

1. INTRODUCCIÓN

1.1. DESHIDRATACIÓN DE DISOLVENTES EN LA INDUSTRIA

En la industria química se llevan a cabo transformaciones de materias primas y energía para obtener productos que garantizan nuestra calidad de vida. Muchos de estos procesos de fabricación utilizan disolventes orgánicos en muy diversas funciones, tales como reducción de la viscosidad, disolución de resinas y polímeros, dispersión de pigmentos, etc. Participan en un amplio espectro de operaciones, desde reacciones y separaciones hasta lavado de productos y limpieza de equipos (Ahmad y Barton, 1999) en casi todos los sectores industriales productivos. El término "disolvente industrial" se aplica a compuestos orgánicos líquidos que se usan a gran escala, debido a sus características físicoquímicas que los hacen adecuados para el uso al que están destinados, su producción económica y medidas de seguridad en los procesos de fabricación y aplicación. Así por ejemplo, la industria de recubrimientos superficiales consume casi el 50% de la producción mundial de disolventes (Sommer y Melin, 2004). La producción de un semiconductor de nueva generación de 0,13 μm o menos de espesor, consume más de mil toneladas de isopropanol de elevada pureza anualmente, y el isopropanol que sale del proceso es considerado como disolvente residual (Lin y Wang, 2004). En la mayoría de las aplicaciones, los disolventes tienen una función transitoria, pues facilitan un proceso o tarea, para luego salir del sistema, lógicamente contaminados con otras sustancias químicas.

El uso habitual de grandes cantidades de disolventes orgánicos en todo el mundo así como el precio de mercado de estos disolventes y las regulaciones en materia de seguridad y protección del medio ambiente, plantea a la industria la necesidad de eliminar emisiones químicas de acuerdo con la reglamentación vigente y reducir costes de gestión de residuos resultantes de la manipulación de dichos disolventes (Friesen *et al.*, 1997). La solución convencional de la industria consiste en emplear tecnologías de tratamiento a final de línea, cada vez más sofisticadas, para el reciclado, recuperación y reutilización de los disolventes. En respuesta al endurecimiento de la legislación, que refleja la creciente concienciación mundial en

materia de medio ambiente, la industria química, petroquímica y farmacéutica han comenzado a reconsiderar sus procesos. Recientemente, la política de prevención de la contaminación, reflejada en España en la ley 16/2002 de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación, que transpone la directiva 96/61 de la Unión Europea, da un paso más buscando los mejores materiales, procesos y técnicas disponibles para reducir o eliminar la generación de contaminantes o residuos en origen. Por un lado, se concede mayor importancia al diseño y selección de los disolventes más adecuados para una operación (Lucia y Finger, 2003), sustituyendo los disolventes cuyo uso ha sido regulado y restringido por las normas sanitarias, ambientales y de seguridad actuales (Giavanglou *et al.*, 2003). Por otro lado, cuando un disolvente forma parte de una reacción de proceso, es mucho más difícil de sustituir, ya que influye en la naturaleza del producto de la reacción. En tal caso, el disolvente ha de ser separado de la corriente de producto y, aunque puede ser necesario el almacenamiento intermedio antes de su recirculación a la siguiente carga al reactor, esto es preferible a disponer del disolvente como residuo tóxico (Ahmad y Barton, 1999).

Una de las formas de contaminación más habituales en la industria química es la contaminación de los disolventes con cantidades más o menos pequeñas de agua al final del proceso de fabricación. Esto hace fundamental una etapa de deshidratación de las corrientes orgánicas en procesos industriales, para lo cual es necesario determinar la mejor tecnología disponible que cumpla los valores límite de emisión autorizada, desde el punto de vista tecnológico y ambiental. De los métodos tradicionalmente disponibles para la separación de agua, la adsorción y la destilación son las tecnologías más empleadas. La adsorción se utiliza, sin embargo, para secar compuestos orgánicos en los que la cantidad inicial de agua es muy pequeña, esto es, del orden de partes por millón (Rivero Martínez, 2002).

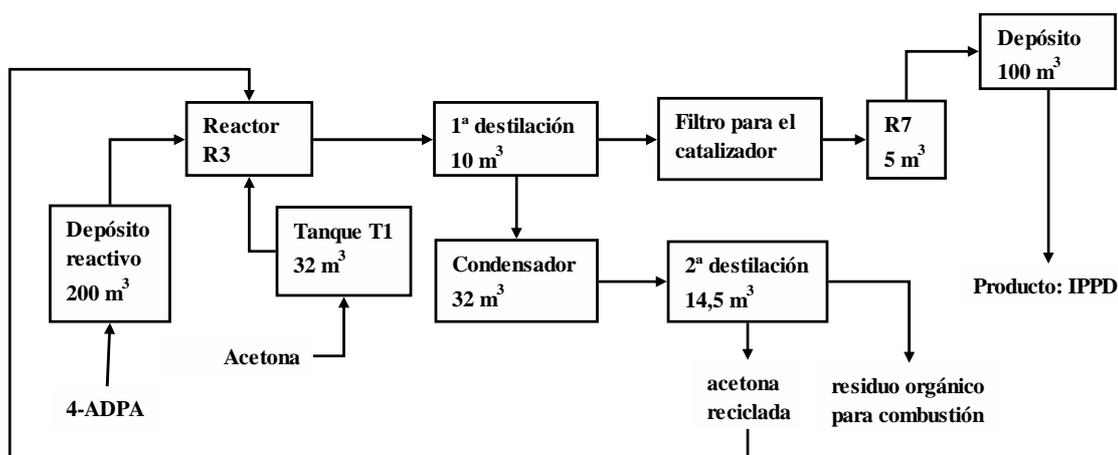
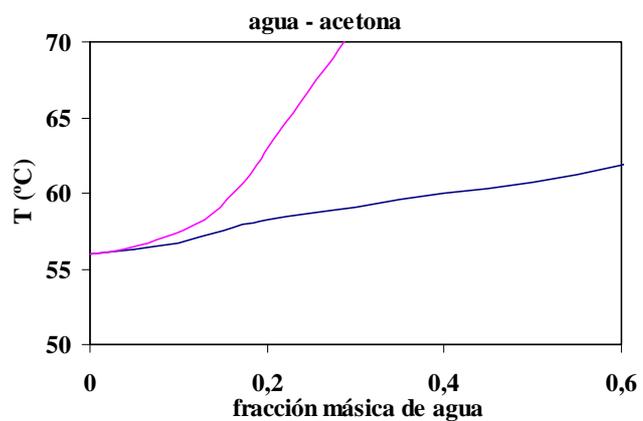


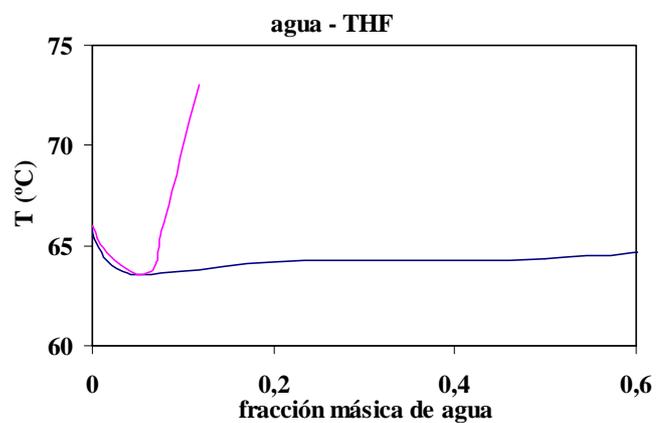
Figura 1.1. Diagrama de flujo de la producción comercial de IPPD (Vulcanox 4010 Bayer Hispania, S.A.)

Las disoluciones acuosas de disolventes orgánicos se separan habitualmente mediante destilación simple, aprovechando las diferencias de composición entre la fase líquida y la fase vapor originadas por la vaporización parcial de la alimentación líquida o la condensación parcial de la mezcla en fase vapor. El vapor se enriquece en los componentes más volátiles, mientras que la fase líquida se empobrece en esos mismos componentes.

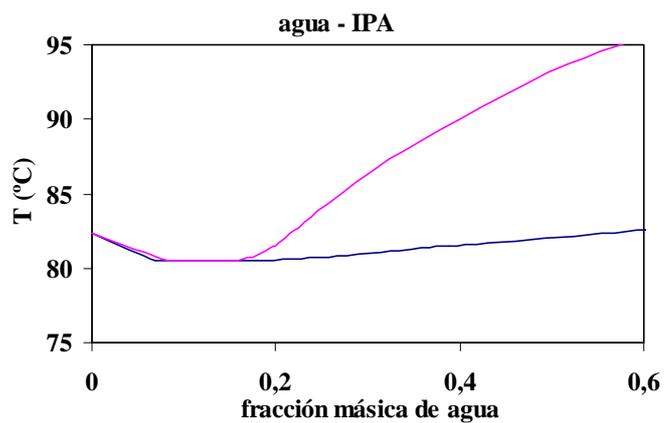
En la Figura 1.1 se presenta como ejemplo el esquema del proceso de fabricación del compuesto denominado N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiamina (IPPD), cuyo nombre comercial es Vulcanox 4010 y su principal aplicación la de agente antioxidante en la formulación del caucho. En este proceso, se utiliza acetona como reactivo y disolvente, generándose una gran cantidad de corriente cetónica residual con una elevada concentración de agua, cuyo tratamiento habitual es la incineración. Esto requiere el empleo de combustible adicional, lo que afecta al volumen total de ahorro energético.



(a)



(b)



(c)

Figura 1.2. Curvas de equilibrio líquido-vapor a presión atmosférica (Perry y Green, 1997).

En el diagrama de proceso de la Figura 1.1 se observa una etapa de destilación para separar la corriente agua-acetona. Esta operación no alcanza la recuperación total de la acetona, debido a la proximidad de puntos de ebullición de los componentes, como se aprecia en la curva de equilibrio líquido-vapor (Figura 1.2a). Esta es una de las situaciones "críticas", en las que la variación en la composición entre las fases líquidas y vapor se hace muy pequeña, siendo necesario un gran número de vaporizaciones y condensaciones parciales sucesivas para alcanzar la separación deseada. En el caso del sistema acetona-agua, se observa que, efectivamente, a concentraciones máxicas de agua inferiores al 5%, los puntos de ebullición de los componentes de la mezcla están muy próximos.

Otra de estas situaciones críticas surge cuando las sustancias químicas comprendidas en las corrientes residuales forman mezclas azeotrópicas. Dos de estos disolventes cuya purificación mediante deshidratación constituye una etapa esencial en la industria, son el isopropanol (IPA) y el tetrahidrofurano (THF). Ambos son disolventes orgánicos polares cuya mezcla con agua puede tener la misma composición en la fase líquida que en la fase vapor, debido a la formación de un azeótropo (del griego *punto de ebullición invariable*). En el caso del tetrahidrofurano este punto se produce al 5,7% en peso de agua, mientras que en el del isopropanol, al 12,2% en peso de agua aproximadamente, ambos a la temperatura mínima de ebullición y presión atmosférica (Figuras 1.2b y c).

El tetrahidrofurano es un disolvente de uso común en la industria de adhesivos y sellado, usándose también como disolvente para PVC, como agente extractante, como medio de reacción, en el recubrimiento superficial de películas y textiles, en la fabricación de tintas especiales de impresión, y como intermedio químico en la fabricación del *nylon*, entre otros usos.

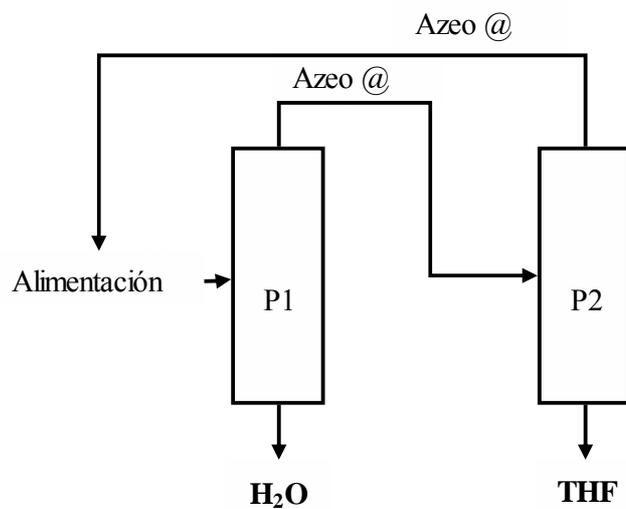


Figura 1.3. Esquema conceptual de la separación de un azeótropo binario de mínimo punto de ebullición mediante destilación con variación de presión.

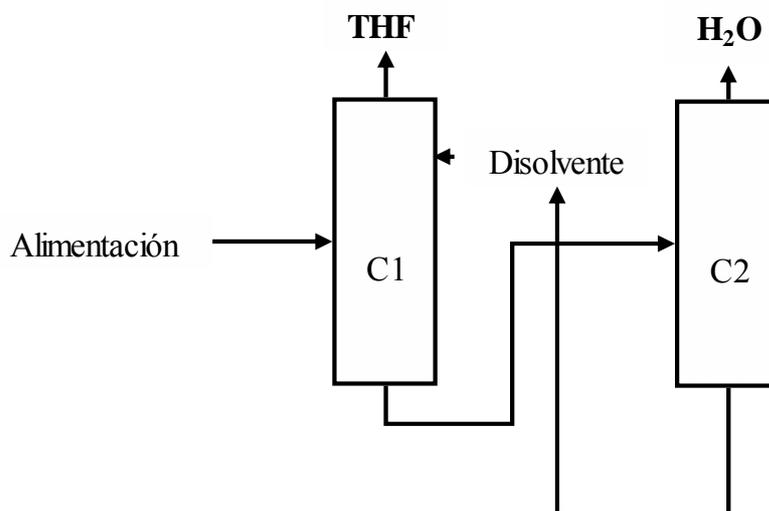


Figura 1.4. Secuencia típica de destilación extractiva. El componente A está menos asociado con el disolvente.

En el procedimiento de separación de tetrahidrofurano y agua se aprovecha la variación de la composición azeotrópica ante cambios de presión para conseguir la separación deseada en varias columnas de destilación. En la Figura 1.3 se muestra una secuencia de dos columnas de destilación para separar un azeótropo de mínimo punto de ebullición como la mezcla de tetrahidrofurano y agua, en el cual la composición azeotrópica a la presión P1 es más rica en el tetrahidrofurano que la composición a la presión P2. La primera columna, operando a la presión P1, recibe una corriente de alimentación y una corriente que se recircula desde la segunda columna tal que la composición global se encuentre fuera de la composición azeotrópica a la presión P1. El tetrahidrofurano puro se recupera del fondo de esta columna, produciéndose por cabeza una mezcla próxima a la composición azeotrópica. La presión de esta corriente por cabeza se cambia a P2 y se introduce a una segunda columna. El agua se recupera ahora como producto de cola y la composición azeotrópica por cabeza se recicla a la primera columna.

El sistema tetrahidrofurano-agua también puede ser separado mediante destilación extractiva (Figura 1.4), añadiendo una alta concentración de propilenglicol como disolvente a la mezcla de alimentación que actúa modificando las volatilidades de los componentes. La utilización de un agente auxiliar de elevado punto de ebullición reduce la actividad de la mezcla azeotrópica provocando un aumento del factor de separación. Sin embargo, la destilación extractiva es sólo aplicable a sistemas en los que los componentes que van a ser separados contienen uno o más grupos funcionales diferentes, en caso contrario resulta antieconómica y precisa unas tasas de reflujo muy elevadas.

La recuperación de isopropanol es otra de las operaciones de deshidratación representativas en la purificación de disolventes orgánicos. En 1992 se recuperaban más de 550.000 toneladas de este alcohol en Europa (Sullivan, 1997). El 2-propanol o isopropanol (IPA) es uno de los alcoholes más importantes, ya que sirve como reactivo en la síntesis de varios compuestos orgánicos, tales como la acetona y el peróxido de hidrógeno. También se utiliza como desinfectante en aplicaciones médicas, en la hidrogenación de azúcar y gelatina en la industria alimentaria, y como disolvente de limpieza en la industria de circuitos electrónicos.

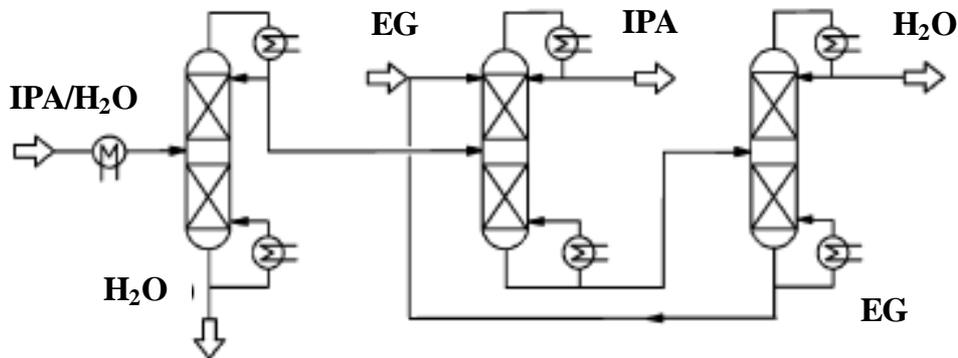


Figura 1.5. Diagrama de flujo de la destilación extractiva para la separación de agua e isopropanol (Sommer y Melin, 2004).

La deshidratación de isopropanol se lleva a cabo mediante destilación extractiva con etilenglicol como agente de arrastre. La Figura 1.5 representa un proceso típico de destilación extractiva para separar el azeótropo agua/isopropanol, en el cual la alimentación se concentra hasta casi la composición azeotrópica en la primera columna. El destilado tiene una composición ligeramente inferior a la composición azeotrópica y del fondo de la columna se retira el agua, que es el componente menos volátil. En la segunda columna es donde tiene lugar la separación del azeótropo. Para ello, se añade el disolvente auxiliar, etilenglicol (EG), por cabeza de columna, para extraer el agua. El destilado de esta segunda columna es el producto IPA deshidratado. El producto de cola es una mezcla de agua y etilenglicol, que se separa en la tercera columna para recircular el EG a la segunda columna, obteniendo por cabeza agua casi pura que se junta con la producida en la primera columna para verterlo al curso receptor. Generalmente, es necesario añadir pequeñas cantidades de EG nuevo al reciclado, para reponer lo que se ha perdido en el proceso.

Información adicional sobre los equipos y ecuaciones de diseño de las operaciones convencionales de separación de mezclas acuosas de disolventes orgánicos puede encontrarse en la bibliografía (Perry y Green, 1997; McCabe, Smith y Harriot, 1993).

La destilación es, por tanto, una técnica de separación conocida y fiable. Sin embargo, su consumo energético es muy elevado, generando altos costes de operación, y altos o moderados costes de inversión, sobre todo cuando se trata de separaciones difíciles, en las que es necesario utilizar columnas con un elevado número de platos (como en el caso agua-acetona), o bien combinar varias columnas (como en los casos agua-THF y agua-IPA) y utilizar un arrastrador que genera impurezas no deseadas en el producto además de corrientes secundarias. Esta situación proporciona motivos suficientes para el desarrollo de nuevos procesos de separación más eficaces, como pueden ser las separaciones con membranas.

Durante las últimas décadas, las separaciones con membranas están encontrando un grado de aplicación a gran escala, debido a su sencillo diseño, consumo eficaz de la energía y menor costo de operación que los procesos convencionales, operación en modo continuo, sin necesidad de regeneración de adsorbentes; lo cual favorece la flexibilidad del diseño, construcción modular, lo cual si bien no significa economía de escala, sí facilita su aplicación tanto en unidades pequeñas como grandes, así como su integración con otras técnicas de separación formando procesos híbridos económicamente atractivos en muchas aplicaciones industriales. Todo esto hace ocupar a las operaciones con membranas un lugar preferente en el listado de mejores técnicas disponibles recogidas en la ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación. Por este motivo, se dedica mucha atención al desarrollo de la ciencia y tecnología de membranas, tanto en lo relativo a su funcionamiento, diseño de módulos y procesos, como al desarrollo de nuevos materiales y al análisis de los mecanismos de transporte de materia.

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

INTRODUCCIÓN

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 1.6. Una membrana es una estructura interpuesta entre dos fases fluidas, actuando como barrera selectiva en relación al transporte de materia entre las fases adyacentes a ella. 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, así como para eliminar sustancias presentes en bajas concentraciones. Además, esta tecnología permite separar compuestos sensibles a la temperatura, ya que no es necesario calentar la mezcla a la temperatura ebullición.

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

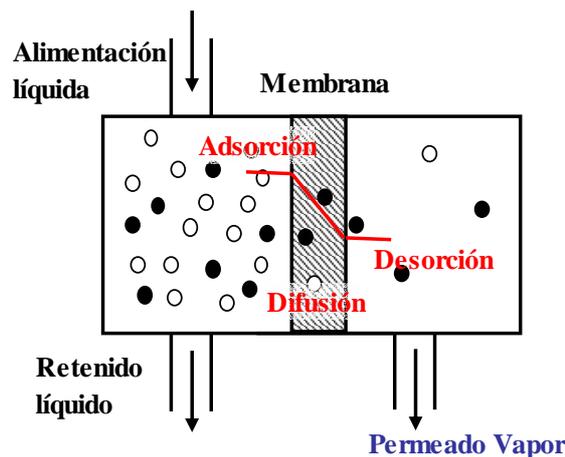


Figura 1.6. Diagrama del mecanismo de pervaporación a través de una membrana.

La pervaporación tiene lugar en tres etapas fundamentales: 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, con un efecto calorífico. Las membranas de pervaporación se escogen por su alta selectividad, y suelen ser densas, es decir, no porosas.

La fuerza impulsora de 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 total reducida en el lado del permeado: aplicando vacío o mediante una purga con un gas de arrastre (Figura 1.7). Este último sistema es poco frecuente aunque a continuación se mencionan dos trabajos recientes en los que se utiliza. Oliveira *et al.* (2002) usaron aire en contracorriente en la pervaporación de orgánicos volátiles a través de una membrana de silicona, antes de una reacción de oxidación biológica, con una membrana de silicona. Masuda *et al.* (2003) utilizaron nitrógeno como gas de arrastre para facilitar la deshidratación de ácido acético, acetona y etanol con una membrana de zeolita.

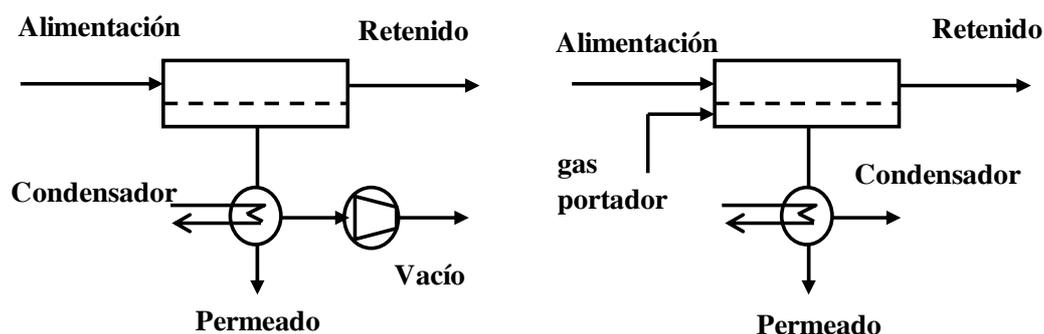


Figura 1.7. Esquemas generales de una unidad de pervaporación a vacío (izquierda) y con gas de arrastre (derecha) (Mulder, 1996).

INTRODUCCIÓN

El rendimiento de una membrana de pervaporación en la separación de una mezcla se caracteriza evaluando tres aspectos: la productividad de la membrana, la selectividad y la estabilidad de la membrana.

La *productividad* de una membrana se caracteriza experimentalmente mediante el flujo de permeado, es decir, la cantidad de compuesto que atraviesa la unidad de área de membrana por unidad de tiempo, midiéndose habitualmente en kg/m²h.

La *selectividad* se cuantifica mediante dos cocientes alternativos α y β , definidos como $\alpha = \frac{C_i^P/C_j^P}{C_i^F/C_j^F}$ y $\beta = \frac{C_i^P}{C_j^F}$, donde C^P y C^F son las concentraciones máxicas del componente i ó j en la mezcla de permeado o de alimentación, respectivamente.

El parámetro α es la forma más común de cuantificar la selectividad de una membrana, y proviene de la descripción de la separación de gases, donde α corresponde al cociente de permeabilidades de la membrana al poner ésta en contacto con gases puros de manera sucesiva. Algunos autores lo llaman selectividad (Gemert y Cuperus, 1995; Veen *et al.*, 2001; Xomeritakis *et al.*, 2003) y muchos otros, factor de separación, (Aptel *et al.*, 1976; Liu *et al.*, 1996; Gao *et al.*, 1996; Burshe *et al.*, 1997; Broeke *et al.*, 1999; Coronas y Santamaría, 1999; He *et al.*, 2001; Li *et al.*, 2001; Morigami *et al.*, 2001; Gallego-Lizón *et al.*, 2002; Huang *et al.*, 2002; Elshof *et al.*, 2003; Cui *et al.*, 2004).

En el caso de la pervaporación, el significado físico de α no está tan claro como en la separación de gases, ya que los componentes de la mezcla de alimentación no permean de manera independiente, sino que el flujo de uno influye en el del otro; en ocasiones el acoplamiento es muy fuerte. Huang *et al.* (2002) estudiaron los efectos de fuerte acoplamiento que se producen en la pervaporación de mezclas agua/etilenglicol con membranas SPEEK. Ghoreyshi *et al.* (2002) modelaron el transporte multicomponente en pervaporación de agua/etanol a través de membranas de silicona teniendo en cuenta el acoplamiento de flujos y la dependencia de la concentración de la difusividad. Jiratananon *et al.* (2002a) modelaron el transporte de agua/etanol a través de membranas compuestas de CS/HEC sobre acetato de celulosa, considerando el acoplamiento de flujos, la

dependencia de la concentración del coeficiente de difusión en la membrana, así como el equilibrio en la superficie de la membrana.

El flujo y la selectividad dependen a su vez de variables de operación tales como la presión de la alimentación, la presión de permeado, la temperatura, la composición de la alimentación, así como de variables asociadas a la membrana: el material elegido, la estructura de la membrana y el espesor de la capa activa (Belanche *et al.*, 1986). Hay membranas con una afinidad por el agua muy elevada debido a que contienen grupos -OH hidrófilos o iónicos en su superficie, y gracias a la gran movilidad de las moléculas de agua presentan una alta selectividad. No obstante, los flujos de agua pueden ser bajos, a causa de unas bajas temperaturas de operación o de a una capa activa muy gruesa, cuando ésta es necesaria para aportar resistencia mecánica a la membrana.

La *estabilidad* de la membrana es la capacidad que tiene ésta de mantener las mismas condiciones de permeabilidad y selectividad durante largos periodos de tiempo. Debido al tiempo necesario para realizar pruebas de estabilidad sobre membranas de pervaporación, hay pocos estudios publicados acerca de la caracterización de membranas de PV en condiciones transitorias. Sin embargo, el carácter robusto de las membranas poliméricas de alcohol polivinílico (PVA) ha permitido el desarrollo de procesos comerciales, casi todos aplicados a la deshidratación de etanol e isopropanol.

Las membranas poliméricas de pervaporación pueden necesitar lo que se conoce como "acondicionamiento", es decir, una adaptación dependiente del tiempo de las propiedades de transporte o un cambio rápido de las condiciones de proceso (Matsui y Paul, 2004). Rautenbach y Hömmerich (1998) realizaron un análisis de la respuesta de una membrana comercial de pervaporación, CMC-CA-01, a cambios en las condiciones del proceso de deshidratación de alcoholes. De forma más reciente, se han realizado estudios en la Universidad de Cantabria sobre la respuesta de otra membrana comercial, Pervap 2256, utilizada en la separación de mezclas de metanol/MTBE (González y Ortiz, 2001) y etanol/ETBE (Ortiz *et al.*, 2002), observando la necesidad de largos tiempos de acondicionamiento para alcanzar las condiciones de estado estacionario en el flujo de alcohol a través de la membrana.

El interés despertado por las nuevas membranas cerámicas de PV y su posible utilización en condiciones consideradas duras (alta temperatura, presencia de disolventes agresivos, etc.), ha generado un aumento de los estudios de estabilidad en este tipo de membranas (Lin, 2001; Veen *et al.*, 2001; Asaeda *et al.*, 2002b; Gestel *et al.*, 2003), observando un descenso del flujo de agua a través de membranas de sílice a lo largo de varios días de experimentos de deshidratación. Los enfoques dados varían según los grupos de investigación, así en el ECN (Holanda) atribuyen esa pérdida de flujo a reacciones de adsorción en la superficie y continúan estudiando estos efectos (Campaniello *et al.*, 2004) mientras que otros (Asaeda *et al.*, 2002b) descartan la estabilidad de la sílice en presencia de agua a elevadas temperaturas y desarrollan otro tipo de capa selectiva de pervaporación.

Varios trabajos de revisión publicados en los últimos años dan una idea acerca del desarrollo y estado actual de la pervaporación (Fleming y Slater, 1992; Karlsson y Trägårdh, 1993; Feng y Huang, 1997; Drioli y Romano, 1999; Jonquières *et al.*, 2002; Bowen *et al.*, 2004). Además, existe una serie de manuales que tratan en profundidad la tecnología e implementación práctica de esta operación (Huang, 1991; Mulder, 1996; Néel, 1997; Nunes y Peinemann, 2001; Baker, 2004) aunque en su mayoría sólo discuten el desarrollo de procesos de pervaporación con membranas poliméricas. Sin embargo, describen pormenorizadamente los orígenes de la pervaporación, los cuales pueden rastrearse hasta el siglo XIX; en Huang (1991) se menciona que ya en 1906 Kahlenberg realizó algunas observaciones cualitativas sobre la transferencia selectiva de hidrocarburos/alcoholes a través de una hoja de goma delgada, si bien no fue hasta 1917 que Kober introdujo el término "pervaporación" en el *Journal of the American Chemical Society*, al hablar de la posibilidad de usar este proceso para concentrar disoluciones acuosas encerradas en bolas de nitrato de celulosa.¹

La pervaporación siguió siendo una herramienta de laboratorio hasta que Loeb y Sourirajan desarrollaron el procedimiento de inversión de fase para fabricar

¹ Kober PA (1917) *J. Am. Chem. Soc.*, 39, p. 944 (citado por Baker R (2004), *Membrane Technology and Applications*, Wiley: Chichester (Inglaterra), p. 355).

membranas de acetato asimétricas para ósmosis inversa, aumentando en gran medida la permeabilidad y la selectividad de las membranas (Huang, 1991).

El proceso de pervaporación comenzó a ser estudiado de manera sistemática en los años 1958 – 1962 por Binning y colaboradores, de la American Oil Co.¹, quienes estaban interesados en la separación de mezclas líquidas de compuestos orgánicos. A pesar de proseguir este trabajo en el laboratorio durante varios años y obtener algunas patentes, estos procesos de pervaporación no llegaron a ser comercializados. La tecnología de membranas de la época no podía producir las membranas y módulos de alto rendimiento requeridos por un proceso comercial competitivo. En los años 1973 – 1980, Eli Perry y otros retomaron el proceso de pervaporación, obteniendo más de una docena de patentes que cubren una amplia variedad de aplicaciones, pero ninguna se llevó a la práctica.

También se desarrolló en aquellos años la pervaporación como investigación académica en la Universidad de Toulouse, Francia (Aptel *et al.*, 1976; Brüscke *et al.*, 1988; Néel, 1997).

A partir de principios de la década de los años 80, el desarrollo de nuevas membranas hizo posible la viabilidad práctica de la pervaporación, así como su posible asociación con otros procesos convencionales como la destilación para fraccionar mezclas de compuestos con puntos cercanos de ebullición y de azeótropos. Dos sistemas de pervaporación con membranas poliméricas han sido comercializados con éxito: el primero y más importante es la deshidratación de disoluciones alcohólicas concentradas. La empresa GFT, ahora propiedad de Sulzer, líder en este campo, instaló la primera planta piloto comercial en Sao Paulo (Brasil). Se trataba de membranas densas hidrófilas de alcohol polivinílico (PVA) sobre soporte de poliacrilonitrilo (PAN) reforzado por una red de poliéster, que proporcionaba estabilidad mecánica. Estas membranas fueron aplicadas a la deshidratación de mezclas de agua/etanol con un 10% en peso de agua, obteniendo

¹ Binning RC y Stuckey (1960), US Patent 2958657; Binning RC, Lee RJ, Jennings JF, Martin EC (1961) *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, p. 45; Binning RC y Johnston WF Jr (1961) US Patent 2970106; y Binning RC, Jennings JF y Martin EC (1962) (citados por Baker RW, *op. cit.*)

INTRODUCCIÓN

un volumen de 1.300 litros de etanol diarios, al 99,2% de pureza y evitando los problemas de la destilación azeotrópica.

Desde entonces, la empresa GFT-Sulzer ha contribuido a la instalación de más de 100 plantas de pervaporación. La planta más grande en funcionamiento hoy en día fue instalada en Bethenville (Francia) en 1988 (Huang, 1991); esta unidad contiene 2.400 m² de membranas y procesa 5.000 kg/h de etanol, a partir de una alimentación que contiene un 94% etanol procedente del refinado de azúcar. También otras empresas, como Lurgi GmbH (Suiza) han utilizado la pervaporación como complemento anterior a la destilación para extraer etanol de caldos de fermentación, desarrollando plantas con capacidad para 6.000 – 12.000 litros por día.

La aplicación de la pervaporación en la deshidratación de alcoholes, principalmente etanol e isopropanol, tiene una amplia implantación, con más de 150 instalaciones industriales en todo el mundo (Brüschke, 2001). Otra aplicación comercial de la pervaporación es la eliminación de pequeñas cantidades de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) de aguas contaminadas. La tecnología de pervaporación para extraer VOCs del agua ha sido desarrollada por la empresa Membrane Technology and Research Inc. (Baker, 2004); la primera planta comercial fue vendida en 1996, y ampliamente investigada en el ámbito académico (Urriaga *et al.*, 1999), así como comparada con otras operaciones de separación como la destilación con membranas (Urriaga *et al.*, 2001). Es una separación relativamente fácil porque los disolventes orgánicos y el agua tienen polaridades muy diferentes y exhiben propiedades de permeación distintivas. No se conoce que se haya desarrollado aún ningún sistema de pervaporación para llevar a cabo la separación de mezclas orgánicas anhidras. Sin embargo, la tecnología de membranas actual hace estas aplicaciones posibles, por lo que se están llevando a cabo numerosas investigaciones para estudiar el proceso de pervaporación en la recuperación y enriquecimiento de aromas a partir de disoluciones acuosas diluidas como zumos de frutas y otras bebidas (Karlsson y Trägårdh, 1993; Jiratananon *et al.*, 2002b; Trifunovic y Trägårdh, 2002; Lipnizki *et al.*, 2002; Pereira *et al.*, 2005).

De 1988 data la publicación de los primeros resultados obtenidos en planta piloto sobre la separación de mezclas orgánico/orgánico, en concreto, para la

separación de metanol de mezclas de MTBE/isobuteno, publicados por Separex. Esta era una aplicación favorable ya que las membranas de acetato de celulosa disponibles alcanzan una buena separación. Otras empresas del sector de refino de petróleo han realizado estudios en planta piloto para separar mezclas de aromáticos/alifáticos (ExxonMobil). Brüsckhe (2001) dan noticia de la primera planta industrial dedicada a la separación de metanol de su mezcla azeotrópica con trimetilborato, en operación a partir de 1997. Son numerosos los estudios a nivel de laboratorio dirigidos al desarrollo de nuevas membranas (Smitha *et al.*, 2004).

La Figura 1.8 ilustra algunas de las etapas claves en el desarrollo de la pervaporación, junto a las predicciones realizadas por Richard Baker acerca del desarrollo de la pervaporación (Figura 1.9).

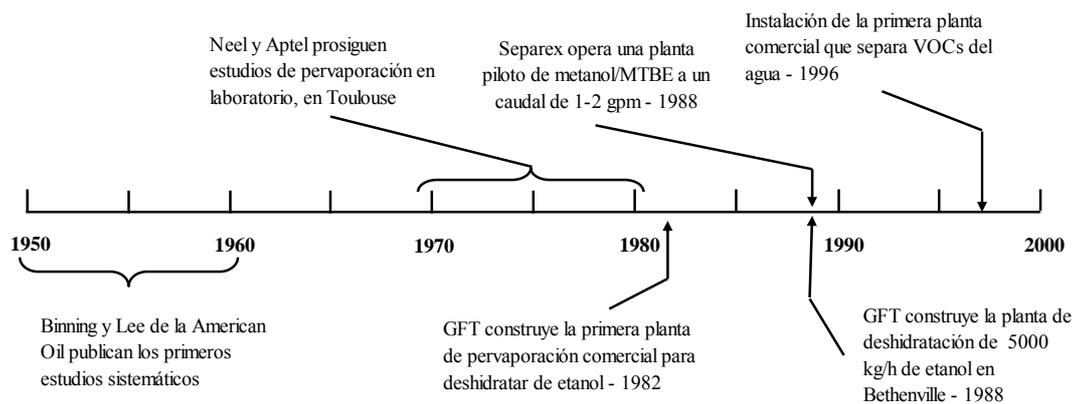


Figura 1.8. Principales etapas en el desarrollo de la pervaporación. (Baker, 2004)

INTRODUCCIÓN

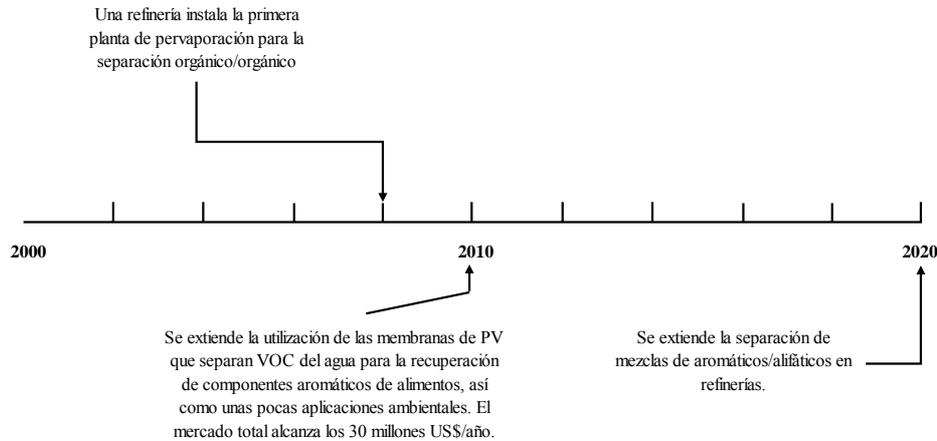


Figura 1.9. Predicciones del desarrollo de la tecnología de pervaporación hasta el año 2020. (Baker, 2001)

En cuanto a las membranas cerámicas de pervaporación, el primer trabajo publicado sobre la síntesis y propiedades de permeación/separación de gases de membranas de sílice microporosas con flujos altos, data de 1989 y fue desarrollado por Burggraaf y colaboradores en la Universidad de Twente (Holanda). (Uhlhorn *et al.*, 1989)

En 1999, Mitsui Engineering & Shipbuilding Co. (Tokio, Japón) construyó la primera planta industrial de pervaporación que utiliza membranas inorgánicas, en este caso membranas tubulares con una capa activa de zeolita NaA (Kondo *et al.*, 1997). Esta planta tiene una capacidad para tratar un caudal de 600 litros/hora de una alimentación de agua/etanol con un 90% en peso de etanol, a una temperatura de trabajo de 120°C (Morigami *et al.*, 2001).

En 2001 se presentó la comercialización de la primera membrana de sílice amorfa sobre soporte tubular de alúmina por parte de la empresa Sulzer Chemtech GmbH (Neunkirchen, Alemania), con aplicación en la deshidratación de un amplio abanico de disolventes orgánicos (Martin, 2001). También la empresa Pervatech BV (Holanda) comercializa desde 2002 membranas de sílice selectivas para aplicaciones de investigación y en plantas pilotos industriales dedicados a la deshidratación de varias mezclas orgánicas.

1.2.1. Aplicaciones de la pervaporación

Las aplicaciones de la pervaporación se pueden clasificar en tres grupos:

- Deshidratación de compuestos orgánicos,
- Eliminación de compuestos orgánicos de disoluciones acuosas y
- Separación de mezclas orgánicas.

1.2.1.1. Deshidratación de disolventes orgánicos

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. 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 o temperatura para proporcionar la resistencia química necesaria en medios ácidos o solvatados. Otros materiales poliméricos con propiedades de intercambio iónico tienen propiedades de transporte equivalentes. En las Tablas 1.1 y 1.2 se recogen algunas citas bibliográficas, seleccionadas en función del tipo de membrana empleada y de la mezcla estudiada. Se observa que en los últimos años se ha producido un notable aumento de los trabajos en los que se emplean membranas cerámicas hidrófilas, en especial aquéllas cuya capa activa está hecha de sílice o de zeolita NaA.

INTRODUCCIÓN

Tabla 1.1. Resumen de la bibliografía sobre membranas poliméricas hidrófilas de pervaporación.

Membranas hidrófilas	Separación	Referencia bibliográfica
basadas en alcohol polivinílico (PVA)	agua – isopropanol	Burshe <i>et al.</i> (1997) Rautenbach y Hömmerich (1998) Atra <i>et al.</i> (1999) Shah <i>et al.</i> (1999) Hoof <i>et al.</i> (2004) Sommer y Melin (2004)
	agua – MIBK – acetona	Staudt-Bickel y Lichtenthaler (1996) Gao <i>et al.</i> (1996)
	agua - acetona	Neto y Pinho (2000)
	agua – 2-metoxi etanol	Belanche <i>et al.</i> (1986)
	agua – etanol	Brueschke (1988) Gao <i>et al.</i> (1996) Rautenbach y Hömmerich (1998) Shah <i>et al.</i> (1999) Lipnizki <i>et al.</i> (1999)
	agua - t-butanol	Gallego-Lizón <i>et al.</i> (2002)
	agua - ácido acético	Yeom y Lee (1996) Wang <i>et al.</i> (2000) Wang <i>et al.</i> (2001)
	agua - etanol	Scharnagl <i>et al.</i> (1996)
	agua - butanol	
	agua - THF	Shi <i>et al.</i> (1996)
basadas en polielectrolitos	agua- dioxano	
	agua - acetona	
	agua - isopropanol	Scharnagl <i>et al.</i> (1996) Atra <i>et al.</i> (1999) Schwarz <i>et al.</i> (2003)
	agua -ácido acético	Gorri <i>et al.</i> (2005)
	agua - ciclohexano	Ortiz <i>et al.</i> (2004)
	SPEEK	agua – isopropanol agua – etilenglicol
basadas en quitosan y acetato de celulosa	agua – etanol	Qunhui G <i>et al.</i> (1995) Jiratananon <i>et al.</i> (2002)
	agua - metanol	Won <i>et al.</i> (2002)
	agua - etilenglicol	Feng y Huang RYM (1996b)
basadas PTFE	Agua – dioxano	Aptel <i>et al.</i> (1976)
	agua – isopropanol agua - etanol	Huang J. <i>et al.</i> (2002)
basadas en poliamidas	agua – isopropanol	Kirsh <i>et al.</i> (1995) Lee <i>et al.</i> (1999)
	agua - acetona	Kirsh <i>et al.</i> (1995)
	agua - etilacetato	
	agua – etanol	He <i>et al.</i> (2001)

Tabla 1.2. Resumen de la bibliografía sobre membranas cerámicas hidrófilas de pervaporación.

Membranas hidrófilas	Separación	Referencia bibliográfica
SiO ₂	Agua – orgánicos	Caro <i>et al.</i> (1998)
	Agua - metanol	Gemert y Cuperus (1995) Elshof <i>et al.</i> (2003)
	Agua – etanol	Gemert y Cuperus (1995) Chentoufi <i>et al.</i> (1998) Song y Hong (1997) Schleger <i>et al.</i> (2004)
	Agua – isopropanol	Gemert y Cuperus (1995) Veen <i>et al.</i> (2001) Verkerk <i>et al.</i> (2001) Gemert y Cuperus (2002) Kölsch <i>et al.</i> (2002) Gallego-Lizón <i>et al.</i> (2002a) Sekulic <i>et al.</i> (2002) Schleger <i>et al.</i> (2004) Sommer y Melin (2004)
	Agua – acetona	Sakohara <i>et al.</i> (1990) Veen <i>et al.</i> (2001)
	Agua - butanol	Cuperus y Gemert (1995) Sekulic <i>et al.</i> (2002) Klinkhammer <i>et al.</i> (2002) Schleger <i>et al.</i> (2004) Campaniello <i>et al.</i> (2004) Peters <i>et al.</i> (2005)
	Agua – DMF	Kölsch <i>et al.</i> (2002) Elshof <i>et al.</i> (2003) Peters <i>et al.</i> (2005)
	Agua – dioxano	Elshof <i>et al.</i> (2003)
	Agua - acetónitrilo	Kölsch <i>et al.</i> (2002)
	Agua - THF	
	Agua – sulfóxido de dimetilo	
	Agua - fenol	
	Agua – etilhexanol	Cuperus y Gemert (1995)
	Agua – ácido acético	
	Agua – glicerol	
	SiO ₂ -ZrO ₂	Agua – isopropanol
Agua - THF		Asaeda <i>et al.</i> (2001)
Agua - butanol		Sekulic <i>et al.</i> (2002)
Agua - acetona		Yang y Asaeda (2003)
Agua - dioxano		
Agua – 1-propanol		Asaeda y Tasaka (2003)
SiO ₂ -TiO ₂	Agua – isopropanol	Sekulic <i>et al.</i> (2002)
	Agua – butanol	
Silicalita-1 resistente en medio ácido	Agua – etanol	Masuda <i>et al.</i> (2003)
	Agua – acetona	
	Agua – ácido acético	
Mordenita	Agua – etanol	Navajas <i>et al.</i> (2002) Casado L. <i>et al.</i> (2003)
	Agua -ácido acético	Li G <i>et al.</i> (2003)
Zeolita NaA	Agua – t-butanol	Gallego-Lizón <i>et al.</i> (2002b)
	Agua – etanol	Kondo <i>et al.</i> (1997) Morigami <i>et al.</i> (2001) Jafar <i>et al.</i> (2002)
	Agua – alcohol	Shah <i>et al.</i> (2000)
	Agua – DMF	
	Agua – isopropanol	Okamoto <i>et al.</i> (2001) Jafar <i>et al.</i> (2002) Hoof <i>et al.</i> (2004)
	Agua – acetona	Okamoto <i>et al.</i> (2001)
Zeolita ETS-4/TiO ₂	Agua - etanol	Braunarth <i>et al.</i> (2000)
Zeolitas tipo Y	Agua – THF	Li S <i>et al.</i> (2001)
Zeolita ZSM-5	Agua – isopropanol	Li J <i>et al.</i> (2002)
	agua, acetona puras	Bowen <i>et al.</i> (2003)
Zeolita T	Agua – etanol	Cui <i>et al.</i> (2004)

1.2.1.2. Separación de componentes 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. Hoy en día, sólo hay unos pocos ejemplos de la implantación industrial de membranas hidrófobas para extraer compuestos orgánicos del agua mediante pervaporación, a pesar del alto potencial aparente de esta tecnología (Jonquières *et al.*, 2002). El más importante es la separación de pequeñas cantidades de compuestos orgánicos en aguas contaminadas (Urriaga *et al.*, 1999 y 2002), simultaneando el control de la polución y la recuperación de disolventes (Liu MG *et al.*, 1996). En la Universidad de Cantabria se han llevado a cabo investigaciones sobre la separación de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) del agua utilizando membranas poliméricas de pervaporación (Gorri Cirella, 1999) y también la separación de cloroformo y agua mediante destilación con membranas (Ruiz Gutiérrez, 1999).

Otra aplicación a la que se le da importancia reciente es la recuperación de compuestos aromáticos en la industria alimentaria (Jiratananon *et al.*, 2002b; Pereira *et al.*, 2005), para la cual la pervaporación ofrece la ventaja de trabajar a bajas temperaturas, evitando con ello la degradación de estas sustancias de alto valor añadido. La pervaporación es especialmente atractiva cuando el soluto orgánico exhibe una baja miscibilidad con el agua. Para estos solutos, la corriente de permeado, una vez condensado, se separa en dos fases líquidas: la fase orgánica contiene una alta concentración del soluto, mientras que la fase acuosa puede ser recirculada al proceso.

Tabla 1.3. Membranas organófilas de pervaporación.

Membranas organófilas	Separación	Referencia bibliográfica
PDMS	cloroformo - agua	Bennett <i>et al.</i> (1997) Urtiaga <i>et al.</i> (1999)
	TCE - agua	Liu MG <i>et al.</i> (1996)
	cloroformo - agua	Urtiaga <i>et al.</i> (2002)
	DCM - agua	
	TCE - agua	
	eliminación de TCE, TCA, PCE	Álvarez <i>et al.</i> (2001)
	etanol - agua	Ghoreyshi <i>et al.</i> (2002)
	fenol - agua	Bennett <i>et al.</i> (1997)
	piridina - agua	
	MIBK - agua	
PDMS rellena de sílice	etilacetato - agua	Schaetzel <i>et al.</i> (2001)
	metanol - agua	Vallières <i>et al.</i> (2001)
PDMS rellena de silicalita	isopropanol - agua	
	monoclorobenceno - agua	Oliveira <i>et al.</i> (2002)
PDMS rellena de silicalita	THF - agua	Mencarini <i>et al.</i> (1994)
	VOCs - agua	Dotremont <i>et al.</i> (1996)
fibras huecas de PVDF	2,2,4-trimetilpentano	Jian y Pintauro (1997)
	acetona - agua	
	DMAc - acetona - agua	
basadas en polielectrolitos	acetona - agua	Márki <i>et al.</i> (2001)
	ETB (etilbutanoato) - agua	Jiraratananon <i>et al.</i> (2002b)
EPDM	etilacetato - agua	Pereira <i>et al.</i> (2005)
EVA	etilbutanoato - agua	
	etilhexanoato - agua	
	1-octen-3-ol - agua	
polímero soportado en sílice tubular (CSP)	TCE, cloroformo - agua	Jou <i>et al.</i> (1999)
Al ₂ O ₃ modificada	acetona - agua (VP)	Li W <i>et al.</i> (1998)
	etilacetato - agua	Song <i>et al.</i> (2003)
	propilacetate - agua	
	butilacetate - agua	
Silicalita	metanol - agua	Liu Q <i>et al.</i> (1996) Matsuda H. <i>et al.</i> (2001) Bowen <i>et al.</i> (2002)
	etanol - agua	Liu Q <i>et al.</i> (1996)
	acetona - agua	
Zeolita ZSM-5	metanol - agua	Bowen <i>et al.</i> (2002)
	etanol - agua	Tuan <i>et al.</i> (2002)
	isopropanol - agua	
	acetona - agua	Bowen <i>et al.</i> (2002) Tuan <i>et al.</i> (2002) Li S <i>et al.</i> (2003)
Zeolita tipo X	1,3-propanodiol/glicerol - agua	Li S <i>et al.</i> (2002)

Los polímeros que contienen silicona son los más organófilos, y las membranas basadas en polidimetilsiloxano (PDMS) y otros polímeros relacionados son las estudiadas para la separación de compuestos organoclorados volátiles, alcoholes, cetonas, fenol, benceno (Tabla 1.3). Para mejorar la selectividad, se pueden añadir adsorbentes hidrófobos que quedan retenidos en la matriz de PDMS (Dotremont *et al.*, 1996; Oliveira *et al.*, 2002). Otros autores (Liu Q *et al.*, 1996) han preparado membranas cerámicas hidrófobas, de silicalita, para separar mezclas de orgánicos del agua. En la Tabla 1.3 se incorporan también referencias sobre membranas organófilas y sus aplicaciones. Es preciso tener en cuenta que en este trabajo no se ha realizado una revisión exhaustiva de las membranas organófilas de pervaporación, ya que no es éste el objetivo del presente estudio.

1.2.1.3. 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 (Smitha *et al.*, 2004). Para esta aplicación se utilizan las llamadas membranas organoselectivas. La Tabla 1.4 muestra algunos trabajos con membranas organoselectivas encontrados en la bibliografía, destinados a la separación de mezclas azeotrópicas. Estas membranas pueden ser de tipo hidrófilo, como en el caso de la separación de mezclas alcohol/éter, cuando el compuesto que permea es polar, que es el caso de la separación de mezclas de hidrocarburos aromáticos y alifáticos.

La industria petroquímica está empezando a considerar la pervaporación como tecnología candidata para afrontar el problema mundial de la eliminación de compuestos aromáticos de la gasolina, que es una de las principales preocupaciones relativas a la salud pública. Recientemente, se presentaron en *Euromembrane 2004* estudios acerca de la implantación de membranas organófilas para separar benceno de fracciones alifáticas del petróleo (Matuschewski *et al.*, 2004) así como de las

experiencias industriales en la separación de metanol de mezclas azeotrópicas no acuosas (Maus y Brüscke, 2004).

Tabla 1.4. Membranas organoselectivas de pervaporación

Membranas organoselectivas	Separación	Referencia bibliográfica
basadas en PVA	Metanol – MTBE	González y Ortiz (2000) Eliceche <i>et al.</i> (2002)
	Etanol - ETBE	Ortiz <i>et al.</i> (2002) Alonso Dávila (2003)
basadas en PDMS	Metanol - isopentano	Tabe-Mohammadi <i>et al.</i> (2001)
basadas en poliacrilato	Tolueno - i-octano	Matsui y Paul (2004)
basadas en sílice, SiO ₂	Tolueno - ciclohexano	Chentoufi <i>et al.</i> (1998)
	Etanol - ciclohexano	Dabadie <i>et al.</i> (1994) Chentoufi <i>et al.</i> (1998)
	Metanol - MTBE	Gemert y Cuperus (1995)
Carbón	Benceno - ciclohexano	Sakata <i>et al.</i> (1999)

Una de las aplicaciones que más interés ha despertado es la separación de mezclas metanol/MTBE y etanol/ETBE, sistema en el que se ha alcanzado un nivel de análisis a escala de desarrollo del proceso híbrido que combina destilación y pervaporación (González González, 2000; González y Ortiz, 2001; Eliceche *et al.*, 2002; Alonso Dávila, 2003).

1.3. MEMBRANAS CERÁMICAS DE PERVAPORACIÓN

Las membranas cerámicas microporosas consisten en una o varias capas porosas (de metal, óxidos, vidrio) colocadas sobre un soporte cerámico. La Tabla 1.5 recoge una serie de las formas y arquitecturas porosas disponibles. La forma más simple es una pared uniforme de un determinado material, llamadas membranas *simétricas*. Para obtener suficiente fuerza mecánica, estos sistemas tienen en general un espesor considerable, lo que representa una desventaja a la hora de conseguir flujos elevados, que exigen capas de separación delgadas. La solución a este problema son las estructuras *asimétricas*, las cuales consisten en un sistema soporte

INTRODUCCIÓN

con poros grandes (baja resistencia al flujo) de resistencia mecánica suficiente, sobre el cual se depositan capas delgadas con tamaño de poro gradualmente decreciente. Tanto el diámetro de poro como la naturaleza físico-química de las paredes de los poros pueden cambiar mediante tratamientos adicionales. El espesor de la película microporosa varía desde unas pocas decenas de nanómetros hasta unas pocas micras.

Tabla 1.5. Tipos de membranas inorgánicas (Burggraaf y Cot, 1996)

Tipo (clase)	Material / proceso	Arquitectura
Pared sencilla (simétrica)	- óxido denso o metal - LIM - vidrio poroso o carbón - <i>track etch</i> - alúmina porosa, oxidación anódica de Al	tubos, placa Tubo, fibras huecas láminas (delgadas)
Pared sencilla (asimétrica)	- alúmina porosa (oxidación anódica)	
Soportada, multicapas (asimétrica)	- óxido denso o metal - membranas cerámicas porosas: Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , TiO ₂ , C - compuestos metal-cerámico, cerámico-cerámico	capas en soporte tubular poroso, discos varias capas sobre soporte poroso plano, disco, tubo, monolito
Estructuras modificadas	- cerámicas - cerámica-orgánica	poros (parcialmente) taponados, depósitos intraporosos recubrimiento intra poroso
Soporte	- alúmina porosa - carbón poroso - metal poroso	Placa, disco, tubo, monolito Placa, tubo de fibras huecas estructuras enramadas, disco, tubo

De acuerdo a la composición química de la capa de separación, las membranas inorgánicas microporosas pueden ser amorfas (óxidos metálicos) o cristalinas (de zeolita).

Atendiendo al diámetro de poro, la clasificación de la IUPAC establece que una membrana inorgánica microporosa es aquella cuyo diámetro de poro es inferior a 2 nm.

1.3.1. Membranas cerámicas basadas en zeolitas

Las zeolitas son estructuras cristalinas de aluminosilicatos hidratados, que poseen poros de tamaños moleculares uniformes. Estas estructuras inorgánicas han sido ampliamente utilizadas en la formulación de detergentes (gracias a sus propiedades de intercambio iónico), como catalizadores y adsorbentes. Desde comienzos de la década de los 90, se viene realizando un gran esfuerzo de investigación dirigido a la síntesis de membranas basadas en zeolitas y al desarrollo de sus aplicaciones de separación. La principal ventaja de las zeolitas para fabricar membranas destinadas a separaciones moleculares como la pervaporación es que, debido a que los poros de estos materiales cristalinos tienen aproximadamente el mismo tamaño que las moléculas pequeñas, las membranas de zeolita constituyen una clase especial de membranas cerámicas microporosas en las que el diámetro de poro puede ser modulado hasta el tamaño molecular.

La formación de una membrana ideal de zeolita exige el desarrollo de una capa continua, sin defectos, casi bidimensional, de cristales de zeolita, de modo que el transporte sólo tenga lugar a través de los poros zeolíticos.

Desde que Suzuki (1987) dio a conocer las primeras membranas de zeolita, en la separación de mezclas de hidrocarburos en fase gas, han aparecido en la bibliografía relacionada, algunos trabajos de revisión sobre este tipo de membranas, centrados en su mayor parte en la síntesis y separación de gases (Coronas y Santamaría, 1999). Sólo algunas de estas revisiones discuten la pervaporación (Shah *et al.*, 2000; Bowen *et al.*, 2004). No obstante, las membranas de zeolita han sido utilizadas en numerosos estudios de pervaporación realizados a escala de laboratorio y cuyos resultados se han publicado en los últimos años. Sin embargo, como se ha mencionado con anterioridad, sólo se conoce una aplicación comercial a escala industrial a fecha de hoy que utilice membranas de zeolitas en deshidratación de alcoholes, realizada por Mitsui Engineering & Shipbuilding Co. (Japón) (Morigami *et al.*, 2001). Hay otras empresas que han llegado a comercializar membranas de zeolita para deshidratación, como Smart Chemicals Co. en el Reino Unido (Gallego-Lizón *et al.*, 2002) y Artisan Industries Inc. en Estados Unidos (Casado L. *et al.*,

2003), aunque se desconoce el grado de implantación de estas membranas en procesos industriales. Sin embargo, muchos avances son aún necesarios para mejorar el conocimiento y eficacia de la pervaporación con estas membranas.

Las estructuras de zeolita se constituyen como redes T - O - T, donde T representa a los átomos de la red tetraédrica, tales como Si, Al, B, Ge, Fe y P. Aunque también se han preparado membranas con efecto de tamizado molecular de ETS-4, que es un titanosilicato que contiene átomos en red octaédrica además de los átomos del tetraedro (Braunbarth *et al.*, 2000), en general las zeolitas contienen átomos de Si con otros metales sustituidos en la red. Los átomos de oxígeno forman anillos que dan lugar a los poros de zeolita. Las zeolitas de poros pequeños incluyen aquellas estructuras formadas por anillos de oxígenos de ocho miembros, las zeolitas de poros medianos tienen anillos de 10 miembros, y las zeolitas de poros grandes tienen anillos de 12 miembros. Ejemplos de cada una de éstas se muestran en las representaciones de bolas y palos de redes zeolíticas de la Figura 1.10.

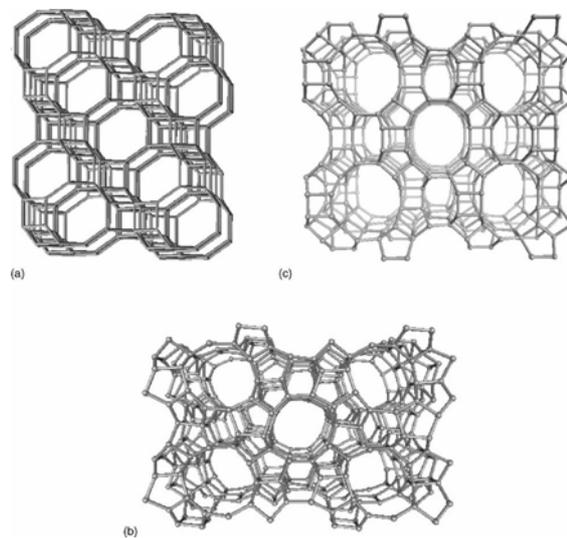


Figura 1.10. Representaciones de átomos para las redes de estructuras de zeolitas CHA (a), MFI (b), y MOR (c). Los nodos representan los átomos de la red tetraédrica y los palos los puentes de oxígeno.

La Tabla 1.6 recoge las distintas estructuras zeolíticas que se utilizan para preparar membranas de pervaporación. A pesar de los esfuerzos de algunos investigadores (Tuan *et al.*, 1999) por relacionar el método de preparación con las características estructurales de las membranas, aún no se pueden cuantificar con exactitud los efectos de la sustitución de metales e intercambio iónico sobre el tamaño de poro o las propiedades de adsorción de la mayoría de las zeolitas. Las propiedades de la membrana como la distribución de tamaño de poros pueden ser controladas mediante tratamientos posteriores (Caro *et al.*, 1998).

Quizá el mayor atributo de las membranas de zeolita para pervaporación hoy en día sea su naturaleza hidrófoba/hidrófila. Se define una membrana como hidrófoba o hidrófila en función de si la adsorción del componente orgánico en la capa de zeolita es mayor o menor que la del agua. Algunos autores han comprobado (Kondo *et al.*, 1997; Bowen *et al.*, 2004) que la hidrofobicidad de una zeolita varía según el cociente Si/Al. En la Tabla 1.6, las membranas de zeolita se ordenan de menor a mayor valor de este cociente. Las membranas de bajo contenido en silicio son muy hidrófilas. Sin embargo, no resultan muy estables en presencia de agua a elevadas temperaturas, motivo por el cual algunos autores han investigado la manera de modificar la superficie de membranas con un mayor cociente Si/Al, como las de ZSM-5 (Li J *et al.*, 2002) o incluso la de silicalita-1 (Masuda *et al.*, 2003) para obtener una mayor estabilidad sin perder carácter hidrófilo. Sin embargo, estas membranas dan lugar a un flujo mucho más bajo que las de zeolita A. También las membranas FAU (tipo X y tipo Y) (Li S. *et al.*, 2001 y 2002) son selectivas al agua aunque su capacidad de separación es inferior a la de la zeolita A, lo que se atribuye al mayor valor del cociente Si/Al en la zeolita, que vuelve la membrana menos hidrófila.

Otra de las peculiaridades de las zeolitas hidrófilas es su falta de estabilidad a pH ácido, debido a la disolución del aluminio de la red cristalina. Las membranas de zeolita utilizadas a pH ácido necesitan tener cocientes Si/Al bastante elevados de modo que la red no sea destruida al eliminar el aluminio, aunque, como se ha dicho antes, al aumentar el cociente Si/Al, aumenta en general la hidrofobicidad del sistema. Sólo unos pocos estudios utilizan esta propiedad para aumentar la

estabilidad de membranas de zeolita hidrófilas en aplicaciones de pervaporación a pH ácido (Li G. *et al.*, 2003; Cui *et al.*, 2004),

Las membranas de zeolita se preparan mediante síntesis hidroterma *in situ* en fase líquida sobre soportes cerámicos. El soporte poroso se introduce en el gel precursor de zeolita, y la membrana es sintetizada bajo presión en autoclave. El tiempo de cristalización, la temperatura y la composición del sol dependen del tipo de zeolita que se desee fabricar. Durante la cristalización *in situ*, los cristales de zeolita nuclean y crecen en la superficie del soporte. Se forma una capa de zeolita policristalina en el soporte y ésta actúa como capa de separación (Coronas y Santamaría, 1999).

Los soportes utilizados son en general tubos o discos de alúmina o acero inoxidable (Jafar y Budd, 1997; Bowen *et al.*, 2003). Los soportes de alúmina suelen tener diámetros de poros entre 5 nm (γ -alúmina) y 200 nm (α -alúmina), y los diámetros de poro del soporte de acero inoxidable se encuentran entre 0,5 y 4 μm .

En cuanto a la distribución de la zeolita en el soporte, se pueden distinguir dos tipos de membranas: (i) aquellas en las que la zeolita se deposita dentro de la estructura porosa del soporte y (ii) aquellas en las que la mayoría del material de zeolita forma una capa delgada sobre el soporte poroso. Ambos tipos exhiben distinto comportamiento en la separación.

Existen referencias actualizadas sobre la mejora de procedimientos de síntesis de membranas de zeolita (Li J *et al.*, 2002; Li G *et al.*, 2003).

Las membranas de zeolita que van a ser utilizadas en pervaporación se caracterizan mediante algunas técnicas analíticas tradicionales de caracterización de sólidos, como la microscopía electrónica de barrido para observar el tamaño y forma de los cristales, así como el espesor de la membrana, difracción de rayos X para ver la estructura reticular y la cristalinidad, permeación de gases para tener una idea más clara del tamaño de poro de las membranas. La permeación de mezclas de gases es un método de caracterización adicional que permite observar la adsorción competitiva de distintas moléculas (Clark *et al.*, 2004).

Tabla 1.6. Membranas de zeolita utilizadas en pervaporación y características funcionales al 10% en peso del componente que permea de forma preferente (A).

Capa de zeolita	Si/Al	Esesor capa activa (μm)	Diámetro de poro (nm)	Separación A/B	A en alimentación (% peso)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Flujo ($\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$)	Factor de separación (-)
Zeolita NaA (LTA) (Gallego-Lizón <i>et al.</i> , 2002)	1	5 - 10	0,42	agua / t-butanol	10	60	7	16.000
Zeolita NaA (Okamoto <i>et al.</i> , 2001)	1	30	< 0,42	agua/metanol agua/etanol agua/IPA agua/acetona agua/dioxano agua/DMF agua/IPA	10	75	0,57 2,15 1,76 0,91 1,87 0,95 2,00 0,21	2.100 10.000 10.000 5.600 >9.000 >9.000 ND
Zeolita NaA (Shah <i>et al.</i> , 2000)	1	30	ND*	agua/IPA	0 100	60 60	2,00 0,21	ND
Zeolita NaA (Braunbarth <i>et al.</i> , 2000)	1	7	ND	agua/etanol	10	Temperatura ambiente	$0,1 \times 10^{-2}$ **	3.040
Zeolita NaA (Jafar <i>et al.</i> , 2002)	1	ND	ND	agua/etanol agua/IPA	10	50 70	0,12 0,14	20.000 5.000
Zeolita NaA (Kondo <i>et al.</i> , 1997)	1	10	ND	agua/etanol	5	50	0,396	4.800
Zeolita X (FAU) (Li S <i>et al.</i> , 2002)	1,4	25 - 50	0,74	1,3-propanediol/ glicerol/ agua	agua con 100gOrg/litro 5gOrg/litro	35	2,6 3,6	> 200 42
Zeolita Y (FAU) (Li S <i>et al.</i> , 2001)	1,5 - 3	20 - 35	0,74	agua/THF	6,7	60	2,4	230

Capa de zeolita	Si/Al	Espesor capa activa (μm)	Diámetro de poro (nm)	Separación A/B	A en alimentación (% peso)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Flujo ($\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$)	Factor de separación (-)
Zeolita T (Tanaka <i>et al.</i> , 2001)	3,6	ND	ND	agua/etanol	10	75	0,8 0,60	830 4.400
Zeolita T (Cui <i>et al.</i> , 2004)	10	10 - 20	0,36 x 0,51	agua/metanol agua/etanol agua/IPA agua/acetona agua/DMF	10	50 75 75 50 60	0,16 1,10 2,20 0,45 0,45	37 900 8.900 880 2.900
Mordenita (MOR) (Casado L <i>et al.</i> , 2003)	5,1	40 - 70	0,65 x 0,7 0,26 x 0,57	agua/etanol	10	90 122	0,023 0,08	80 40
MOR (Li G <i>et al.</i> , 2003)	10,2	<1	0,65 x 0,7	agua/IPA agua/ácido acético	10 50	75 80	0,658 0,614	4.832 299
MOR (Li S <i>et al.</i> , 2001)	1,5 - 3	20 - 35	0,74	agua/THF	6,7	60	2,4	230
ZSM-5 (Li S <i>et al.</i> , 2003)	100	20 - 35	0,47	acetona/agua	5	30	0,29	160
ZSM-5 (Li J <i>et al.</i> , 2002)	600	3 - 5	NA	agua/IPA	10	50 30	0,68 0,15	330 ND
ZSM-5 (Flanders <i>et al.</i> , 2000)	600	ND	0,51 x 0,57	isómeros de C6		27 77	12* 49**	10 24
Silicalita-1 (Liu Q <i>et al.</i> , 1996)	> 1.300	ND	0,65 x 0,85	metanol/agua acetona/agua	16,5 0,8	32 30	1,3 0,2	14,3 255
Silicalita-1 (Masuda <i>et al.</i> , 2003)	Al = 0	32	0,65 x 0,85	agua/acetona agua/etanol agua/ácido acético	20 kmol/m^3	45	0,06	ND

* ND: No Disponible.

** Flujo expresado en unidades de $\text{mol}/\text{m}^2\text{h}$

En cuanto al comportamiento en pervaporación, las membranas de zeolita NaA han deshidratado alcoholes con alto factor de separación (Shah *et al.*, 2000; Okamoto *et al.*, 2001), y las membranas de zeolita hidrófobas, como la silicalita-1, han sido utilizadas para eliminar compuestos orgánicos del agua (Liu Q *et al.*, 1996) con éxito, a pesar de ser la molécula de agua más pequeña que las moléculas orgánicas. En la Tabla 1.6 se presentan datos de flujo y selectividad que definen la caracterización funcional de membranas zeolíticas en pervaporación. En general, los flujos más altos obtenidos en la separación de compuestos orgánicos del agua son más bajos que los mayores flujos alcanzados en las operaciones de deshidratación con membranas hidrófilas, y los factores de separación son de uno a tres órdenes de magnitud menores que en deshidratación.

El mecanismo de transporte en pervaporación es una combinación de adsorción y difusión. La difusión favorece la permeación de agua porque las moléculas orgánicas separadas mediante pervaporación son mayores que las moléculas de agua. Las zeolitas hidrófobas superan este obstáculo debido a la adsorción preferencial de los compuestos orgánicos. Algunas mezclas de orgánicos también exhiben diferencias en adsorción y difusión (Flanders *et al.*, 2000; Li S *et al.*, 2002), permitiendo la separación.

La mayor parte de los estudios a escala de laboratorio se han realizado con componentes puros y mezclas binarias. Los pocos estudios con alimentaciones multicomponentes (Li S *et al.*, 2002, Jafar *et al.*, 2002) son muy interesantes ya que, incluso a bajas concentraciones, los componentes minoritarios pueden afectar de forma significativa al rendimiento del proceso de pervaporación bloqueando los poros.

1.3.2. Membranas cerámicas basadas en óxidos de silicio y de zirconio

Estas membranas están formadas por una capa activa compuesta de sílice o de óxidos mixtos, formando una película delgada soportada sobre un sustrato poroso,

cerámico, que aporta la resistencia mecánica pero ofrece una resistencia mínima al transporte de materia.

Las membranas cerámicas microporosas más utilizadas en pervaporación son las membranas de sílice, SiO_2 , y el método más común según la bibliografía para preparar estas membranas es el método sol-gel, que consiste en la hidrólisis y condensación de precursores organometálicos (Lin *et al.*, 2002). El proceso sol-gel permite modificar la composición química de la capa activa de la membrana, mezclando distintos óxidos para mejorar sus características (Li y Xu, 1999; Hwang *et al.*, 2001). Los grupos de investigación de la Universidad de Twente (Burggraaf y Keizer, 1991) y de la Universidad de Hiroshima (Sakohara *et al.*, 1990) fueron los primeros en utilizar este método para preparar membranas de sílice microporosas. Desde entonces varios grupos de investigación han estudiado la síntesis y propiedades de membranas de sílice microporosas derivadas de los procedimientos sol-gel. Como Vos *et al.* (1999) y Tsai *et al.* (2000), quienes utilizaron soportes con tamaño de poro más pequeño o superficie más suave, realizando el recubrimiento de la película de sílice en condiciones de atmósfera limpia.

Los procesos de síntesis sol-gel se dividen en tres métodos fundamentales, esquematizados en la Figura 1.11.

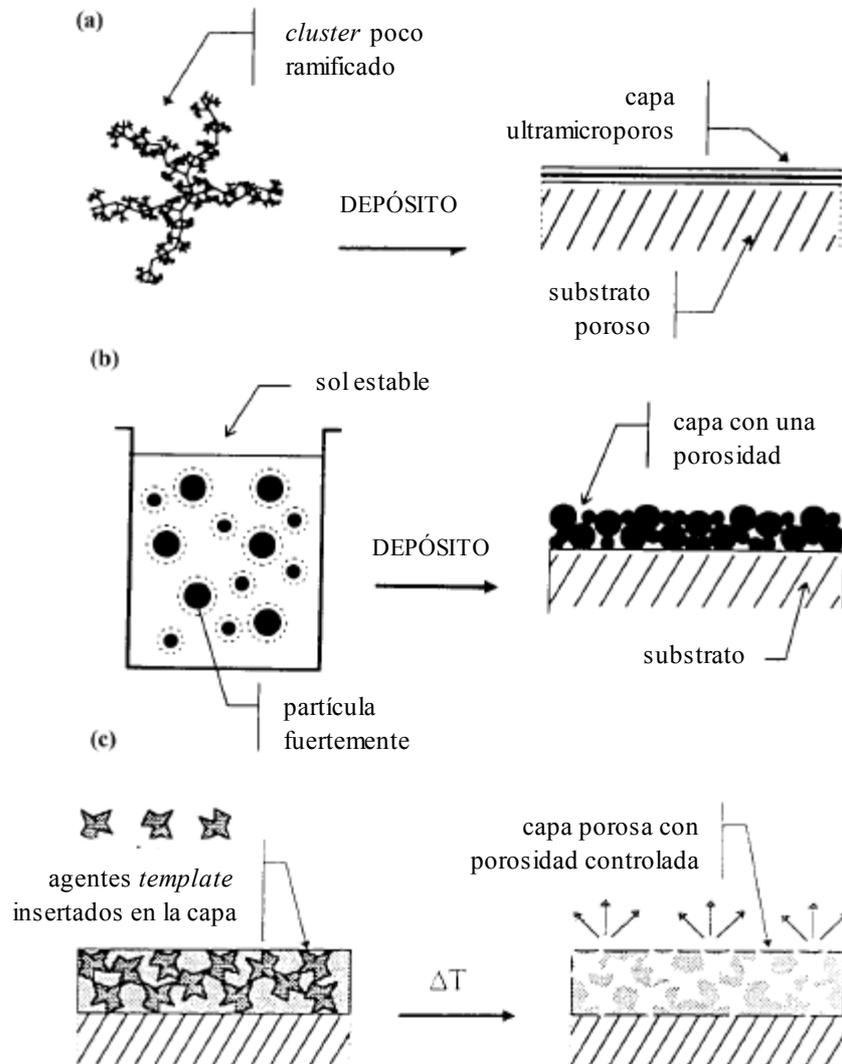


Figura 1.11. Esquema de las tres rutas del proceso sol-gel más utilizadas para preparar membranas microporosas. (Redibujado de Lin *et al.*, 2002)

La membrana de sílice más conocida se prepara a partir de un sol polimérico de sílice (Figura 1.11a), donde el sol es una dispersión de partículas coloidales en un líquido. Estos polímeros se forman por hidrólisis y condensación de un precursor alcoxisilano, como el tetraetoxiosilano (TEOS), disuelto en mezclas de agua y etanol bajo condiciones controladas. El catalizador más utilizado es de tipo ácido (Burggraaf y Cot, 1996; Lange *et al.*, 1995). La reacción de hidrólisis reemplaza los grupos alcóxido por grupos hidroxilo, -OH, (Brinker y Scherer, 1990). La condensación posterior entre los grupos silanol, Si-OH, produce enlaces siloxano, Si-O-Si. El catalizador ácido reduce el tiempo de hidrólisis favoreciendo la velocidad de condensación durante el proceso de preparación del sol, ya que para obtener polímeros lineales que dan lugar a membranas microporosas, es necesario que las reacciones de condensación rara vez se completen en la fase líquida y tengan lugar durante las etapas de procesado subsiguientes. Debido a estas reacciones de condensación y la propiedad de los polímeros de empaquetarse y reagruparse al encogerse el gel, esto es, la red sólida con poros conectados entre sí que encierra al líquido y que se forma al madurar el sol, la etapa de secado resulta crítica para las propiedades finales de la membrana. Sin embargo, bajo condiciones similares es posible controlar la estructura de la membrana manipulando parámetros de síntesis como el grado de hidrólisis de un monómero, el porcentaje de ramificaciones del polímero, y las velocidades y mecanismos de las reacciones secundarias, que determinan la estructura de las partículas sólidas (*clusters*) en el sol (Guizard *et al.*, 2002). Los parámetros que influyen en la cinética de formación estructural son el tipo y la cantidad de catalizador utilizado, la cantidad de agua, la temperatura y el tiempo de reacción así como el tipo y cantidad de disolvente. (Brinker y Scherer, 1990)

Caro *et al.* (1998) utilizan el método sol-gel polimérico a partir de TEOS para modificar soportes cerámicos preparados con micropartículas de sílice, titanio, zirconio, etc., con el objetivo de reducir el tamaño de poro hasta menos de 5 nm, necesario en separaciones moleculares como la pervaporación. También modifican la polaridad superficial para variar la hidrofiliidad de la membrana, utilizando alcoholatos metálicos que contienen grupos alquilo no hidrolizables.

Vos *et al.* (1999) publican un trabajo acerca de la formación de membranas de sílice sin defectos en ambiente muy puro, con un espesor de sólo 30 nm. Estas membranas mostraron un comportamiento de tamiz molecular y reducción de tamaño de poro tras la calcinación a elevadas temperaturas.

Diniz da Costa *et al.* (2002) preparan el sol polimérico en dos etapas en un intento de mejorar el control sobre el rendimiento de la separación de membranas de sílice microporosas a partir de TEOS con ácido nítrico como catalizador. En el método en dos etapas, la hidrólisis y la condensación del TEOS tienen lugar primero con pequeñas cantidades de agua y ácido, luego se añade el resto a temperatura ambiente. Así se forma un sol de sílice débilmente ramificado, que da lugar a una membrana con tamaño de poro más pequeño que la preparada por el método en una sola etapa.

El segundo método de síntesis, denominado ruta del sol coloidal (Figura 1.11b), está basado en el empaquetamiento de nanopartículas. El grupo de investigación del profesor Asaeda en la Universidad de Hiroshima, prepara un sol coloidal que contiene pequeñas partículas de sílice (Sakohara *et al.*, 1990; Asaeda y Yamasaki, 2001) u óxidos mixtos (Asaeda *et al.*, 2002a), a partir de la hidrólisis y condensación de TEOS en presencia de un catalizador, seguido de la ebullición del sol para hacer crecer las partículas hasta distintos tamaños. Se depositan sobre el soporte caliente para obtener membranas sin fisuras ni defectos y evitar la infiltración potencial de las partículas en los poros del soporte durante la etapa de recubrimiento debido a la ausencia de cohesión mutua entre las partículas. Algunos autores impregnan la membrana y/o el soporte con aditivos orgánicos (por ejemplo, alcohol polivinílico, PVA) para eliminar defectos y solucionar estos problemas (Sakohara *et al.*, 1990; Jou *et al.*, 1999). Otra vía es el empaquetamiento jerárquico de partículas en la superficie del soporte. McCool *et al.* (2004) han logrado modificar la superficie de membranas de sílice mesoporosas a temperatura ambiente, mediante deposición de capas atómicas catalizada con piridina.

Li W *et al.* (1998) utilizan las propiedades de capilaridad de algunos líquidos para reducir el tamaño de poro de membranas de γ -alúmina preparado por el proceso sol-gel coloidal; para ello, introducen el soporte cerámico en una disolución de

CaCl₂, que forma una película en la superficie interna del tubo, luego el mismo extremo se introduce en una disolución de Na₂CO₃, de modo que reaccionan para formar CaCO₃, que es insoluble en agua y disolventes orgánicos y cuyo tamaño de poro es más pequeño que antes. De esta manera, cada capa corrige los posibles defectos de la capa inferior a la vez que modifica la distribución de tamaño de poros de la membrana.

El tercer método de fabricación de membranas de sílice microporosas implica el uso de *templates* orgánicos (Figura 1.11c), que son sustancias orgánicas que permiten controlar la forma de la estructura del material cerámico. Se han utilizado dos tipos de *templates* para formar la matriz de membranas. El primero lo constituyen moléculas de surfactante, que pueden orientar la matriz a su alrededor mediante interacciones no covalentes. La combustión del *template* deja una porosidad residual en la membrana. Este método facilita el control del tamaño y forma de los poros. Julbe *et al.* (1994) utilizan surfactantes no iónicos para preparar soles de sílice con tamaños de poro en el rango de 0,3 a 0,7 nm. El rango de tamaños de poros alcanzado por este método depende de la longitud de la cadena de los surfactantes empleados. En el segundo método se utilizan aditivos orgánicos y polímeros, que forman enlaces covalentes con la matriz de siloxano. Raman y Brinker (1995) fabrican soles vía la copolimerización de metiltrietoxisilano (MTES) y TEOS. Tras la combustión de los compuestos metilados, se obtienen membranas microporosas. Vos *et al.* (1999) utilizan este método para controlar la hidrofobicidad de las membranas de sílice incorporando, en este caso, radicales alcóxidos con radicales alquilo, consiguiendo unas membranas más estables en vapor de agua que las membranas hidrófilas correspondientes.

Las membranas de sílice muestran flujos altos y selectividades considerables, ofreciendo perspectivas en aplicaciones de la industria petroquímica como la separación de compuestos de bajo peso molecular como es la separación de hidrógeno (Lee *et al.*, 2004), la purificación del gas natural y la separación de mezclas de olefinas/parafinas (Krishna y Paschek, 2000) y de mezclas acuosas (Cuperus y Gemert, 2002) y no acuosas de disolventes orgánicos (Smitha *et al.*, 2004), en reactores de membranas (Casanave *et al.*, 1995; Jafar *et al.*, 2002), así

como en aplicaciones a elevadas temperaturas como celdas de combustible o separación de hidrógeno y otros gases.

La comercialización de membranas cerámicas cuya capa activa está hecha de sílice para aplicaciones de pervaporación ha sido realizada por las empresas Sulzer Chemtech GmbH (Alemania) y Pervatech BV (Holanda). Esta última proporciona membranas de longitudes entre 25 y 100 cm, introducidas en módulos de acero, como tubos simples o de hasta 16 tubos de membrana. Según datos del fabricante, esta membrana es capaz de deshidratar en pervaporación una mezcla 5%agua/95%IPA obteniendo un flujo entre 3 y 7 kg/m²h y una selectividad de 100.

La Tabla 1.7 recoge distintas membranas de sílice y óxidos mixtos preparadas por las diferentes rutas del proceso sol-gel, así como sus resultados de pervaporación. Este método permite obtener capas de separación mucho más delgadas que las membranas de zeolita mostradas en la Tabla 1.6, es decir, entre 8 y 4.000 nm, lo que en general da lugar a flujos de permeado más elevados en el caso de las membranas derivadas del método sol-gel.

Tabla 1.7. Membranas inorgánicas microporosas para pervaporación y método de síntesis utilizado.

Membrana	Método sol-gel	Espesor capa activa (nm)	Diámetro de poro (nm)	Separación A/B	T (°C)	A en alimentación (% peso)	Flujo (kg/m ² h)	Factor de separación (-)	Referencia bibliográfica	
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ plana	sol-gel, hidrólisis de TEOS <i>in situ</i>	>> 8	0,55	agua - acetona	25	5*	0,04	1.200	Caro <i>et al.</i> (1998)	
				agua - isopropanol			0,1	1.000		
		2.000 - 4.000	5	agua - tetrahidrofurano	25	5	0,05	9.860	Kölsch <i>et al.</i> (2002)	
SiO ₂ tubular	sol-gel, ruta polimérica a partir de TMOS y <i>templates</i>	ND**	0,6	etanol - ciclohexano	20	10	ND	40% peso de A en el permeado	Dabadie <i>et al.</i> (1994)	
		300	0,9	agua - etanol	25	10	1	17	Chentoufi <i>et al.</i> (1998)	
SiO ₂ (ECN, Sulzer)	sol-gel, ruta polimérica	150 - 200	0,4	agua - acetona	50	10	0,75	33	Veen <i>et al.</i> (2001)	
				agua - isopropanol	80	4,5	1,86	1150		
				agua - isopropanol	70	7	2,8	690	Verkerk <i>et al.</i> (2001)	
				agua - butanol						
		100 - 200	0,4	agua - isopropanol	80	10	2,8	800	Sommer y Melein (2004)	
		100 - 200	0,4	agua - isopropanol	70	8,2	1,9	53	Gallego-Lizón <i>et al.</i> (2002)	
SiO ₂ plana	sol-gel, rutas polimérica o coloidal	60 - 150	ND	agua - butanol	60	10	3,5	144	Campaniello <i>et al.</i> (2004)	
				agua - metanol	95	5	4	10.000		
		100	0,3 - 0,55	agua - metanol	60	15	1,2	12	Elshof <i>et al.</i> (2003)	
				agua - DMF			0,6	60		
SiO ₂ planas huecas	sol-gel, rutas polimérica o <i>dip coating</i>	100	0,3 - 0,55	agua - dioxano			2,5	125		
		ND	ND	agua - isopropanol	70	5	1	100	Cuperus y Gemert (2002)	
SiO ₂ -ZrO ₂	sol-gel, ruta del sol coloidal	20 - 60	≈ 0,36	metanol - MTBE	35	9	0,41	19	Gemert y Cuperus (1995)	
				agua - butanol	80	5	2 - 3	500 - 1.200	Peters <i>et al.</i> (2005)	
SiO ₂ -ZrO ₂	sol-gel, ruta del sol coloidal	< 1.000	0,5 - 0,6	agua - DMF	98		0,7 - 0,36	17 - 25		
				agua - isopropanol	p.eb.n.	10	9	2.000	2.000	Asaeda <i>et al.</i> (2002)
		< 500	0,5 - 0,6	agua - tetrahidrofurano	***		7	2.000		
SiO ₂ -ZrO ₂	sol-gel, ruta del gel polimérico	< 1.000	0,5 - 0,6	agua - isopropanol	p.eb.n.	10	9	500	Asaeda y Tasaka (2003)	
				agua - acetona	55	10	2	800	Yang y Asaeda (2003)	
				agua - isopropanol	75		4	1.800		
				agua - dioxano	75		6	4.000		
SiO ₂ -TiO ₂	sol-gel, ruta del sol coloidal	2.000	2 - 2,5	agua - isopropanol	80	10	0,86	300	Sekulic <i>et al.</i> (2002)	
				agua - 2-butanol		5	0,61	360		
SiO ₂ -TiO ₂	sol-gel, ruta del sol coloidal			agua - isopropanol	80	10	0,78	210		
				agua - 2-butanol		5	1,16	190		

*concentración expresada en vol%, ** ND: No Disponible; ***p.eb.n.: punto de ebullición normal.

Hay pocos estudios de estabilidad que aportan datos del buen funcionamiento de las membranas de sílice durante largos tiempos de operación. Caro *et al.* (1998) estudian la estabilidad térmica de membranas de sílice modificada en forma de disco realizando ensayos de pervaporación con membranas calcinadas a temperaturas de 400°C y superiores. Lin (2001) ha observado inestabilidad en membranas cerámicas de sílice amorfa en presencia de vapor de agua o ambientes húmedos, mediante el estudio de la estructura porosa del material de sílice preparado antes y después de su exposición al aire a 600°C durante 30 horas. Estos autores observan que el tratamiento térmico causa una reducción sustancial en volumen de poros, debido a la condensación continua ($\equiv\text{Si-OH} + \equiv\text{Si-OH} \Rightarrow \equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) y calcinación que se ven favorecidas por la presencia de vapor de agua en la atmósfera. Cuando la película de sílice constituye la capa selectiva de una membrana, estos cambios en la microestructura pueden dañar la integridad de dicha capa, deteriorando las propiedades de separación de la membrana de sílice microporosa. Veen *et al.* (2001) han desarrollado una membrana de sílice amorfa tubular que da lugar a flujos y selectividades constantes en la deshidratación de mezclas de agua e isopropanol a 80°C, durante varias semanas de operación, llevando incluso a la comercialización de este tipo de membrana de pervaporación por la empresa Sulzer Chemtech GmbH (Wynn, 2001). No obstante, estos mismos autores han cuestionado la estabilidad de esta membrana, debido a que el flujo desciende a lo largo de largos períodos de pervaporación. Por ello han presentado en el Congreso *Euromembrane 2004* una membrana cuya superficie de sílice tiene incorporados grupos metilo, apoyándose en las observaciones de Vos *et al.* (1999) y Tsai *et al.* (2000) acerca de la reducción de la adsorción de agua al aumentar el carácter hidrófobo de las membranas. Esta membrana era capaz de mantener un flujo constante de 4 kg/m²h durante más de 18 meses de operación en la deshidratación de agua/butanol a 95°C, con selectividades entre 500 y 20.000 (Campaniello *et al.*, 2004).

Este descenso del flujo de agua permeado a través de membranas de sílice microporosas, ha sido observado por Peters *et al.* (2005) en la deshidratación de butanol y DMF (dimetilformamida). Estos autores prepararon las membranas sobre soporte de fibras huecas con el propósito de mejorar el cociente área/volumen

respecto de las membranas de sílice tubulares. Según estos autores, el flujo de agua disminuye con el tiempo el agua y del alcohol reaccionan con el material de sílice, y éste se vuelve hidrófobo. Dafinov *et al.* (2002) utilizan el efecto de la interacción entre el alcohol y la superficie de membranas de γ -alúmina para aumentar su estabilidad en presencia de ácidos minerales.

Gestel *et al.* (2003) realizan ensayos de estabilidad y corrosión sobre membranas de nanofiltración cuya capa activa está hecha de γ -AlOOH calcinada a 400°C o de TiO₂ en fase *anatase*, calcinada a 300°C o 450°C, sometiendo las membranas a ciclos sucesivos de permeación de disoluciones acuosas a pH ácido (con ácido nítrico) y básico (con sosa cáustica), luego estudiando sus propiedades de retención, durante varios días y hasta 6 semanas. La membrana de óxido de titanio resulta más estable que la de alúmina en medios corrosivos.

Lee D-W *et al.* (2004) han estudiado la forma de obtener membranas de sílice más estables, modificando el método en que la sílice es depositada sobre el soporte, aunque sólo las han probado en permeación de gases.

Otros autores (Asaeda *et al.*, 2002b; Sekulic *et al.*, 2002) también cuestionan la inestabilidad de la capa de sílice en presencia de agua caliente, observando un rápido descenso del flujo de agua a través de membranas basadas en sílice al cabo de varios días de pervaporación, y por eso proponen dopar la sílice con óxidos de zirconio o titanio, más estables en presencia de agua a elevadas temperaturas, para mejorar el funcionamiento de la membrana en deshidratación de disolventes orgánicos.

La mejora de la estabilidad de la capa de sílice mediante mezclas con otros óxidos en la etapa de sol plantea un problema ya que los precursores moleculares empleados tienen distintas velocidades de hidrólisis, siendo el precursor de zirconio mucho más reactivo (Chang *et al.*, 1994), lo que dificulta la formación de un sol homogéneo y previene la separación de fases durante la calcinación. Livage *et al.* (1995) fueron los primeros en controlar la síntesis de zirconia modificando el precursor de zirconio añadiendo un aditivo orgánico (Diniz da Costa *et al.*, 2002) que forma un complejo con el precursor de zirconio para que éste hidrolice más despacio y no precipite antes de que se forme el sol homogéneo. Legrand-Buscema *et al.*

(2002) lo utilizaron en la preparación de películas delgadas de óxido de titanio y Guizard *et al.* (2002) en la preparación de membranas de sílice para la filtración de orgánicos y Xia *et al.* (1999) en la preparación de membranas planas de zirconia con potencial de aplicación en celdas de combustible, sensores y bombas de oxígeno.

1.4. MODELADO MATEMÁTICO Y DISEÑO DE PROCESOS DE PERVAPORACIÓN

El modelado matemático de un proceso de pervaporación consta de tres partes fundamentales:

- i. los balances de materia global y a cada componente de la mezcla, aplicados a la unidad de membrana;
- ii. el balance de energía, aplicado a la unidad de membrana y,
- iii. la ecuación de flujo, que expresa el transporte de materia a través de la membrana de PV, para cada uno de los componentes de la mezcla.

Numerosas investigaciones han tenido, y tienen, como objetivo el desarrollo de nuevos materiales y la mejora de los diseños de procesos. El proceso de transporte de materia en pervaporación es complejo, debido a las interacciones entre los componentes de la mezcla que se desea separar, así como entre ellos y el material de la membrana. Para describir el transporte de materia en membranas cerámicas de PV apenas hay modelos propuestos en la bibliografía. Sin embargo, hay numerosas revisiones de los modelos de transporte de materia aplicados en pervaporación con membranas poliméricas (Karlsson y Trägårdh, 1993; Lipnizki y Trägårdh, 2001), para la deshidratación de disolventes orgánicos. Los modelos más usados en la bibliografía para describir la transferencia de materia a través de ellos se basan en el modelo de disolución-difusión y el modelo de flujo en poros.

En cuanto a la descripción del mecanismo de transporte de materia a través de membranas cerámicas, existen numerosos estudios dedicados al mecanismo de transporte y separación de gases en membranas inorgánicas microporosas (Lange *et al.*, 1995; Broeke *et al.*, 1999; Yoshioka *et al.*, 2001), pero casi ninguno acerca del

mecanismo de transporte en permeación líquida o pervaporación. La razón quizá sea a que se trata de aplicaciones cuyo desarrollo es muy reciente, y de separaciones todavía poco numerosas (Wynn, 2001; Morigami *et al.*, 2001).

1.4.1. Modelo de disolución-difusión

El modelo de disolución-difusión es el más utilizado para dar una descripción general del proceso de permeación a través de las membranas de pervaporación. Este modelo considera el mecanismo de transporte en cinco etapas (Figura 1.12): (1) transporte de un componente desde la alimentación a la superficie de la membrana, (2) reparto del mismo entre el líquido y la membrana, (3) transporte a través de la membrana, (4) desorción del componente en fase vapor en el lado del permeado y, (5) transporte desde esta otra superficie de la membrana al seno de la fase vapor.

Sin embargo, la mayoría de los autores sólo tienen en cuenta el transporte en la membrana, es decir, las etapas de adsorción en la superficie de la membrana y de difusión a través de la capa activa de pervaporación. Algunos autores, como Bruijn *et al.* (2003), afirman que el soporte poroso ejerce una resistencia a tener en cuenta. Otros, como Bowen *et al.* (2004), aseguran que la adsorción de los componentes de la mezcla en membranas inorgánicas es mucho más rápida que la difusión a través de la capa activa de la membrana. Además, la polarización de la concentración en la zona de la alimentación puede tener una influencia a considerar sobre el flujo y las características de separación en determinadas condiciones (Bowen *et al.*, 2004; Yang, 2002). Por ello, siempre es necesario realizar una valoración de la contribución de las resistencias al transporte a través de la fase líquida y de la fase vapor en función de las condiciones de operación.

Los principales enfoques están basados en la ley de Fick, clásica o termodinámica, la cual expresa el flujo de una sustancia a través de una membrana proporcional a su gradiente de potencial químico a través de la membrana, o bien en las ecuaciones de Maxwell-Stefan.

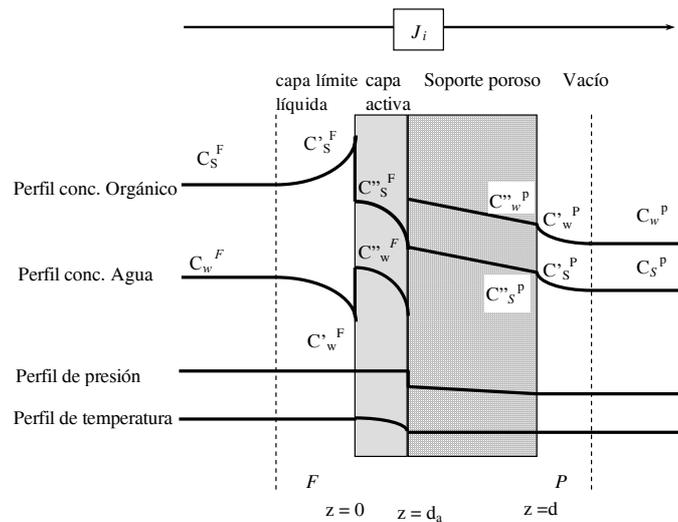


Figura 1.12. Perfiles de concentración, temperatura y presión en el proceso de pervaporación a través de membranas compuestas (Heintz y Stephan, 1994).

El modelo de solución-difusión ha sido utilizado con éxito en la prueba y comparación de membranas cuando el acoplamiento entre los flujos de los componentes de las mezclas es despreciable, es decir, para concentraciones muy bajas del componente que permea preferentemente en la alimentación (Liu MG *et al.*, 1996). La termodinámica de procesos irreversibles ha sido utilizada para describir la difusión acoplada de sustancias y, por tanto, el acoplamiento de flujos a través de membranas de pervaporación (Heinz y Stephan, 1994; Jiratanon *et al.*, 2002).

1.4.1.1. Termodinámica de los procesos irreversibles

La termodinámica de los procesos irreversibles (Wijmans y Baker, 1995; Mulder, 1996; Lipnizki y Trägardh, 2001) constituye la base para una comprensión cualitativa de la transferencia de materia en procesos de separación con membranas.

Cuando se describe la transferencia de materia a través de la membrana mediante la termodinámica de los procesos irreversibles, la fuerza impulsora es el

INTRODUCCIÓN

gradiente de potencial químico, y la ecuación básica de flujo puede ser escrita como (Karlsson y Tragardh, 1993):

$$J_i = L_i \nabla \mu_i \quad (1.1)$$

donde J_i es el flujo del componente i y L_i es un coeficiente fenomenológico. Para un sistema de z componentes la ecuación correspondiente sería:

$$J_i = \sum_{j=1}^z L_{ij} \nabla \mu_j \quad (1.2)$$

De manera que en el caso del transporte de dos componentes 1 y 2 , resulta un sistema de dos ecuaciones de flujo con cuatro coeficientes:

$$J_1 = -L_{11} \frac{d\mu_1}{dx} - L_{12} \frac{d\mu_2}{dx} \quad (1.3)$$

$$J_2 = -L_{21} \frac{d\mu_1}{dx} - L_{22} \frac{d\mu_2}{dx} \quad (1.4)$$

El primer término de la ecuación (1.3) describe el flujo del componente 1 bajo su propio gradiente, mientras que el segundo término proporciona la contribución del gradiente del componente 2 al flujo del componente 1 . L_{12} representa el efecto de acoplamiento entre flujos.

De acuerdo con la relación de Onsager, los coeficientes fenomenológicos cruzados de las expresiones anteriores pueden ser considerados idénticos, es decir:

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (1.5)$$

lo cual significa que para una mezcla binaria únicamente es necesario considerar tres coeficientes.

También se suelen aplicar otras dos restricciones:

$$L_{11} \text{ (y } L_{22}) \geq 0 \quad (1.6)$$

$$L_{11} \cdot L_{22} \geq L_{12}^2 \quad (1.7)$$

Uno de los puntos fuertes de esta teoría es que la existencia de fenómenos de acoplamiento entre fuerzas impulsoras y flujos puede ser descrita de manera clara (Mulder, 1996). Sin embargo, su uso requiere la recopilación de una gran cantidad de datos experimentales que permitan la estimación del elevado número de parámetros implicados, por lo que se han ido desarrollando otros modelos empíricos con el fin de proporcionar relaciones adecuadas para un modelado más sencillo (Jonquieres *et al.*, 1996).

1.4.1.2. Ecuaciones de Maxwell-Stefan

El concepto básico del modelo de Maxwell-Stefan es que la suma las fuerzas impulsoras que actúan sobre un componente que se mueve a través de un medio está equilibrada por la fricción con ese medio (Lipnizki *et al.*, 2001). Como resultado de esta fuerza de fricción, cada componente tiene una velocidad constante en el sistema.

Si son varios los componentes que se mueven a través del medio, también existirá fricción entre los componentes individuales. La ecuación de transporte básica es:

$$-\sum (\text{fuerzas impulsoras sobre "i"}) = \sum (\text{fricción sobre "i"}) \quad (1.8)$$

Para un sistema de n componentes independientes en condiciones isothermas, la difusión de la especie i a través del sistema multicomponente puede ser descrita a través de las siguientes ecuaciones

$$d_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^n \frac{x_i x_j}{D_{ij}} (v_j - v_k) \quad (1.9)$$

donde d_i es la fuerza impulsora para la difusión de materia y también

$$D_{ij} = D_{ji} \quad (1.10)$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{D_{ij}} = 0 \quad (1.11)$$

$$\sum_{i=1}^n d_i = 0 \quad (1.12)$$

Una práctica común consiste en designar el componente con mayor concentración como componente k (en este caso la membrana), v es la velocidad, x la fracción molar, y los D_{ij} son las difusividades multicomponente de Maxwell-Stefan de los pares ij . Un análisis más profundo de las ecuaciones de Maxwell-Stefan se puede encontrar en varios trabajos, entre los que se destaca el de Taylor y Krishna (1993).

Esta teoría está reconocida como una descripción correcta de la transferencia de materia en permeación de gases y pervaporación, ya que tiene en cuenta las no idealidades termodinámicas así como los campos externos de fuerzas, además de la posibilidad de predecir flujos y selectividades para mezclas no ideales multicomponentes a partir de experimentos de permeación de sustancias simples, minimizando el número de experimentos necesarios. Los parámetros del modelo son los coeficientes de difusión y el equilibrio de adsorción, los cuales tienen significado físico en el desarrollo de membranas. Esta teoría ha sido utilizada para describir el transporte de materia en pervaporación con membranas poliméricas (Schaetzel *et al.*, 2001).

El proceso de transporte difusional es el que caracteriza la transferencia en un medio microporoso a temperaturas moderadas (Krishna, 1993) tanto cuando el estado

termodinámico del fluido exterior de la membrana es gaseoso como cuando es líquido. Las ecuaciones de Maxwell-Stefan han sido utilizadas por Verkerk *et al.* (2001) para describir el transporte de agua en un proceso de pervaporación, utilizando una membrana cerámica de sílice, para separar mezclas de agua/IPA. Para ello, se parte de la hipótesis de que el transporte a través de la membrana cerámica, como en el caso de gases a través de materiales microporosos, ocurre en la fase adsorbida y está regido por el fenómeno de difusión superficial. La ecuación del transporte de un componente i se basa en la fuerza impulsora y en la fricción de este componente con la membrana, M , así como con el otro componente, j , en el sistema:

$$-\frac{1}{RT} \frac{d\mu_i}{RT} = \frac{x_j}{D_{ij}} (v_i - v_j) + \frac{x_M}{D_{iM}} (v_i - v_M) \quad (1.13)$$

donde R es la constante de los gases (J/mol K), T la temperatura (K), μ_i el potencial químico del componente i , z es la dirección de la transferencia (perpendicular a la superficie de la membrana), x_j la fracción molar del componente j en la fase adsorbida (membrana), D_{ij} la difusividad en microporos de Maxwell-Stefan entre los componentes i y j (m^2/s), D_{iM} la difusividad microporosa de Maxwell-Stefan en la membrana (m^2/s), y v_i y v_j las velocidades de los componentes i y j en la membrana (m/s), respectivamente.

Como la fracción molar en la membrana no está bien definida, la ecuación (1.13) se simplifica agrupando x_M dentro del coeficiente de difusión en la membrana, D_{iM} :

$$-\frac{1}{RT} \frac{d\mu_i}{RT} = \frac{x_j}{D_{ij}} (v_i - v_j) + \frac{1}{D_{iM}} v_i \quad (1.14)$$

Bajo la hipótesis de que los componentes son transportados como sustancias individuales vía difusión activada o superficial en fase gas (Lange *et al.*, 1995), la fuerza conductora se puede expresar en función de la actividad o la presión parcial:

INTRODUCCIÓN

$$\mu_i = \mu_i^0 + \ln p_i \quad (1.15)$$

donde μ_i^0 y p_i son el potencial químico estándar y la presión parcial del componente i . La velocidad lineal v_i puede ser expresada como el cociente J_i/c_i , convirtiendo la ecuación (1.14) en:

$$-\frac{1}{p_i} \frac{dp_i}{RT} = \frac{x_j}{D_{ij}} \left(\frac{J_i}{c_i} - \frac{J_j}{c_j} \right) + \frac{1}{D'_{iM}} \frac{J_i}{c_i} \quad (1.16)$$

Verkerk *et al.* (2001), además, trabajando en un sistema en que el componente que permea mayoritariamente es el agua, reducen la ecuación de flujo de agua a la expresión:

$$J_w = - \frac{D_{SW} D'_{wM}}{D_{Sw} + x_{aS} D'_{wM}} \frac{c_w}{p_w} \frac{dp_w}{dz} \quad (1.17)$$

Teniendo en cuenta el trabajo de Wolf y Schlöndler (1999), cuyas medidas de adsorción de mezclas agua/IPA en gel de sílice y cerámicas recubiertas de sílice revelaron isotermas de adsorción lineales del agua en la sílice soportada, Verkerk *et al.* (2001) concluyen que la adsorción no influye en el transporte preferente a través de la membrana, de modo que se trata de un proceso difusivo. Además, consideran el caso más simple en que la difusividad D'_{iM} no depende de la concentración para integrar la ecuación (1.17) en todo el espesor de la capa activa de la membrana, obteniendo una relación lineal entre el flujo de agua y la diferencia de presiones parciales.

$$J_w = - \frac{D_{SW} D'_{wM}}{D_{Sw} + x_S D'_{wM}} \frac{A_w}{L} (p_w^* - p_w^0) \quad (1.18)$$

en la que p_w^* es la presión parcial de equilibrio del agua en la alimentación y p_w^0 la presión del agua en el permeado. Aunque obtienen un buen ajuste lineal con sus

datos experimentales para la mezcla agua/IPA, más adelante, otros autores (Elshof *et al.*, 2003) utilizan las ecuaciones de Maxwell-Stefan para la descripción del flujo de agua a través de otra membrana de sílice microporosa en la deshidratación de metanol, dioxano y dimetilformamida (DMF), observando una dependencia no lineal del flujo respecto de la presión parcial.

La ecuación de flujo integrada por Elshof *et al.* (2003), considerando el flujo de orgánico despreciable frente al flujo de agua, a partir de la ecuación (1.14) es:

$$J_w = k_w \left(\frac{\bar{x}_S}{D_{wS}} + \frac{1}{D_{wM}} \right)^{-1} \frac{\Delta p_w}{L} \quad (1.19)$$

donde Δp_w es la diferencia de presiones parciales del agua entre la alimentación y el permeado, k_w es el coeficiente de adsorción del agua, que equivale a la constante de la ley de Henry, H_w , en el caso de difusión superficial, o al cociente $1/RT$ en el caso de traslación de gases puros ideales. La diferencia del tratamiento de Elshof *et al.* (2003) con el de Verkerk *et al.* (2001) es la consideración de un coeficiente de difusión efectivo que engloba las difusividades de Maxwell-Stefan

$$D_i^{eff} = \left(\frac{\bar{x}_j}{D_{ij}} + \frac{1}{D_{iM}} \right)^{-1} \quad (1.20)$$

teniendo en cuenta su dependencia de la temperatura de tipo Arrhenius en intervalos de temperatura pequeños. Obtienen valores del coeficiente de difusión para el agua menores que el publicado por Verkerk *et al.* (2001), a pesar de que estos consideran menor la adsorción en la membrana.

Sin embargo, la naturaleza de las ecuaciones de Maxwell-Stefan sigue resultando compleja e implica la determinación experimental de numerosos parámetros, por lo que muchos autores continúan usando modelos más simples basados en las leyes de Fick termodinámicas.

1.4.1.3. Ley de Fick “clásica”

La ley de Fick clásica es la más utilizada, si bien relativamente pocos sistemas se ajustan exactamente a las condiciones ideales establecidas por las hipótesis básicas del modelo. La fuerza impulsora en la ecuación de Fick es un gradiente de concentración:

$$J_{i,mol} = -D_i(C_i, C_j) \frac{dC_i}{dz} \quad (1.21)$$

que es válida en condiciones de idealidad termodinámica. La ecuación (1.21) también puede escribirse de forma general así:

$$J_i = -C_i D \nabla x_i \quad (1.22)$$

para describir el transporte difusivo de un componente i en un sistema binario.

Las ecuaciones de Maxwell-Stefan para describir el transporte por difusión en un sistema binario es (Wesselingh y Krishna, 2000) tienen la forma:

$$J_i = -C_i \mathcal{D} \nabla x_i \quad (1.23)$$

donde

$$\Gamma = 1 + x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i} \quad (1.24)$$

es el factor de no idealidad termodinámica, \mathcal{D} , el coeficiente inverso de arrastre o coeficiente de difusión de Maxwell-Stefan en microporos, γ_i y x_i , el coeficiente de actividad y la fracción molar del componente i en la mezcla líquida, respectivamente.

Comparando las ecuaciones (1.23) y (1.24) con la ecuación (1.22), se observa que el significado físico de la difusividad de Fick incorpora dos aspectos: (i) el efecto

de arrastre (D) y (ii) la no idealidad termodinámica, por lo que su interpretación es menos clara que la de la difusividad de Maxwell-Stefan (Krishna y Taylor, 1993).

$$D = D\Gamma \quad (1.25)$$

Para una mejor comprensión del transporte de sustancias individuales en una mezcla, de las fuerzas que actúan sobre ellas y su movimiento resultante, consúltese el trabajo de Wesselingh y Krishna (2000).

1.4.1.4. Ley de Fick termodinámica

Las moléculas de los compuestos que se difunden se mueven a través de la membrana con una velocidad v_i debido a la existencia de una fuerza impulsora $d\mu_i/dz$ que actúa sobre ellas. Esta fuerza impulsora (el gradiente de potencial químico) es necesaria para mantener la velocidad v_i frente a la resistencia ofrecida por la membrana (Mulder, 1996). Si la resistencia se representa por f_i , la velocidad viene dada a través de:

$$v_i = -\frac{1}{f_i} \left(\frac{d\mu_i}{dz} \right) \quad (1.26)$$

Como el coeficiente de movilidad m_i es el inverso del coeficiente de fricción, la ecuación anterior se puede escribir:

$$v_i = -m_i \left(\frac{d\mu_i}{dz} \right) \quad (1.27)$$

y la cantidad de moléculas que atraviesan un determinado área por unidad de tiempo viene dada por:

$$J_{i,mol} = v_i \cdot C_i = -m_i C_i \left(\frac{d\mu_i}{dz} \right) \quad (1.28)$$

El hecho de que la pervaporación implique la evaporación del permeado hace que sea probable que se produzca un gradiente de temperatura a través de la membrana. Sin embargo, este gradiente suele ser despreciado, considerando el proceso isoterma (Karlsson y Tragardh, 1993; Lipnizki *et al.*, 2001, González y Ortiz, 2001).

Sustituyendo $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i^m$ en la ecuación (1.28) se obtiene:

$$J_{i,mol} = -m_i C_i RT \frac{d \ln a_i^m}{dz} \quad (1.29)$$

donde $D_{T,i} = m_i RT$ es el coeficiente de difusión termodinámica, que expresa la desviación respecto de la idealidad termodinámica de la ley de Fick. Según Metz *et al.* (2002), el coeficiente de difusión termodinámica corrige el coeficiente de difusión D_i para tener en cuenta la no idealidad del sistema:

$$D_{T,i} = \frac{D_i(C_i, C_j)}{\frac{d \ln(a_i)}{d \ln(C_i)}} \quad (1.30)$$

El coeficiente de difusión D_i suele depender fuertemente de la concentración del componente i en la membrana (por lo que también variará a través de la membrana en función de la distancia a la superficie), y para una completa caracterización de la transferencia de materia en pervaporación se necesitan leyes que describan la variación de los coeficientes de difusión.

Hay muchas maneras de expresar esta variación. Lo habitual es considerar una dependencia exponencial del coeficiente de difusión con la concentración, que para la separación en PV de una mezcla binaria tiene la forma (Huang *et al.*, 2002):

$$D = D_0 \exp(\zeta C_w + \xi C_s) \quad (1.31)$$

donde C_w y C_s son las concentraciones locales de agua y disolvente orgánico en la membrana, mientras que ζ y ξ son los coeficientes de plastificación de cada componente en la membrana polimérica. Es habitual despreciar la plastificación del componente que se encuentra en menor concentración en la membrana, es decir, aquel por el que la membrana tiene menos afinidad.

En cuanto a los materiales microporosos, Kärger y Ruthven (1991) describen cinco tipos de variación de la difusividad con la concentración: (i) la difusividad decrece de forma monótona con la ocupación de los poros; (ii) la difusividad es constante hasta que los poros se llenan hasta la mitad, observándose una disminución a concentraciones elevadas; (iii) a baja concentración la difusividad aumenta de forma monótona, para luego mantenerse constante a mayores concentraciones (Every *et al.*, 2004); (iv) la difusividad presenta un máximo a un cierto nivel de llenado de los poros; (v) la difusividad aumenta de forma monótona con la concentración. (Koriabkina *et al.*, 2005)

Así pues, dependiendo de la expresión de la difusividad que introduzcamos en la ecuación (1.29), se obtendrá una forma u otra de la ecuación de flujo en la membrana. No obstante, la más extendida es la ecuación de Darken, que relaciona la difusividad termodinámica con la difusividad propia a concentración igual a cero, a temperatura constante, según la expresión (1.30). Esta expresión ha sido validada por Skoulidas y Sholl (2001) para la descripción de la difusión de gases a través de una membrana de silicalita. Para una discusión más detallada, consúltese Kärger y Ruthven (1991).

1.4.2. Modelo de flujo en poros

Kitao *et al.* (1991) proponen un modelo que describe la permeación de agua a través de los microporos de una membrana de sílice en la deshidratación de disolventes orgánicos mediante pervaporación, como una combinación de flujo de líquido y de vapor en serie. El esquema del transporte de agua a través de una membrana asimétrica de sílice está representado en la Figura 1.13. Se asume que el agua se mueve en fase líquida a través de los poros pequeños de la capa de separación hasta la mitad del menisco, luego evapora en el menisco y fluye en fase vapor a través de los poros del soporte. El flujo de líquido sigue la expresión de flujo de Hagen-Poiseuille con la diferencia entre la presión de succión capilar y la presión osmótica que actúa en sentido contrario, como fuerza impulsora. El flujo de vapor a través de la capa activa es considerado como flujo de Knudsen y el flujo de vapor en el soporte, como una combinación entre flujo de Knudsen y flujo viscoso, que puede ser medido de forma experimental.

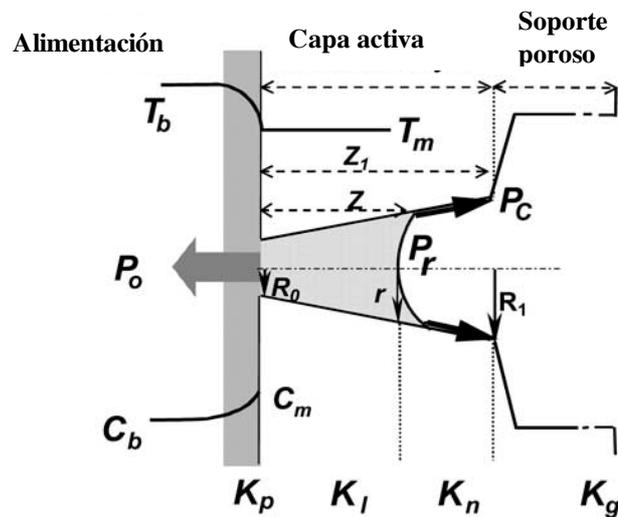


Figura 1.13. Modelo de permeación (Yang y Asaeda, 2003).

Este modelo considera la estructura del poro de forma cónica, siendo la apertura más estrecha la que se encuentra en la superficie, por tanto, responsable de la selectividad de la membrana. Teniendo en cuenta que la pervaporación es un proceso simultáneo de transferencia de materia y energía. Yang (2002) modifica este modelo para tener en cuenta el efecto de la polarización de la concentración y la temperatura.

Sin embargo, la determinación de los parámetros de este modelo exige un gran esfuerzo de simulación y ensayos de pervaporación con agua pura a distintas temperaturas.

1.5. PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS

En la industria química se llevan a cabo transformaciones de materias primas y energía para obtener productos que garantizan nuestra calidad de vida. Muchos de estos procesos de fabricación utilizan disolventes orgánicos en muy diversas funciones, los cuales salen en general del proceso productivo contaminados con agua, lo que exige una etapa de deshidratación con vistas bien a su recuperación, bien a su disposición final de acuerdo con la legislación ambiental vigente. Esta deshidratación se realiza de forma convencional mediante destilación. Sin embargo, muchos de estos disolventes orgánicos tienen puntos de ebullición muy parecidos al agua en el rango de concentraciones en que se encuentran en las corrientes residuales, o bien forman azeótropos con el agua, haciendo la separación difícil y costosa en términos energéticos y económicos, al requerir complejas operaciones unitarias de destilación a dos presiones, destilación azeotrópica o extractiva.

La pervaporación (PV) es una tecnología con membranas cuya aplicación en la deshidratación de alcoholes, principalmente etanol e isopropanol, tiene una amplia implantación, con más de 150 instalaciones industriales en todo el mundo. Una de las ventajas de esta técnica respecto de la destilación es que consiste en la evaporación y permeación selectiva de uno de los componentes de la alimentación, por lo que sólo

es necesario evaporar una parte de la alimentación líquida, reduciendo el consumo energético necesario para la separación. La mayoría de estas plantas incorporan membranas de tipo polimérico. En este trabajo se propone la tecnología de pervaporación con membranas cerámicas microporosas, para evitar las desventajas de las membranas poliméricas convencionales, tales como la inestabilidad térmica y química. Además, la introducción de membranas cerámicas de pervaporación podría aumentar el área de aplicación de esta tecnología, debido a las ventajas asociadas a la posibilidad de operar a mayores temperaturas, las cuales generan un aumento del flujo muy por encima del obtenido al utilizar membranas poliméricas. Han aparecido en el mercado membranas cerámicas cuya capa activa está hecha de sílice que son robustas en presencia de compuestos corrosivos o en medio ácido, así como a elevadas temperaturas, a la vez que proporcionan flujos elevados. Su estabilidad en presencia de concentraciones altas de agua a elevada temperatura ha sido cuestionada, y varios grupos de investigación han propuesto distintos métodos de mejorar esta estabilidad.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, en este trabajo se plantean los siguientes objetivos:

- ✓ Síntesis y caracterización de nuevas membranas cerámicas basadas en óxidos mixtos de sílice y zirconia, mediante el método sol-gel. Se trata de conocer algunas propiedades estructurales de las membranas (tamaño de poro, espesor de la capa activa, homogeneidad) mediante técnicas de análisis estáticas, así como sus características funcionales en la deshidratación de disolventes orgánicos mediante pervaporación.
- ✓ Análisis y modelado del proceso de pervaporación utilizando membranas cerámicas. Para ello, en primer lugar, se estudia la viabilidad del proceso y la influencia de las principales variables de operación a fin de caracterizar el comportamiento de membranas inorgánicas comerciales en pervaporación, con vistas a su aplicación en la deshidratación de corrientes industriales concretas. Se desarrolla un modelado matemático que describa con precisión aceptable el flujo de agua a través de las membranas cerámicas hidrófilas.