



UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y TELECOMUNICACIÓN
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA**

***COMPORTAMIENTO DE MEMBRANAS CERÁMICAS DE
PERVAPORACIÓN EN LA DESHIDRATACIÓN DE
DISOLVENTES ORGÁNICOS INDUSTRIALES***

**TESIS DOCTORAL PRESENTADA POR CLARA CASADO COTERILLO
PARA OPTAR AL TÍTULO DE *DOCTORA EN INGENIERÍA QUÍMICA***

DIRECTORAS DE TESIS:

Dra. INMACULADA ORTIZ URIBE

Dra. ANE MIREN URTIAGA MENDÍA

Santander, marzo 2005

*En essayant continuellement, on finit par réussir. Donc:
Plus ça rate, plus on a de chances que ça marche.*

En primer lugar, quiero expresar mi agradecimiento a mis directoras de tesis, las Profesoras Dra. Ane Miren Urtiaga Mendía y Dra. Inmaculada Ortiz Uribe por haberme ofrecido la oportunidad de realizar esta investigación, por su confianza y su apoyo a lo largo de este tiempo, así como por su esfuerzo y dedicación para que este trabajo saliera adelante.

Agradezco también al resto de profesores y personal administrativo del Departamento por su trato afectuoso y su colaboración en mi formación académica. Especialmente al Dr. Daniel Gorri Cirella, por compartir conmigo su experiencia en muchas ocasiones. Muchas gracias a Félix Gómez Cobo por su apoyo técnico; todo doctorando del Departamento sabe que ningún trabajo de investigación es posible sin su ayuda.

A todos los compañeros de doctorado, por los buenos ratos y los esfuerzos compartidos, porque de las experiencias comunes se aprende. Aunque no ponga aquí vuestros nombres, quiero daros las gracias por vuestra ayuda, ánimos, comprensión y paciencia durante todos estos años.

A la Dra. Anne Julbe por invitarme a realizar una estancia en su grupo de investigación en el Institut Européen des Membranes en Montpellier (Francia) y dedicar parte de su valioso tiempo en introducirme no sólo en el mundo de las membranas sino también en su familia. Gracias a todo el personal del IEM por recibirme como a una más durante los 3 meses de permanencia allí. Merci beaucoup à tous!

Al profesor Dr. Masashi Asaeda por haberme brindado la oportunidad de trabajar con él en su laboratorio del Departamento de Ingeniería Química en la Universidad de Hiroshima (Japón). Mi deuda hacia él y su esposa va mucho más allá de los límites profesionales. Gracias a todos los profesores y estudiantes de su Departamento por su cálida acogida y por enseñarme modos de trabajo que no son tan distintos ni tan distantes.

どうもありがとうございました。

Por último, al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de la beca F.P.I., en el marco de los proyectos PPQ2000-0240 y BQU2002-03357, que ha hecho posible la realización de este estudio.

A mis padres

PUBLICACIONES RELACIONADAS CON ESTA TESIS

ARTÍCULOS

A. Urutiaga, E.D. Gorri, C. Casado, I. Ortiz (2003) Pervaporative dehydration of industrial solvents using a zeolite NaA commercial membrane. *Separation and Purification Technology*, **32**: 207-213.

A. Urutiaga, C. Casado, C. Aragoza, I. Ortiz (2003) Dehydration of industrial ketonic effluents by pervaporation. Comparative behaviour of ceramic and polymeric membranes. *Separation Science and Technology*, **38 (4)**: 3473-3491.

C. Casado, D. Gorri, A. Urutiaga, I. Ortiz (2005) Pervaporative dehydration of organic mixtures using a commercial silica membrane. Determination of kinetic parameters. *Separation and Purification Technology*, **42 (1)**: 39-45.

I. Ortiz, D. E. Gorri, C. Casado, A. Urutiaga (2005) Modelling of the pervaporative flux through hydrophilic membranes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. **Aceptado y en prensa**.

CONTRIBUCIONES A CONGRESOS

A. Urutiaga, E. D. Gorri, C. Casado, I. Ortiz (2002) Pervaporative dehydration of industrial solvents using a zeolite NaA commercial membrane. *7th International Conference on Inorganic Membranes (ICIM7)*. Dalian (China), 23-26 Junio. Cartel y presentación oral.

A. M. Urutiaga, E. D. Gorri, C. Casado, I. Ortiz (2004) Funcionamiento de una membrana porosa de zeolita 4-A en la deshidratación de mezclas cetónicas mediante pervaporación. *VII Congreso Nacional de Materiales*. Madrid (España), 16-18 Octubre, 2002. Cartel. Publicado en: *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **43**: 35-37

C. Casado, A. Urutiaga, I. Ortiz (2002) Performance of available commercial silica membrane for the dehydration of ketonic industrial wastewaters. *9º Congreso Mediterráneo de Ingeniería Química*. Barcelona (España), 26-29 Noviembre. Cartel P-2-48.

A. Urutiaga, C. Casado, I. Ortiz (2003) Pervaporative dehydration of an industrial ketonic solvent using ceramic silica membranes. *Materials Research Society Fall Meeting*. Boston (EEUU), 2-6 Diciembre. Presentación oral. Publicado en: *Membranes-Preparation, properties and Applications* (Eds.: V.N. Burganos, R.D. Noble, M. Asaeda, A. Ayrál, J.D.L. LeRoux), Vol. **752**. EEUU: Materials Research Society, 257-264.

ÍNDICE

RESUMEN

Resumen

Abstract

Résumé

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Deshidratación de disolventes en la industria	3
1.2. Pervaporación	11
1.2.1. Aplicaciones de la pervaporación	21
1.2.1.1. Deshidratación de disolventes orgánicos	21
1.2.1.2. Separación de componentes orgánicos del agua	24
1.2.1.3. Separación de mezclas de componentes orgánicos	26
1.3. Membranas cerámicas de pervaporación	27
1.3.1. Membranas cerámicas basadas en zeolitas	29
1.3.2. Membranas cerámicas basadas en óxidos de silicio y de zirconio	35
1.4. Modelado matemático del transporte de materia en procesos de pervaporación	45
1.5. Planteamiento y objetivos	59
2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE MEMBRANAS DE PERVAPORACIÓN DE $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$	61
2.1. Productos de partida	66
2.1.1. Precursores	66
2.1.2. Disolventes y otras disoluciones acuosas	67
2.1.3. Soportes	68
2.2. Método sol-gel polimérico (<i>Institut Européen des Membranes</i>)	70
2.2.1. Preparación del gel polimérico	71
2.2.2. Preparación de membranas: método " <i>slip casting</i> "	74
2.2.3. Caracterización de membranas mediante microscopía electrónica de barrido (FE-SEM)	78

2.2.4. Caracterización de la fase activa	88
2.2.4.1. Análisis Térmico Gravimétrico y Diferencial (TGA/TDA)	89
2.2.4.2. Difracción de rayos X (XRD)	92
2.2.4.3. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	95
2.2.4.4. Caracterización de la microestructura porosa	98
2.3. Método sol-gel coloidal (Universidad de Hiroshima)	103
2.3.1. Preparación de los soles coloidales	103
2.3.2. Preparación de membranas de membranas: método " <i>hot coating</i> "	105
2.3.3. Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)	108
2.3.4. Medida de la distribución del tamaño de poro de las membranas	109
2.4. Resumen	112
3. DESARROLLO DE PROCESOS DE DESHIDRATACIÓN DE DISOLVENTES INDUSTRIALES MEDIANTE PERVAPORACIÓN CON MEMBRANAS CERÁMICAS	115
3.1. Metodología Experimental	118
3.1.1. Reactivos y materiales	118
3.1.1.1. Alimentaciones utilizadas en los ensayos de pervaporación	118
3.1.1.2. Reactivos de análisis	119
3.1.2. Membranas	120
3.1.2.1. Membranas comerciales	122
- Membrana Sulzer SMS	
- Membrana Pervatech PVP	
- Membrana SMART	
3.1.2.2. Membranas de desarrollo propio	127
- Membranas sintetizadas por el método sol-gel polimérico	
- Membranas preparadas por el método sol-gel coloidal	
3.1.3. Instalaciones de pervaporación	129
3.1.4. Métodos analíticos	138
3.2. Caracterización funcional de membranas cerámicas de	

pervaporación	145
3.2.1. Membranas comerciales de sílice	146
3.2.1.1. Membrana Pervatech PVP	146
3.2.1.2. Membrana Sulzer SMS	154
3.2.2. Membranas de desarrollo propio de óxidos mixtos sílice y zirconia	159
3.2.2.1. Membranas sintetizadas por el método <i>slip casting</i>	159
3.2.2.2. Membranas preparadas por el método <i>hot coating</i>	171
3.2.3. Comparación de valores de flujo y selectividad	183
3.3. Desarrollo de aplicaciones industriales de las membranas cerámicas de pervaporación	187
3.3.1. Valorización de un efluente residual de compuestos cetónicos	188
3.3.2. Recuperación de disolventes a partir de efluentes industriales con acetona y THF	198
3.4. Modelado matemático del flujo de agua en membranas cerámicas de pervaporación	209
3.4.1. Desarrollo del modelo matemático	212
3.4.2. Determinación de los parámetros de transporte de materia característicos de membranas cerámicas comerciales de pervaporación	220
3.4.2.1. Membrana Pervatech PVP	221
3.4.2.2. Membrana Sulzer SMS	222
3.4.2.2. Membrana SMART	226
3.4.3. Aplicación del modelo de transporte de materia a las membranas de desarrollo propio	227
4. CONCLUSIONES	233
Conclusiones	235
Conclusions	245
5. RECOMENDACIONES	253

ÍNDICE

Recomendaciones	255
Recommendations	257
6. NOMENCLATURA	259
7. BIBLIOGRAFÍA	261
8. ANEXOS	291
8.1. Listado de membranas preparadas en el <i>Institut Européen des Membranes</i> (Montpellier, Francia)	
8.2. Selección del método de estimación de coeficientes de actividad	
8.3. Publicaciones derivadas de este trabajo	

RESUMEN

Este trabajo ha sido realizado en el contexto de los proyectos PPQ2000-0240 y BQU2002-03357, financiados por el Ministerio de Educación y Ciencia, así como las estancias breves de investigación realizadas en el *Institut Européen des Membranes* (Montpellier, Francia) bajo la supervisión de la Dra. Anne Julbe y en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Hiroshima (Japón) bajo la dirección del Prof. Masashi Asaeda.

La pervaporación (PV) es la evaporación selectiva de un componente de una alimentación líquida al poner ésta en contacto con una membrana semi-permeable. Al no depender del equilibrio químico, se trata de un proceso más eficaz que la destilación en algunas separaciones difíciles. Esta tesis propone la utilización de membranas cerámicas para mejorar la deshidratación de disolventes orgánicos mediante pervaporación.

Con este propósito, este trabajo se divide en varias etapas que se enumeran a continuación:

1. Caracterización funcional de membranas cerámicas comerciales de PV, en función de su flujo y selectividad en ensayos de separación de una mezcla estándar agua/isopropanol, en el rango de temperaturas 50-90°C y variando el contenido de agua en la alimentación desde la concentración inicial del 20-25% en peso.
2. Síntesis de membranas de sílice-zirconia, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, en un intento de mejorar la estabilidad a elevadas concentraciones de agua y temperaturas. Las membranas de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ han sido preparadas mediante dos rutas del método sol-gel: (1) la ruta del gel polimérico y *slip casting*, a través de una colaboración establecida con la Dra. Anne Julbe (*Institut Européen des Membranes*, Montpellier, Francia) y (2) la ruta del sol coloidal y *hot coating*, gracias a la colaboración con el Prof. Masashi Asaeda (Universidad de Hiroshima, Japón). Se ha caracterizado la morfología y estructura de estas membranas mediante técnicas estáticas como FE-SEM, adsorción de nitrógeno, FTIR, XRD. La caracterización funcional en

PV ha sido llevada a cabo en la separación de mezclas sintéticas de agua y disolvente orgánico.

3. Desarrollo de aplicaciones industriales utilizando las membranas cerámicas, en especial, la valorización de una corriente cetónica residual procedente del proceso de fabricación de antioxidantes para el caucho, y la recuperación de tetrahidrofurano y acetona de efluentes industriales contaminados con agua. En el primer caso, se estudió el comportamiento de dos membranas des sílice comerciales y en el segundo caso, el funcionamiento de una membrana comercial de zeolita NaA. En ambos casos, se ha realizado el estudio en el rango de temperaturas de operación de interés para la industria.
4. Modelado matemático del flujo de agua a través de membranas cerámicas de PV, en función de la temperatura y de la actividad de agua en la alimentación, considerando la isoterma de adsorción del agua en la superficie de la membrana lineal. Se obtiene una ecuación semi-empírica donde tres parámetros cinéticos deben ser determinados de modo experimental.
5. Validación de este modelado con los datos de PV obtenidos para las membranas comerciales y las membranas de desarrollo propio de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, con precisión aceptable.

Este trabajo contribuye en cierta medida a profundizar en el conocimiento de la relación entre la estructura y el comportamiento de membranas hidrófilas cerámicas de PV, de forma que sea posible mejorar sus cualidades dirigidas a la implantación en procesos industriales reales donde pueden resolver algunos de los problemas existentes con ventajas en los contextos económico y ambiental.

ABSTRACT

This work has been performed within the projects PPQ2000-0240 and BQU2002-03357, financed by the Spanish Ministry of Science and Education, as well as the short research stays performed at the *Institut Européen des Membranes* (Montpellier, France) under the supervision of Dr. Anne Julbe and at the Chemical Engineering Department of the Hiroshima University (Japan) under the direction of Prof. Masashi Asaeda.

Pervaporation (PV) is the selective evaporation of one component of a liquid mixture by a membrane, which is in direct contact with the liquid phase. Because of this, a much more energy efficient process compared to distillation can be obtained. This work proposes the use of ceramic membranes to improve the pervaporative dehydration of organic solvents.

With this purpose, the work has been developed into several stages listed below:

1. Functional characterisation of PV commercial ceramic membranes in terms of their flux and selectivity in experiments with a standard water/isopropanol mixture. This experimental study was performed at three different feed temperatures: 50, 70 and 90°C and varying the water content in the feed from the initial 20-25wt%.
2. Synthesis of silica-zirconia, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, membranes, as the literature points out to a higher stability of mixed oxide membranes at high water contents and temperatures. $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ membranes were prepared by two routes of the sol-gel method: (1) polymeric gel route and *slip casting*, through a collaboration established with Dr. Anne Julbe (*Institut Européen des Membranes*, Montpellier, France) and (2) colloidal sol route and *hot coating*, thanks to the collaboration of Prof. Masashi Asaeda (Department of Chemical Engineering at Hiroshima University, Japan). The morphology and structure of these membranes were characterised by static procedures (FE-SEM, N_2 adsorption-desorption, FTIR, XRD). Later, the functional characterisation in PV of these membranes was performed.

3. Development of PV ceramic membranes on industrial applications, mainly the valorisation of a residual ketonic stream coming from the production process of rubber antioxidants, and the recovery of THF and acetone from industrial effluents contaminated with water. In the case of the ketonic mixture, the performance of the commercial PV silica membranes was analysed at different working temperatures. In the solvent recovery case, the performance of a commercially available ceramic membrane, was studied in the range of operation temperature of interest to industry.
4. Mathematical modelling of water flux across PV inorganic membranes, as a function of the temperature and water activity in the feed, as long as the water adsorption isotherm on the membrane surface is linear. Only three kinetic parameters must be determined empirically.
5. Validation of this model to the PV data obtained for the commercial silica membranes and also for the $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ non-commercial membranes, with acceptable accuracy.

This work contributes to achieve a deeper insight on the structure-performance relationship of PV ceramic hydrophilic membranes, in order to improve their qualities towards implementation into actual industrial processes where these membranes can solve significant problems within economic and environmental contexts.

RÉSUMÉ

Ce travail est encadré dans les projets PPQ2000-0240 et BQU2002-03357 financés par le Ministère de l'Education et la Science, ainsi que les stages de recherche réalisées au sein de l'Institut Européen des Membranes (Montpellier, France) sous la supervision du Dr. Anne Julbe et dans le Département de Génie Chimique de l'Université de Hiroshima (Japon), sous la direction du Prof. Masashi Asaeda.

La pervaporation est l'évaporation sélective d'une espèce provenant d'une solution liquide quand celle-ci est en contact avec une membrane semi-perméable. Comme l'équilibre chimique n'a pas aucune influence, il s'agit d'un procédé plus efficace que la distillation pour séparer quelques mélanges dont la séparation présente des difficultés. Ce travail propose l'utilisation des membranes céramiques pour améliorer la déshydratation des solvants organiques par pervaporation.

A ce propos, ce travail est divisé dans les stages suivants:

1. Caractérisation fonctionnelle des membranes céramiques commerciales de PV, en termes de leur flux et sélectivité dans le parcours des testes de séparation d'une mélange standard eau/isopropanol, aux températures 50-90°C en variant la concentration de l'eau dès l'initiale du 20-25% en poids.
2. Synthèse des membranes en silice-zircone, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, pour améliorer la stabilité en présence d'élevées concentrations d'eau et haute température. Les membranes de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ont été préparé par deux routes de la méthode sol-gel: (1) la route du gel polymérique et *slip casting*, à travers d'une collaboration établie avec la Dr. Anne Julbe (*Institut Européen des Membranes*, Montpellier, France) et (2) la route du sol colloïdal et *hot coating*, grâce à la collaboration du Prof. Masashi Asaeda (Université de Hiroshima, Japon). La morphologie et la structure de ces membranes a été caractérisé par des techniques statiques comme FE-SEM, adsorption d'azote, FTIR, XRD. La caractérisation fonctionnelle en PV a été réalisée sur la séparation des mélanges synthétiques de l'eau et le solvant organique.

3. Développement des applications industrielles qui peuvent utiliser des membranes céramiques, spécialement, la valorisation d'un courant cétonique résiduelle provenant du procédé de production d'un antioxydant pour le caoutchouc synthétique, ainsi que la récupération du tétrahydrofurane et l'acétone des effluents industrielles contaminés avec de l'eau. Dans le premier cas, on a étudié le fonctionnement de deux membranes de silice commerciales, et dans le deuxième cas, le fonctionnement d'une membrane de zéolite NaA commerciale. Dans les deux situations, l'étude a été réalisée dans l'intervalle des températures qui est d'intérêt industriel.
4. Modélisation mathématique du flux d'eau à travers les membranes céramiques de PV, en fonction de la température et de l'activité de l'eau dans l'alimentation, tout en considérant que l'isotherme d'adsorption de l'eau dans la surface de la membrane est linéale. On obtient une équation semi empirique avec trois paramètres cinétiques du transport qui doivent être calculés de façon expérimentale.
5. Validation de ce modélisation auprès des données de PV obtenus pour les membranes commerciales et les membranes préparées de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, avec une précision acceptable.

Ce travail contribue dans une certaine mesure à l'approfondissement dans la connaissance du rapport entre la structure et le fonctionnement des membranes hydrophiles céramiques de PV, de façon qu'il soit possible d'améliorer ses propriétés pour l'implémentation dans des procédés industriels réels où ces membranes peuvent résoudre quelques problèmes existants avantageusement dans les contextes économiques et de l'environnement.