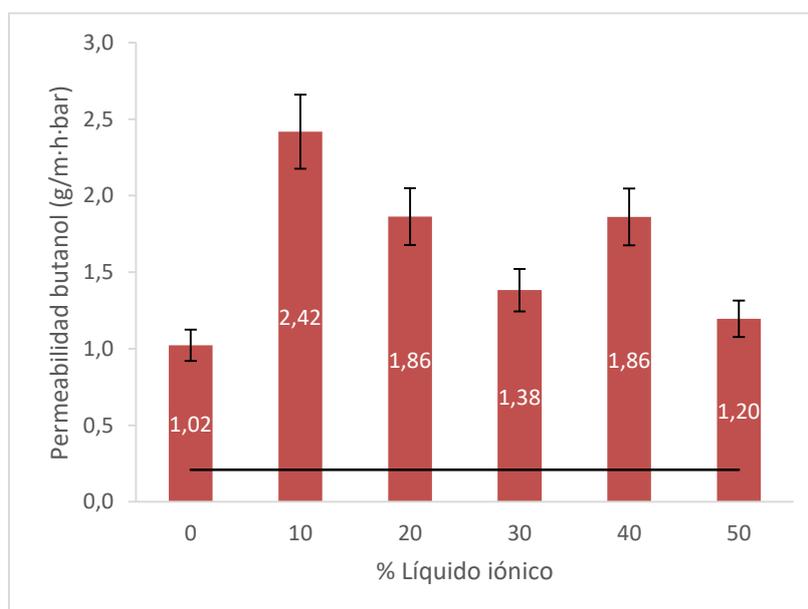


Figura 26. Gráfica para las permeabilidades de butanol de las membranas sintéticas y comercial.

Se observa como todas las membranas muestran permeabilidades de butanol superiores a la membrana comercial. Sin embargo, la tendencia indica que a medida que la concentración de líquido iónico aumenta, la permeabilidad para el butanol disminuye. Este hecho puede deberse a la interacción física que se da entre el polímero y el líquido iónico, quedando este “atrapado” entre las cadenas poliméricas, de forma que a medida que se añade líquido iónico, los “huecos libres” que puedan presentarse entre estas cadenas poliméricas son reemplazados por el líquido, dando lugar a una resistencia adicional al flujo de transferencia de materia. Es decir, a pesar de los buenos resultados de solubilidad que presenta el butanol respecto al líquido iónico, cuanto más cantidad se adicione de este último en la membrana, menor será la difusividad del butanol a través de la matriz polimérica, por lo que la permeabilidad disminuye, entendiendo

como permeabilidad el producto entre solubilidad y difusividad para el componente que permea.

La figura 27 muestra los resultados para las permeabilidades de agua de las diferentes membranas en función del porcentaje de líquido iónico. Se incluye a su vez la permeabilidad de agua para la membrana comercial, con un valor de 0,07.

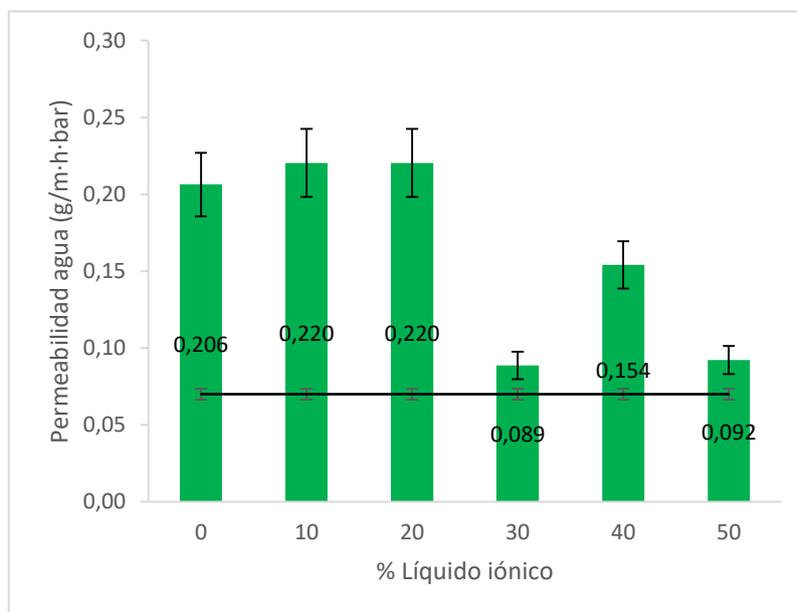


Figura 27. Gráfica para las permeabilidades de agua de las membranas sintéticas y comercial.

En este caso se observa como la tendencia indica que a medida que el porcentaje de líquido iónico aumenta, la permeabilidad para el agua disminuye. Esto tiene sentido ya que el líquido iónico utilizado presenta un fuerte carácter hidrófobo debido a los enlaces C-F que tiene el anión, por ello, a medida que se adicione más cantidad de líquido iónico, menor será la permeabilidad para el agua.

Además, se observa como todos los valores para la permeabilidad del agua en las membranas sintéticas son superiores a la permeabilidad del agua para la membrana comercial.

A continuación, las figuras 28 y 29 muestran la selectividad y el factor de separación de las membranas sintéticas y comercial.

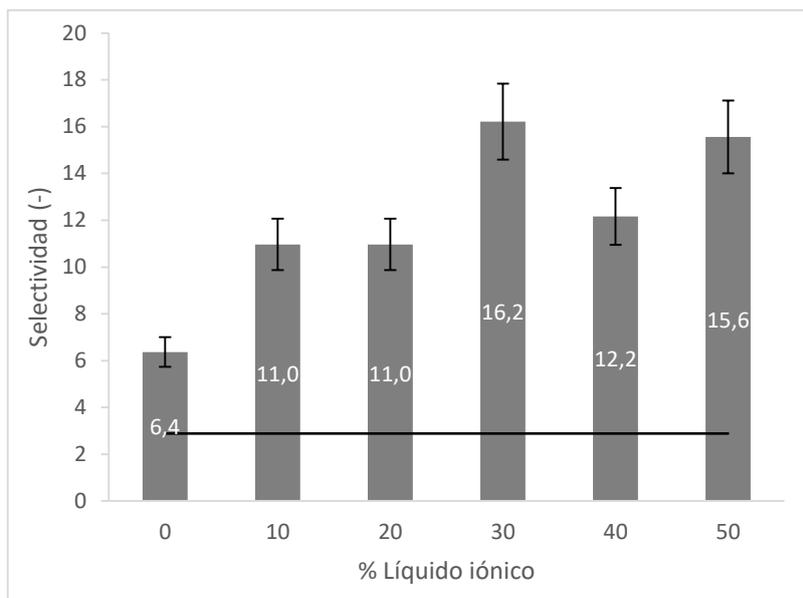


Figura 28. Gráfica para las selectividades de las membranas sintéticas y comercial.

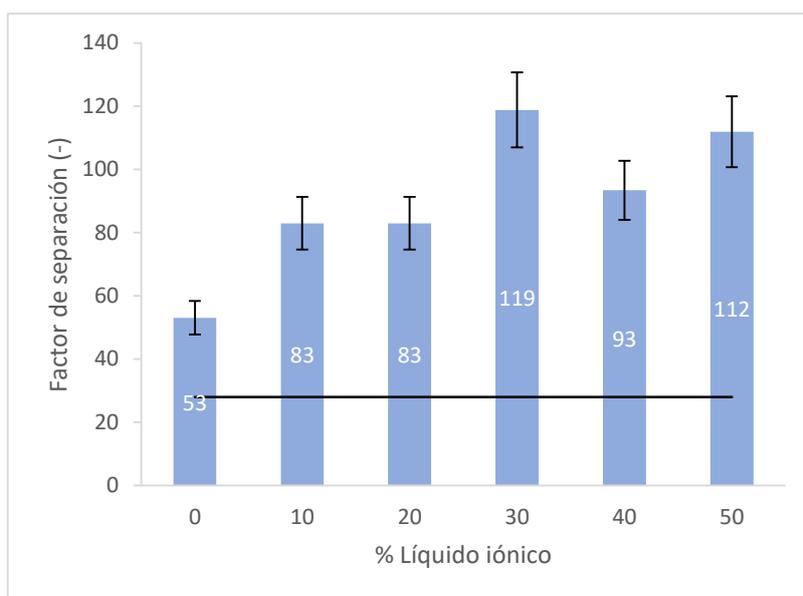


Figura 29. Gráfica para los factores de separación de las membranas sintéticas y comercial.

Se observa como a medida que aumenta el porcentaje de líquido iónico, tanto la selectividad como el factor de separación aumentan. Autores como Izák y cols. (2008b), observaron el mismo comportamiento para membranas PDMS, a las que impregnaron con dos líquidos iónicos distintos; Hexafluorofosfato de 1-etenil-3-etil-imidazolio y tetraciano-borato de tetrapropilamonio.

En ambas gráficas se observa como todas las membranas sintéticas superan ampliamente los valores registrados por la membrana comercial tanto para la

selectividad; con un valor de 2,88, como para el factor de separación; con un valor de 28. Concretamente, la membrana sintética con la composición de 30 % de líquido iónico y de 70 % de polímero, es la que mejor rendimiento presenta.

Se concluye de esta forma como la membrana de composición 30 % para el líquido iónico y 70 % para el polímero es la que mejor rendimiento presenta, con un valor para la selectividad casi 6 veces superior a la membrana comercial, además de un valor prácticamente 3 veces superior al de la membrana 100 % polimérica. Lo mismo ocurre con el factor de separación, siendo prácticamente 4 veces superior al de la membrana comercial, y unas 2 veces superior al valor para la membrana 100 % polimérica.

En la siguiente tabla se incluyen los valores de PSI para la membrana con un 30 % de líquido iónico y un 70 % de polímero, para la membrana 100 % polimérica y para la membrana comercial.

Tabla 2. Índices de separación de pervaporación para la membrana comercial, membrana polimérica y la membrana con composición 70/30.

Membrana	PSI
Comercial	4624.98
Polimérica	6961.68
Pebax/HmimFAP (70/30)	12557.48

Se observa como la membrana con un 30 % de polímero es la que mejor rendimiento presenta, con un índice de separación prácticamente 2 veces superior al obtenido con la membrana polimérica y casi 3 veces superior al obtenido con la membrana comercial.

5. CONCLUSIONES Y FUTURAS INVESTIGACIONES

Con la elaboración del principal objetivo de este trabajo se ha demostrado la posibilidad de desarrollar membranas densas de inclusión polimérica cuyas propiedades mecánicas son adecuadas para su uso en procesos de pervaporación.

Por otro lado, gracias al estudio de la influencia de la composición de la membrana se ha podido seleccionar la combinación adecuada entre líquido iónico y polímero con mayor rendimiento para el proceso de separación, la cual fue para un 30 % de líquido iónico y para un 70 % de polímero, con índices de separación (PSI) aproximadamente 2 veces superior al obtenido con una membrana 100 % polimérica y casi 3 veces superior al obtenido con una membrana comercial.

Este trabajo servirá como punto de partida para el desarrollo de futuras investigaciones sobre el estudio del comportamiento de membranas de inclusión polimérica para mezclas cuaternarias de etanol, butanol, acetona y agua, mediante la tecnología de pervaporación, además de aportar datos e información para el desarrollo de un modelo matemático que permita llevar a cabo integrar la etapa de recuperación de butanol mediante pervaporación en el proceso de fermentación ABE.

6. NOMENCLATURA

- $\hat{a}_{F,i/j}$ Actividad del componente i y j en la alimentación (Ecuación 1).
- $a_{i,j}$ Actividad del componente i y j en la membrana (Ecuación 1).
- $A_{i,j}$ Variable para el cálculo de la presión de saturación del componente i y j (Ecuación 12).
- A^m Área de membrana (m^2) (Ecuación 4).
- $\hat{a}_{P,i/j}$ Actividad del componente i y j en el permeado (Ecuación 1).
- $B_{i,j}$ Variable para el cálculo de la presión de saturación del componente i y j (Ecuación 12).
- $C_{i,j}$ Variable para el cálculo de la presión de saturación del componente i y j (Ecuación 12).
- $C_{i,j}^m$ Concentración del componente i y j en la membrana (g/m^3) (Ecuación 1).
- $D_{i,j}$ Coeficiente de difusión del componente i y j en la membrana (m^2/s) (Ecuación 1).
- $\hat{f}_{F,i/j}$ Fugacidad del componente i y j en la alimentación (Ecuación 6 y 7).
- $f_{F,i,j}$ Fugacidad en estado de referencia del componente i y j en la alimentación (Ecuación 6 y 7).
- $\hat{f}_{P,i/j}$ Fugacidad del componente i y j en el permeado (Ecuación 9).
- $f_{P,i,j}$ Fugacidad en estado de referencia del componente i y j en el permeado (Ecuación 9).
- $J_{i,j}$ Flujo del componente i y j a través de la membrana ($g/m^2 \cdot h$) (Ecuación 1).
- J Flujo total a través de la membrana ($g/m^2 \cdot h$) (Ecuación 4, 5 y 15).
- l Espesor de la membrana (m) (Ecuación 1).
- m Cantidad de fluido obtenido como permeado (g) (Ecuación 4).
- $MW_{i,j}$ Peso molecular del componente i y j (g/mol) (Ecuación 11)
- $\hat{p}_{F,i/j}$ Presión parcial del componente i y j en la alimentación (bar) (Ecuación 9).
- P Presión total del sistema (presión de vacío) (bar) (Ecuación 9 y 10).

$P_{i,j}$ Permeabilidad del componente i y j a través de la membrana ($\text{g}/\text{m}\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$) (Ecuación 2, 3 y 10).

$p_{i,j}^{sat}$ Presión de vapor o presión de saturación del componente i y j (bar) (Ecuación 10 y 12).

$\hat{p}_{p,i/j}$ Presión parcial del componente i y j en el permeado (bar) (Ecuación 9).

PSI Índice de separación (Ecuación 15)

Δt Intervalo de tiempo entre cada muestreo (h) (Ecuación 4).

$W_{i,j}^{F,P}$ Cantidad del componente i y j en la alimentación o en el permeado (g) (Ecuación 5 y 11).

$x_{i,j}$ Fracción molar del componente i y j en la alimentación (Ecuación 7, 8, 10, 11 y 13).

$y_{i,j}$ Fracción molar del componente i y j en el permeado (Ecuación 9, 10, 11 y 13).

Símbolos griegos

$\alpha_{i/j}$ Selectividad para los componentes i y j (Ecuación 14 y 15).

$\beta_{i/j}$ Factor de separación para los componentes i y j (Ecuación 13).

$\gamma_{F,i/j}$ Coeficiente de actividad del componente i y j en la alimentación (Ecuación 7, 8 y 10).

$\phi_{P,i,j}$ Coeficiente de fugacidad del componente i y j en el permeado.

7. BIBLIOGRAFIA

- Babalou, A.A., Rafia, N., Ghasemzadeh, K. Integrated systems involving pervaporation and applications, in: Basile, A., Figoli, A. and Khayet, M. (Eds.), *Pervaporation, Vapor Permeation and Membrane Distillation; Principles and Applications*, Section 3, pp. 65-85. Oxford: Elsevier (2015).
- Camera-Roda, G., Santarelli, F. Intensification of water detoxification by integrating photocatalysis and pervaporation. *Journal of Solar Energy Engineering*, 129, 68-73 (2007).
- Chapeaux, A., Simoni, L.D., Ronan, T., Stadtherr, M.A., Brennecke, J.F. Extraction of alcohols from water with 1-hexyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethylsulfonyl)-imide. *Green Chemistry*. 10, 1301-1306 (2008).
- Crespo, J.G., Branzinha, C. Fundamentals of pervaporation, in: Basile, A., Figoli, A. and Khayet, M. (Eds.), *Pervaporation, Vapor Permeation and Membrane Distillation; Principles and Applications*, Section 1, pp. 3-17. Oxford: Elsevier (2015).
- Dürre, P. Biobutanol: an attractive biofuel. *Biotechnology Journal*. 2, 1525-1534 (2007).
- El-Zanati, E., Abdel-Hakim, E., El-Ardi, O., Fahmy, M. Modeling and simulation of butanol separation from aqueous solutions using pervaporation. *Journal of Membrane Science* 280, 278-283 (2006).
- Gallego-Lizón, T., Edwards, E., Lobiundo, G., Freitas dos Santos, L. Dehydration of Water/t-butanol Mixtures by Pervaporation: Comparative Study of Commercially Available Polymeric, Microporous Silica and Zeolite Membranes. *Journal of Membrane Science*, 197, 309-319 (2002).
- García, V., Diban, N., Gorri, E.D., Keiski, R., Urtiaga, A., Ortiz, I. Separation and concentration of bilberry impact aroma compound from dilute model solution by pervaporation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 83, 973-982 (2008).
- Gómez, L. Desarrollo de nuevas membranas compuestas para recuperación de butanol mediante pervaporación. Trabajo Final de Grado. Universidad de Cantabria, Santander, España, (2016).
- Gorri, D., Fallanza, M., Ortiz, A., Ortiz, I. Supported Liquid Membranes for Pervaporation Processes, in: E. Drioli, L. Giorno, and E. Fontananova (Eds.), *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, second edition, volume 2, section 2.11, pp. 332-354. Oxford: Elsevier (2017).
- Gorri, E.D., Ibañez, R., Ortiz, I. Comparative study of the separation of methanol-methyl acetate mixtures by pervaporation and vapor permeation using a commercial membrane. *Journal of Membrane Science*. 280, 582-993 (2006).

- Huang, H.J., Ramaswamy, S., Liu, Y. Separation and purification of biobutanol during bioconversion of biomass. *Separation and Purification Technology*. 132, 513-540 (2014).
- Izák, P., Ruth, W., Fei, Z., Dyson, P. J., Kragl, U. Selective Removal of Acetone and Butan-1-ol From Water With Supported Ionic Liquid-Polydimethylsiloxane Membrane by Pervaporation. -*Chemical Engineering Journal* 139, 318-321 (2008b).
- Izák, P., Schwarz, K., Ruth, W., Bahl, H., Kragl, U. Increased productivity of *Clostridium acetobutylicum* fermentation of acetone, butanol, and ethanol by pervaporation through supported ionic liquid membrane. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 78, 597-602 (2008a).
- Jeon, E.J., Kim, A.S., Lee, Y.T. Pervaporation of butanol/water mixtures using siloxane polymer/ceramic composite membranes. *Desalination and Water Treatment*. 48, 17-26 (2012).
- Kondo, M., Sato, H. Treatment of wastewater from phenolic resin process by pervaporation. *Desalination*, 98, 147-154 (1994).
- Korkmaz, S., Salt, Y., Dincer, S. Esterification of acetic acid and isobutanol in a pervaporation membrane reactor using different membranes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50, 11657-11666 (2011).
- Kumar, M., Gayen, K. Developments in biobutanol production: New insights. *Applied Energy*. 88, 1999-2012 (2011).
- Lin, L., Zhang, Y., Kong, Y. Recent advances in sulfur removal from gasoline by pervaporation. *Fuel*, 88, 1799-1809 (2009).
- Liu, G., Hou, D., Wei, W., Xiangli, F., Jin, W. Pervaporation separation of butanol-water mixtures using polydimethylsiloxane/ceramic composite membrane. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 19(1), 40-44 (2011).
- Li, S.Y., Srivastava, R., Parnas, R.S. Separation of 1-butanol by pervaporation using a novel tri-layer PDMS composite membrane. *Journal of Membrane Science*. 363(1-2) 287-294 (2010).
- Matsumoto, M., Murakami, Y., Kondo, K. Separation of 1-Butanol by Pervaporation Using Polymer Inclusion Membranes Containing Ionic Liquids. *Solvent Extraction Research and Development Japan*. 18, 75-83 (2011).
- Mortaheb, H.R., Ghaemmaghami, F., Mokhtarani, B. A review on removal of sulfur components from gasoline by pervaporation. *Chemical Engineering Research and Design*, 90, 409-432 (2012).
- Nanda, S., Dasantila, G.K., McDermott, J.C., Dalai, A.K., Janusz, I.G., Kozinski, A. Fermentative production of butanol: Perspectives on synthetic biology. *New Biotechnology*, 37, 210-221 (2017).

- Niemistö, J., Kujawski, W., Keiski, R. Pervaporation performance of composite poly(dimethyl siloxane) membrane for butanol recovery from model solutions. *Journal of Membrane Science*, 434, 55-64 (2013).
- Norkobilov, A., Gorri, E.D., Ortiz, I. Process flowsheet analysis of pervaporation-based hybrid processes in the production of ethyl tert-butyl ether. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 92, 1167-1177 (2017).
- Outram, V., Lalander, C.A., Lee, J.G.M., Davies, E.T., Harvey, A.P. Applied in Situ Product Recovery in ABE Fermentation. *Biotechnology progress*. 33(3), 563-579 (2017).
- Pereira, C.C., Rufino, J.R.M., Habert, A.C., Noriega, R., Cabral, L.M.C., Borges, C.P. Aroma compounds recovery of tropical fruit juice by pervaporation: membrane material selection and process evaluation. *Journal of Food Engineering* 66(1), 77-87 (2005).
- Sánchez Bastardo, N. Obtención de gas de síntesis a partir de biomasa utilizando catalizadores de níquel. Trabajo Final de Grado. Universidad de Valladolid, Valladolid, España, Julio de 2014.
- Sarkara, B., Srihar, S., Saravanan, K., Kale, V. Preparation of fatty acid methyl ester through temperature gradient driven pervaporation process. *Chemical Engineering Journal*, 162, 609-615 (2010).
- Setlhaku, M., Heitmann, S., Gorak, A., Wichmann, R. Investigation of gas stripping and pervaporation for improved feasibility of two-stage butanol production process. *Bioresource Technology*. 136, 102-108 (2013).
- Shalu, S.K., Chaurasia, R.K., Singh, Chandra, S. Thermal stability, complexing behavior, and ionic transport of polymeric gel membranes based on polymer PVdF-HFP and ionic liquid, [BMIM][BF₄]. *Journal of Physical Chemistry B*. 241, 212-217 (2009).
- Sosa, M.A., Espinosa, J. Feasibility analysis of isopropanol recovery by hybrid distillation/pervaporation process with the aid of conceptual models. *Separation and Purification Technology*, 78, 237-244 (2011).
- Sridhar, S., Aminabhavi, T.M., Mayor, S.J., Ramakrishnas, M. Permeation of Carbon Dioxide and Methane Gases through Novel Silver-Incorporated Thin Film Composite Pebax Membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 46, 8144-8151 (2007).
- Szitkai, Z., Lelkes, Z., Rev, E., Fonyo, Z. Optimization of hybrid ethanol dehydration systems. *Chemical Engineering and Processing*, 41, 631-646 (2002).
- Tan, H., Wu, Y., Li, T. Pervaporation of n-butanol aqueous solution through ZSM-5-PEBA composite membranes. *Journal of Applied Polymer Science*. 129 (1) 105-112 (2013).
- Thongsukmak, A., Sirkar, K.K. Pervaporation membranes highly selective for solvents present in fermentation broths. *Journal of Membrane Science*. 302, 45-58 (2007).

- Urtiaga, A.M., Gorri, E.D., Gómez, P., Casado, C., Ibáñez, R., Ortiz, I. Pervaporation technology for the dehydration of solvents and raw materials in the process industry. *Drying Technology*, 25, 1819-1828 (2007).
- Urtiaga, A.M., Gorri, E.D., Ortiz, I. Mass Transfer Modelling in the Pervaporation of VOCs from diluted Solutions. *AIChE Journal*, 48(3), 572-581 (2002).
- Xue, C., Zhao, J.B., Chen, L.J., Bai, F.W., Yang, S.T., Sun, J.X. Integrated butanol recovery for an advanced biofuel: current state and prospects. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 98, 3463-3474 (2014).
- Xue, C., Zhao, X.Q., Liu, C.G., Chen, L.J., Bai, F.W. Prospective and development of butanol as an advanced biofuel. *Biotechnology Advances*, 31, 1575–1584 (2013).
- Yen, H.W., Chen, Z.H., Yang, I.K. Use of the composite membrane of poly(ether-block-amide) and carbon nanotubes (CNTs) in a pervaporation system incorporated with fermentation for butanol production by *Clostridium acetobutylicum*. *Bioresource Technology*, 190, 105-109 (2012).
- Zarca, R., Ortiz, A., Gorri, D., Ortiz, I. Facilitated Transport of Propylene Through Composite Polymer-Ionic Liquid Membranes. Mass Transfer Analysis. *Chemical Product and Process Modeling*, 11, 77-81 (2016).
- Zhang, W., Ma, H., Wang, Q., Zhao, F., Xiao, Z. Pretreatment technology for suspended solids and oil removal in an ethanol fermentation broth from food waste separated by pervaporation process. *Desalination*, 293, 112-117 (2012).
- Ziobrowski, Z., Kiss, K., Rotkegel, A., Nemestothy, N., Krupiczka, R., Gubicz, L. Pervaporation aided enzymatic production of glycerol monostearate in organic solvents. *Desalination*, 241, 212-217 (2009).