

4. CONCLUSIONES

Este trabajo pretende profundizar en el conocimiento y desarrollo de las membranas cerámicas de pervaporación y sus aplicaciones en la deshidratación de disolventes orgánicos industriales. Para ello, se subdivide en dos objetivos interrelacionados. Por un lado, se plantea la síntesis y caracterización de membranas cerámicas hidrófilas, mediante el método sol-gel a partir de precursores de silicio y zirconio. Por otro lado, se trata del análisis y modelado del proceso utilizando membranas comerciales, a través de un estudio de viabilidad e influencia de variables, que da lugar al desarrollo de un modelado matemático que describe el flujo de agua a través de las membranas cerámicas de pervaporación, así como la validación de este modelo con los datos experimentales. Asimismo se ha estudiado la aplicación de las membranas cerámicas de pervaporación en la deshidratación de tres tipos de corrientes residuales industriales.

Los estudios realizados se enmarcan en un periodo de reciente comercialización de las membranas cerámicas para pervaporación, en el que en base a las expectativas creadas en torno a su capacidad para operar a temperaturas elevadas y en ambientes agresivos se han publicado un número creciente de trabajos científicos, mostrando sus características y posibilidades de aplicación, aspectos a los que se ha contribuido con los resultados de esta tesis doctoral. En este contexto, las conclusiones obtenidas en este trabajo son las siguientes:

4.1. Síntesis de membranas cerámicas de pervaporación de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$

Se han preparado membranas cerámicas cuya capa activa para la pervaporación está compuesta por óxidos mixtos $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$. Para ello, se han seguido dos rutas de preparación basadas en el método sol-gel: (1) la ruta del gel polimérico y *slip casting*, trabajo realizado a través de una colaboración establecida con la Dra. Anne Julbe (*Institut Européen des Membranes*, Montpellier, Francia) y

CONCLUSIONES

(2) la ruta del sol coloidal y *hot coating*, gracias a la colaboración con el Prof. Masashi Asaeda (Universidad de Hiroshima, Japón).

En el primer caso, se estudió la influencia de un amplio grupo de variables relativas a la obtención del sol (temperatura, composición, tiempo de maduración) y al recubrimiento de este sobre el soporte cerámico (tiempo de contacto entre el sol y el soporte, condiciones de secado y tratamiento térmico). Las observaciones realizadas en el microscopio electrónico de barrido permitieron establecer las siguientes condiciones de preparación de membranas de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$: en cuanto a la preparación del sol se realizó bajo agitación a temperatura ambiente, evitando la utilización de surfactantes y realizando los depósitos sobre el soporte con soles recién preparados. El máximo porcentaje molar de zirconia en la capa activa que permitió obtener membranas viables es el 20% ZrO_2 . Para realizar el recubrimiento se utilizó la técnica de inundación interna del soporte tubular, aplicando una única capa de sol y realizando el secado en atmósfera de humedad controlada (98 %) a temperatura ambiente.

En el segundo caso, todas las membranas preparadas son de sílice y zirconia al 50% molar. La capa activa se forma mediante recubrimientos sucesivos de soles coloidales con tamaño de partícula decreciente, con el objeto de generar una disminución en el tamaño de poro. Este último fue caracterizado mediante la técnica de permeación de aire húmedo basada en la ecuación de condensación capilar de Kelvin, obteniendo la distribución de tamaños de poro tras cada recubrimiento con cada sol coloidal, que permite identificar tamaños de poro inferiores a 1 nm, es decir, adecuados para pervaporación. Asimismo, se observó el corte transversal de una de estas membranas en microscopía electrónica de barrido, comprobando su delgado espesor (500 nm) así como la homogeneidad de la capa activa.

4.2. Desarrollo de procesos de deshidratación de disolventes industriales mediante pervaporación con membranas cerámicas

Este apartado del trabajo de tesis doctoral se ha dividido en tres aspectos. En primer lugar, se ha realizado un estudio de viabilidad dirigido a obtener los datos básicos que caracterizan la funcionalidad de las membranas cerámicas de pervaporación, esto es, su flujo y selectividad. En segundo lugar, se ha estudiado su aplicación en tres separaciones originadas en la industria química: la valorización de un efluente cetónico residual, la recuperación de acetona y la recuperación de tetrahidrofurano. Finalmente, se ha desarrollado un modelo semi-empírico que describe el flujo de agua en membranas cerámicas de pervaporación.

4.2.1 Estudio de viabilidad con membranas de sílice comerciales

Para la caracterización funcional de las membranas en términos de flujo y selectividad se eligió como alimentación de referencia la mezcla binaria de agua e isopropanol, considerada estándar en la caracterización de membranas hidrófilas de pervaporación y se estudió de forma experimental la influencia de la composición de la alimentación, en el rango 0-25 % en peso de agua y de la temperatura en el intervalo de 50 a 90°C. Las membranas comerciales utilizadas fueron Pervatech PVP (Holanda) y Sulzer SMS (Alemania). En ambos casos, la capa activa está formada por sílice amorfa.

Respecto al flujo de permeación de agua, se encontró que éste aumenta al aumentar la concentración de agua en la alimentación y al incrementar la temperatura de operación. A efectos de comparación, se toma como referencia la temperatura de 70 °C y una concentración del 10% de agua en la alimentación, condiciones en las que el flujo a través de la membrana Pervatech PVP tiene un valor de 4,8 kg/m²h y el factor de separación $\alpha = 480$, mientras que la membrana Sulzer SMS proporciona un flujo de agua de 0,8 kg/m²h y un factor de separación $\alpha = 714$. Es decir, en la

separación isopropanol/agua la membrana Pervatech PVP ofrece una mayor productividad y es más selectiva que la membrana Sulzer SMS.

4.2.2. Estudio de viabilidad de las membranas de desarrollo propio

Se ha estudiado el rendimiento funcional en pervaporación de las membranas preparadas a partir del método sol-gel polimérico y *slip casting*, con capa activa de SiO₂-ZrO₂ en proporción molar variable (5, 10 y 20 %). Se obtuvieron valores del flujo de agua en torno a 6 kg/m²h al 15% en peso de agua en la alimentación y a 70°C. El contenido de agua en el permeado se mantuvo aproximadamente en un 60% en peso, valor muy poco influido por las condiciones de temperatura y concentración de la alimentación. Como resultado, los valores calculados del factor de separación α varían en el rango 6–12, 2 órdenes de magnitud inferiores a los obtenidos en la caracterización de las membranas Pervatech PVP y Sulzer SMS. Por lo tanto, el método sol-gel polimérico y *slip casting* desarrollado no es adecuado para fabricar membranas hidrófilas para pervaporación.

La utilización del método sol-gel coloidal y *hot coating* dio lugar a membranas SiO₂-ZrO₂-50% altamente selectivas. El flujo de agua, entre 3,6 y 5,2kg/m²h, a 75°C y al 10% en peso de agua en la alimentación, se encontró dependiente del número de capas y tamaño del sol coloidal empleado en la preparación de la membranas. Asimismo, se observó que, para la membrana de menor flujo, se obtuvo una mejor selectividad de la separación.

En la Tabla 4.1 se recogen algunos valores de la caracterización funcional de las membranas cerámicas hidrófilas bajo estudio. Se concluye que la membrana comercial de sílice denominada Pervatech PVP tiene unas propiedades de flujo y selectividad similares a la membrana de sílice-zirconia preparada por el método sol-gel coloidal denominada H1, y que es posible obtener membranas aún más selectivas por el método del sol coloidal y *hot coating* mediante la aplicación de capas sucesivas de soles coloidales de tamaño de partícula decreciente, aunque a costa de disminuir el flujo, como es el caso de la membrana H2.

Tabla 4.1. Resumen de la caracterización funcional de las membranas cerámicas hidrófilas en la separación de mezclas agua/isopropanol mediante pervaporación.

Membrana	T (°C)	Conc. Agua (% peso)	Flujo de agua (kg/m ² h)	Factor de separación (-)
Pervatech PVP	70	10	4,8	988
Sulzer SMS	70	10	0,8	714
SiO ₂ -ZrO ₂ -50% (H1)	75	10	5,2	922
SiO ₂ -ZrO ₂ -50% (H2)	75	10	3,6	1.534

4.2.3. Desarrollo de aplicaciones industriales

Se ha estudiado la aplicación de las membranas cerámicas comerciales de pervaporación en tres separaciones de corrientes de procedencia industrial. Las tres se caracterizan por ser difíciles de llevar cabo por destilación, bien porque el líquido y el vapor en equilibrio presentan composiciones muy próximas, como es el caso de las mezclas de agua/acetona, o bien porque forman un azeótropo, como la mezcla agua/tetrahidrofurano.

1. En primer lugar se estudió la deshidratación de una corriente residual de agua/acetona procedente del proceso de fabricación de N'-isopropil-N-fenil-p-fenilendiamina, caracterizada por un contenido de agua del 25-30% y el resto acetona y trazas de otros compuestos orgánicos, utilizando las membranas Pervatech PVP y Sulzer SMS. Como resultado del estudio se concluye que la alimentación residual puede ser deshidratada usando las dos membranas, aunque el proceso es más eficiente con la membrana Pervatech PVP, ya que proporciona un flujo de agua mucho mayor. Sin embargo, la membrana Sulzer SMS genera valores del factor de separación tres veces superiores que la membrana Pervatech PVP, generando un permeado acuoso con un contenido orgánico inferior al 0,1% en peso, que le confiere una mejor calidad ambiental, factor a considerar tratándose de una aplicación en el ámbito del tratamiento de corrientes residuales.

CONCLUSIONES

2. En segundo lugar, se trata de la separación de una corriente binaria de agua y acetona de procedencia industrial, con un contenido inicial de agua del 3,25% en peso, con el objetivo de recircular el disolvente al proceso, por lo que se necesita un alto grado de sequedad en el retenido final. Se ha analizado el comportamiento de una membrana cerámica comercial, cuya capa activa está compuesta de cristales de zeolita NaA, llamada SMART en este trabajo. La alimentación se consiguió deshidratar hasta un 0,2% en peso de agua en cinco horas de pervaporación, obteniendo un permeado con un valor de DQO demasiado elevado para hacer viable su vertido directo de acuerdo con las regulaciones ambientales vigentes. El estudio experimental de la influencia de la temperatura, realizado a 40 y 48°C, mostró la importante influencia de esta variable sobre el flujo de agua.
3. Con la misma membrana SMART, se ha deshidratado una mezcla de origen industrial compuesta de agua y tetrahidrofurano. Partiendo de una concentración inicial de agua del 7,9% en peso, y trabajando a 45 y 55°C, se redujo el contenido de agua del 0,1% en peso, requisito establecido para la recirculación del tetrahidrofurano al proceso. En este caso se obtuvo un permeado acuoso con un contenido en tetrahidrofurano inferior al 1% en peso, alcanzando el factor de separación α valores superiores a 20.000.
4. Del estudio de estabilidad llevado a cabo con la membrana SMART, realizado para la mezcla agua/THF a 55°C, se observa una pérdida progresiva de selectividad, atribuida a la extrema sensibilidad del material zeolítico a valores de pH inferiores a 6. Por lo tanto, se concluye que, a pesar de las altas prestaciones de la membrana SMART en términos de flujo y selectividad, su utilización industrial puede ser cuestionada en términos de tiempo de vida de la membrana.

4.2.4. Modelado matemático y determinación de los parámetros cinéticos en membranas cerámicas de pervaporación

Para la descripción del flujo de agua a través de membranas cerámicas de pervaporación se desarrolló un modelo semi-empírico basado en la ley de Fick termodinámica, en la consideración de que la isoterma de adsorción del agua en las membranas cerámicas es lineal y en un modelo de difusión que expresa el coeficiente de difusión en la membrana como función exponencial de la concentración de agua en la membrana. Como se resultado, el flujo de agua a través de la membrana se expresa como función exponencial de la actividad del agua en la mezcla de alimentación y de la temperatura de operación mediante la siguiente expresión:

$$J_w = \left(\frac{\rho_w D_{w,00}}{\delta \tau} \right) \left[\exp(-E_{act}/RT) \right] \left[\exp(\tau k_w \cdot a_w) \right] \quad (4.1)$$

donde los parámetros que caracterizan el transporte de agua son:

$$J_{w,00} = \left(\frac{\rho_w D_{w,00}}{\delta \tau} \right) \quad (4.2)$$

$$\zeta = (\tau k_w) \quad (4.3)$$

$$E_{act} \quad (4.4)$$

En la ecuación (4.1), hay tres parámetros que deben ser determinados de forma empírica, es decir, $J_{w,00}$, ζ y E_{act} . El primero, $J_{w,00}$, depende de manera proporcional del coeficiente de difusión intrínseco del agua en la membrana, siendo inversamente proporcional al espesor de la membrana (δ) y al parámetro de interacción entre soluto y membrana, τ , como viene dado por la ecuación (4.2). El segundo, ζ , se relaciona con la adsorción del agua en la membrana, ya que contiene la influencia del parámetro del equilibrio de adsorción, según la ecuación (4.3). En

CONCLUSIONES

tercer lugar, E_{act} es la energía de activación aparente para el transporte de materia por difusión.

El ajuste de los datos experimentales de flujo de agua permitió determinar la validez de la ecuación (4.1) para la descripción el flujo de agua en todos los sistemas estudiados, incluyendo las membranas de sílice comerciales, las membranas de sílice-zirconia de desarrollo propio, y la membrana comercial de zeolita NaA, lo que permite validar la amplia aplicación de las hipótesis del modelo. Mediante el ajuste de los datos experimentales a la ecuación (4.1), se determinó el valor de los parámetros de transporte característicos de cada sistema, valores recogidos en la Tabla 4.2. Para una misma membrana, Pervatech PVP, se observa que el valor de ζ depende de la mezcla a separar, agua/isopropanol o agua/acetona, lo que indica que la adsorción de agua en la membrana se ve influida por el componente orgánico de la mezcla. Por otra parte, se observa que los valores de ζ , asociados a la adsorción del agua en la membrana, obtenidos en la separación agua/acetona tienen un valor muy similar para las membranas Pervatech PVP y Sulzer SMS, construidas ambas a partir de sílice amorfa. Asimismo, se concluye que el valor del parámetro $J_{w,00}$ es muy superior para la membrana Sulzer SMS que para la membrana Pervatech PVP, lo que se asocia al mayor espesor de la capa activa de pervaporación.

Finalmente, las membranas de desarrollo propio de sílice y zirconia revelaron la misma dependencia exponencial del flujo de agua respecto de la actividad de agua en la alimentación, independientemente de la composición del sol y del método de recubrimiento utilizado. Se calcularon parámetros cinéticos a partir de la regresión a todos los datos experimentales de los ensayos de deshidratación de mezclas agua/IPA a 70-75°C, encontrándose que el valor global del parámetro ζ concuerda con el valor obtenido para la mezcla agua/isopropanol con la membrana Pervatech PVP, lo que justifica el tratamiento general de los datos ya que respeta el significado físico de los parámetros del modelo.

Tabla 4.2. Parámetros cinéticos que describen el flujo de agua a través de las membranas cerámicas de pervaporación

Membrana	Alimentación	ζ	$\text{Ln } J_{w,00}$	E_{act} (kJ/mol)
Pervatech PVP	agua/isopropanol	3,3	14,4	43,5
	agua/acetona	4,9	-	-
Sulzer SMS	agua/acetona	5,1	1,8	16,4
Zeolita SMART	agua/THF	2,4	-	-
TODAS las membranas	agua/isopropanol	3,7	-	-

4. CONCLUSIONS

The aim of this work is achieving a deeper knowledge on the development of pervaporation ceramic membranes and their applications regarding the dehydration of industrial organic solvents. Therefore, this work is divided into two interlinked objectives. On one hand, the synthesis and characterisation of hydrophilic ceramic membranes by sol-gel methods from silica and zirconia precursors is described. On the other hand, the analysis and process modelling is shown, using commercial membranes, through a study of the viability and influence of variables, directed to the development of a mathematic modelling that describes the water flux across pervaporation ceramic membranes and the validation of this model by means of the experimental data. Besides, the application of pervaporation ceramic membranes has been studied regarding the dehydration of three different industrial wastewaters.

The work carried out should be regarded in the context of recent commercialisation of pervaporation ceramic membranes, based on the expectations created by their high temperature qualities and chemical resistance. An increasing number of scientific papers have been published, showing their characteristics and applications potential. These features are contributed to by this work. Within this context, the following conclusions may be derived:

4.1. Synthesis of pervaporation ceramic SiO₂-ZrO₂ membranes

Ceramic membranes have been prepared, whose active PV layer is made of mixed oxide SiO₂-ZrO₂. Thus, two preparation procedures, based on the sol-gel method, have been followed: (1) the route of the polymeric gel and *slip casting*, performed through a collaboration established with Dr. Anne Julbe (*Institut Européen des Membranes*, Montpellier, France) and (2) the route of the colloidal sol and *hot coating*, thanks to the collaboration of Prof. Masashi Asaeda (University of Hiroshima, Japan).

In the first case, the influence of wide range of variables was studied, regarding the sol preparation (temperature, composition, ageing time) and the sol coating onto the ceramic support (contact time, drying conditions and thermal treatment). By FE-SEM observations, the following preparation conditions for the SiO₂-ZrO₂ membranes were established: sol preparation at 25°C and strong stirring, no use of surfactant and coating the sols just after their preparation. The maximum molar composition of zirconia that gave place to membranes apt for pervaporation is 20% ZrO₂. The coating method consisted in filling once the interior of the tubular support, with the sol, and drying at controlled humidity (98%) and 25°C.

In the second case, all membranes had a molar composition of silica and zirconia at 50mol%. The active layer was formed by successive coatings with colloidal sols of decreasing particle size, in order to decrease the pore size. This was characterised by humid air permoporometry, based on the Kelvin equation for capillary condensation. This way, the pore size distribution was obtained after coating each colloidal sol, thus identifying when the pore size is lower than 1 nm., that is, adequate for pervaporation. The cross section of one of these membranes was observed by SEM, confirming a low thickness of 500 nm as well as the homogeneity of the active PV layer.

4.2. Development of dehydration process of industrial organic solvents by pervaporation using ceramic membranes

This paragraph of the PhD document has been divided into three aspects. Firstly, a viability study has been carried out, directed to the functional characterisation of pervaporation ceramic membranes in terms of their flux and selectivity. Secondly, their application in three separations from the chemical industry has been analysed: the valorisation of a residual ketonic effluent, the recovery of acetone and THF. Finally, a semi empirical describing the water flux across pervaporation ceramic membranes has been developed.

4.2.1 Viability study using commercial silica membranes

The functional characterisation of PV membranes has been performed using as reference feed mixture water/IPA, which is of standard use on the characterisation of hydrophilic membranes. The influence of feed composition, in the range 0-25wt% water, and temperature, in the range 50-90°C, has been studied. The commercial membranes used were Pervatech PVP (The Netherlands) and Sulzer SMS (Germany). In both cases, the active layer is made of amorphous silica.

Regarding the water flux, it was found that the flux increases with increasing feed water concentration and temperature. For comparison purposes, at 70°C and 10wt% water in the feed, the water flux through the Pervatech PVP membrane is 4.8 kg/m²h and its separation factor, $\alpha = 480$, while the Sulzer SMS provides a water flux of 0.8 kg/m²h and a separation factor of $\alpha = 714$. This means that the separation performance of the water/IPA mixture using the Pervatech PVP shows higher productivity and that of the Sulzer SMS membrane higher selectivity.

4.2.2. Viability study of the newly developed membranes

The functional characterisation of membranes, whose active layer has a composition in the range 5-20mol% ZrO₂, prepared by the polymeric sol-gel and slip casting method, has been performed. Water fluxes around 6 kg/m²h at 15wt% water in the feed and 70°C were obtained. Permeate water content was always around a value of 60wt%, not specially affected by any variation of temperature and feed composition. As a result, the calculated values for the separation factor α are contained in the interval 6–12, that is, 2 orders of magnitude lower than those obtained in the characterisation of Pervatech PVP and Sulzer SMS membranes. Therefore, the polymeric sol-gel and slip casting method employed is not judged appropriate to prepare pervaporation hydrophilic membranes.

CONCLUSIONES

The colloidal and hot coating procedures gave place to SiO₂-ZrO₂-50% membranes, highly selective. Water fluxes, between 3.6 and 5.2 kg/m²h at 75°C and 10wt% water in the feed, were found to be independent of the number of coatings and the colloidal sol employed during membrane preparation. The membrane that provided the lowest flux was the most selective.

Table 4.1 sums up the functional characterisation data for the hydrophilic ceramic membranes under study. It may be concluded that the Pervatech PVP silica membrane shows almost the same flux and selectivity characteristics as the silica-zirconia membrane prepared by the colloidal sol-gel method and called H1. It is also possible to obtain even more selective membranes by the colloidal sol and hot coating method, through the application of successive coatings with colloidal sols of decreasing particle size, although this also decreases the flux, as in the case of the H2 membrane.

Table 4.1. Summary of the functional characterisation of hydrophilic ceramic membranes on the separation of water/IPA mixtures by pervaporation.

Membrane	T (°C)	Water content (wt%)	Water flux (kg/m ² h)	Separation Factor (-)
Pervatech PVP	70	10	4.8	480
Sulzer SMS	70	10	0.8	714
SiO ₂ -ZrO ₂ -50% (H1)	75	10	5.2	922
SiO ₂ -ZrO ₂ -50% (H2)	75	10	3.6	1,534

4.2.3. Development of industrial applications

The application of commercial pervaporation ceramic membranes has been studied regarding the separations of three industrial effluents. The three separations are characterised by the difficulty to be attained by distillation, because of the close boiling points of the equilibrium liquid and vapour compositions, as in the case of the water/acetone, or by their forming an azeotrope, as in the case of water/THF.

1. Firstly, the dehydration of an industrial ketonic wastewater, coming from the chemical production of N'-isopropyl-N-phenyl-p-phenylendiamine, was performed with the Pervatech PVP and Sulzer SMS membranes. This stream is characterised by a water content of 25-30wt%, the rest is acetone and traces of minor organic components. As a result of this study, it is concluded that the residual feed mixture may be dehydrated by both membranes, though the process is more efficient using the Pervatech PVP membrane, since it provides the higher flux. However, the Sulzer SMS membrane gives values of the separation factor 3 times higher than the Pervatech PVP membrane, thus generating an aqueous permeate with an organic content lower than 0.1wt%, which means a better environmental quality. This factor is worthy to be taken into account, as this application belongs to the wastewater treatment context.
2. Secondly, the recovery of a binary stream containing acetone contaminated with 3.25wt% water is studied. The goal is recycling the organic solvent to the production process, so a high degree of dryness should be obtained. With this purpose, the performance of a commercial ceramic zeolite NaA membrane, called SMART in this work, is analysed. Feed mixture was dehydrated up to a 0.2wt% water content in 5 hours, but the permeate presented a Chemical Oxygen Demand (COD) too high to allow the direct disposal of the permeate effluent, fulfilling environmental regulations. The influence of temperature, in the range 40-48°C, was very important on the water flux.
3. The same SMART membrane was used on the dehydration of an industrial water/THF mixture, from initial 7.9wt% water content to a final 0.1wt% water concentration in the retentate, at 45 and 55°C. Thus, THF could well be recycled to the original process. In this case, an aqueous permeate was obtained, containing less than 1wt% THF, and thus reaching a separation factor higher than 20,000.
5. From the stability study of the SMART membrane, performed for the water/THF separation at 55°C, it was observed a progressive loss of selectivity, attributed to the extreme sensitivity of the zeolite layer to pH values lower than 6. Therefore, it is concluded that, despite the high qualities of the SMART membrane in terms of

flux and selectivity, its industrial use may be questioned in terms of membrane lifetime.

4.2.4. Mathematic modelling and determination of the kinetic parameters for pervaporation ceramic membranes

In order to predict the water flux through pervaporation ceramic membranes, a semi empirical model has been developed, based on the thermodynamic Fick's law, considering that the sorption isotherm of water onto the ceramic membranes is linear and that a diffusion model expresses the diffusivity in the membrane as an exponential function of water concentration in the membrane. As a result, the water flux across the membrane is expressed as an exponential function of the water activity and the working temperature, by means of the following equation:

$$J_w = \left(\frac{\rho_w D_{w,00}}{\delta \tau} \right) \left[\exp(-E_{act}/RT) \right] \left[\exp(\tau k_w \cdot a_w) \right] \quad (4.1)$$

where the parameters characterising the water flux are:

$$J_{w,00} = \left(\frac{\rho_w D_{w,00}}{\delta \tau} \right) \quad (4.2)$$

$$\zeta = (\tau k_w) \quad (4.3)$$

$$E_{act} \quad (4.4)$$

In equation (4.1), there are three parameters that must be empirically determined, that is, $J_{w,00}$, ζ and E_{act} . The first one, $J_{w,00}$, depends upon the intrinsic diffusion coefficient of water in the membrane, being inversely proportional to the membrane thickness (δ) and the solute-membrane interaction parameter, τ , as it is

given by equation (4.2). The second one, ζ , is related to the water sorption on the membrane, since it contains the influence of the sorption equilibrium parameter, according to equation (4.3). On the third place, E_{act} is the apparent activation energy for diffusive mass transfer.

The fitting of the experimental water flux data confirms the validity of equation (4.1) for the description of water flux in all systems under study. These include the commercial silica membranes, the silica-zirconia non-commercial membranes and the zeolite NaA membrane, validating the wide applicability of this new model. Through the fitting of experimental data to equation (4.1), characteristic transport parameters were calculated for each system, and summed up in Table 4.2. For the same membrane, Pervatech PVP, it is observed that the value of ζ depends upon the mixture to be separated, be it water/IPA or water/acetone, thus indicating that the water sorption in the membrane is affected by the organic component. On the other hand, it is observed that the values of ζ , associated to the water sorption on the membrane, obtained for the water/acetone separation, have a very similar value both for the Pervatech PVP and the Sulzer SMS membranes, whose active layer is made of amorphous silica. It is also concluded that the value of $J_{w,00}$ is much higher for the Sulzer SMS membrane than for the Pervatech PVP membrane, which is attributed to the higher thickness of the pervaporation active layer.

Finally, the non commercial silica-zirconia membranes revealed the same exponential dependence of the water flux upon the water activity in the feed, regardless the sol composition or the coating method employed during the membrane preparation. Kinetic parameters were calculated from the fitting of all experimental data obtained on the dehydration of water/IPA at 70-75°C. The global value for ζ agrees with the value obtained for the separation of water/IPA using the Pervatech PVP membrane, thus justifying the general treatment of the data, as the physical meaning of the model parameters is respected.

CONCLUSIONES

Table 4.2. Kinetic parameters describing water flux through pervaporation ceramic membranes.

Membrane	Feed	ζ	$\ln J_{w,00}$	E_{act} (kJ/mol)
Pervatech PVP	water/isopropanol	3.3	14.4	43.5
	water/acetone	4.9	-	-
Sulzer SMS	water/acetone	5.1	1.8	16.4
Zeolite SMART	water/THF	2.4	-	-
ALL membranes	water/isopropanol	3.7	-	-