

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN**

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

**RECUPERACIÓN DE HIDRÓGENO DE CORRIENTES
GASEOSAS RESIDUALES DE ORIGEN INDUSTRIAL
MEDIANTE TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS**

**(Recovery of hydrogen from gaseous industrial waste streams
with membrane technology)**

Para acceder al Título de

Graduada en Ingeniería Química

Autor: Laura Ruiz Cuesta

CITA

“El hidrógeno es el elemento más ligero, más básico y más ubicuo del universo. Cuando se utiliza como forma de energía se convierte en *el combustible eterno*”

-Jeremy Rifkin. La economía del hidrógeno,2002.

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría expresar mi gratitud a mi director de Trabajo Fin de Grado, Dr. Alfredo Ortiz, por la confianza, el esfuerzo y tiempo dedicado para que este trabajo saliera adelante. Gracias por haberme dado la oportunidad de trabajar en el mundo de la investigación.

Me gustaría agradecer a Pablo Fernández Castro por haberme dedicado una buena parte de su tiempo en transferir sus conocimientos y experiencia en el campo de las membranas.

También quiero agradecer a todos los compañeros de trabajo por su calurosa acogida, entre ellos a Sergio, Daniel, Ángela, Fernando, Miguel el que hayan compartido este tiempo conmigo y haber recibido su atención. Por otro lado, agradecer al personal de mantenimiento, Elena, Óscar y Gema.

Quiero expresar mis agradecimientos a mis padres, mis compañeros de universidad y a mis amigas por apoyarme incondicionalmente en todas las decisiones tomadas.

Índice

1.Introducción	1
1.1 Importancia del Hidrógeno.....	2
1.2 Formas de Producción de Hidrógeno	4
1.3 Recuperación de hidrógeno de corrientes residuales industriales	6
1.4 Tecnologías para la purificación de hidrógeno	9
1.4.1 Tecnologías de membranas.....	11
1.4.2 Sistemas de membranas de última generación	14
1.4.3 Gráficos Robeson.....	16
1.5 Antecedentes.....	17
1.6 Objetivos.....	18
2.Metodología Empleada	19
2.1 Materiales.....	19
2.2 Síntesis de membranas.....	20
2.3 Instalación experimental	22
2.4 Procedimiento experimental y condiciones de operación.....	27
3.Resultados y discusión.....	28
3.1Permeabilidades para gases puros.....	28
3.1.1Influencia de la temperatura en gases puros.....	29
3.1.2 Efecto del caudal de gas de barrido	31
3.2 Permeabilidad de mezclas binarias	32
3.2.1Análisis de la selectividad	34
3.3 Permeabilidad de corrientes de gases residuales con mezclas multicomponentes	34
3.4 Comparación de la selectividades de gases puros, mezclas binarias y mezclas de corrientes residuales	36

5.Conclusiones.....	37
6.Nomenclatura.....	39
7.Referencias.....	40
8.Anexos.....	43
Anexo 1. Cromatógrafo.....	43
Metodo empleado.....	43
Tiempos de retención.....	44
Condición experimental.....	44
Anexo 2. Resultados en la bibliografía sobre la permeabilidad.....	45
Anexo 3. Ficha de Seguridad del Matrimid.....	46

Lista de Figuras

Figura 1. Configuración de una pila de combustible(Centro Nacional Del Hidrógeno, n.d.) 3

Figura 2. Rutas de producción de hidrógeno(David, 2012)..... 4

Figura 3. Diagrama de bloques simplificado de una planta SMR moderna típica..... 5

Figura 4. Origen de la purga de amoniaco utilizan el Proceso Haber-Boss(Yáñez, 2019)6

Figura 5. Origen de la purga del metanol utilizando el proceso de Lurgi(Yáñez, 2019).. 7

Figura 6. Origen del gas de coque basado en la producción de metales(Yáñez, 2019) .. 8

Figura 7. Esquema simplificado del funcionamiento de una membrana de separación de gases(Martínez, 2018) 11

Figura 8. Representación esquemática de permeación a través del mecanismo solución difusión(Yáñez, 2019) 11

Figura 9. Comparación de la selectividad y permeabilidad de diferentes polímeros comerciales(a:SeparaciónH₂/N₂,b:SeparaciónH₂/CH₄,cSeparaciónH₂/CO₂(Fernández-Castro et al., 2021) 16

Figura 10. Estructura química de Matrimid 5218(Fernández-Castro et al., 2021)..... 19

Figura 11. Membrana de Matrimid 21

Figura 12. Micrómetro digital(David, 2012) 21

Figura 13. Sistema experimental(Yáñez, 2019) 22

Figura 14. Caudalímetros másicos BRONKHORST 23

Figura 15.Celda de permeación de gases 24

Figura 16.Horno con control de temperatura 24

Figura 17.Válvulas micrométricas..... 25

Figura 18.Cromatografo de gases..... 26

Figura 19.Influencia de la Temperatura de gases puros 29

Figura 20.Dependencia de Arrhenius con la temperatura para los diferentes gases a analizar 30

Figura 21.Efecto del caudal del gas de barrido 31

Figura 22.Análisis de la selectividad para mezclas binarias 34

Figura 23.Permeabilidades obtenidas para la mezcla COG a distintas temperaturas 35

Figura 24. Permeabilidades obtenidas para la mezcla MPG a distintas temperaturas35

Figura 25. Permeabilidades obtenidas para la mezcla APG a distintas temperaturas 36

Lista de Tablas

Tabla 1.Contenido energético por unidad de masa de varios combustibles (Martínez, 2018)..... 1

Tabla 2.Composición de la corriente APG (Fracción molar de entrada %V/V)(Yáñez, 2019) 7

Tabla 3. Composición de la corriente MPG (Fracción molar de entrada %V/V)(Yáñez, 2019)..... 8

Tabla 4. Composición de la corriente COG (Fracción molar de entrada %V/V)(Yáñez, 2019)..... 8

Tabla 5.Diferentes membranas para la separación de hidrógeno(Yáñez et al., 2020) .. 14

Tabla 6.Selectividad de las membranas poliméricas disponibles en el mercado(Yáñez et al., 2020) 15

Tabla 7.Composición de las corrientes residuales de mezcla multicomponente a analizar 27

Tabla 8.Permeabilidad para gases puros..... 28

Tabla 9.Energías de activación de los gases puros 30

Tabla 10.Análisis de la permeabilidad y la selectividad de la mezcla H₂-CO₂ a diferentes temperaturas 32

Tabla 11. Análisis de la permeabilidad y la selectividad de la mezcla H₂-N₂ a diferentes temperaturas 32

Tabla 12. Análisis de la permeabilidad y la selectividad de la mezcla H₂-CH₄ a diferentes temperaturas 32

Tabla 13. Análisis de la permeabilidad y la selectividad de la mezcla H₂-CO a diferentes temperaturas 33

Tabla 14. Análisis de la permeabilidad y la selectividad de la mezcla CO₂-CH₄ a diferentes temperaturas 33

Tabla 15.Pureza del H₂ para las mezclas multicomponentes analizadas a diferentes temperaturas 36

Tabla 16.Comparación de la selectividad del hidrógeno frente a los diferentes gases a analizar a una T=30°C 37

Tabla 17. Comparación de la selectividad del hidrógeno frente a los diferentes gases a analizar a una T=50°C	37
Tabla 18. Comparación de la selectividad del hidrógeno frente a los diferentes gases a analizar a una T=80°C	37

1.Introducción

El hidrogeno es el elemento mas abundante en el universo (70-80% en peso) y el decimo en la tierra con un 0.88% en peso. Debido a su gran reactividad y alta energía de enlace covalente, en la naturaleza raramente se encuentra en su forma libre. Se halla combinado con otros elementos tales como oxigeno, carbono, nitrogeno etc.. (Auermann et al., 2011).Del mismo modo cabe destacar su gran presencia en los hidrocarburos tales como el gas natural y el petroleo (Martínez, 2018).

En condiciones normales, se encuentra en estado gaseoso y forma diatómica. Es un gas incoloro, inodoro, insípido, no tóxico e inflamable. Su número atómico es 1 al igual que su peso atómico, sus estados de oxidación son ± 1 . El tamaño de un átomo de hidrógeno es de $54 \cdot 10^{-12}$ m. Solo es parcialmente soluble en líquidos y se trata del elemento con mayor capacidad difusiva(Martínez, 2018).

Es un gas difícilmente licuable cuya densidad es 0.0838 kg/m^3 . Es líquido a temperaturas inferiores a 20K y presión atmosférica. En forma líquida tiene una densidad 850 veces mayor que la del gas en condiciones ambiente lo cual facilita su almacenamiento. Además, otra peculiaridad a destacar es que el hidrogeno al expandir el gas se calienta debido a que su coeficiente de Joule Thomson tiene un valor negativo.

Una de las características más reseñables del hidrogeno es su alto contenido energético por unidad de masa. Como se puede observar en la tabla 1 ,el hidrogeno posee un mayor contenido energético que diversos hidrocarburos utilizados como combustible (Martínez, 2018).

Tabla 1. Contenido energético por unidad de masa de varios combustibles (Martínez, 2018)

	Contenido energético másico (MJ/kg)
Hidrógeno	120-142
Metano	50-55
Metanol	22.7
Gasolina	44-46
Diésel	45
Lignito	17.4

A pesar de su alto contenido energético, el hidrogeno no se trata de una fuente de energía primaria sino un vector energético, capaz de almacenar energía para después ser liberada de manera controlada. Por otro lado, este vector será considerado limpio si

es obtenido mediante procesos sostenibles con el medio ambiente (Linares-Hurtado & Moratilla-Soria, 2007).

La implementación de uso del hidrogeno como vector energético limpio podría suponer un cambio radical en el panorama energético mundial.

Para el uso de hidrógeno como vector energético, la norma UNE-ISO 22734:2019 “Hidrógeno como combustible: especificaciones de producto”, establece unos requisitos mínimos en cuanto a concentración y contaminantes. (Une-iso, 2019)

Debido a la diversidad de fuentes primarias por las cuales se puede obtener el H₂, la transición hacia una sustitución parcial o total del uso de combustibles fósiles puede ser sencilla. Si este proceso se consigue llevar a cabo, se puede conseguir una notable reducción de las emisiones de gases contaminantes provenientes de los combustibles fósiles y también se contribuye a reducir la dependencia de estos, ya que estos recursos no son renovables y tienden a agotarse.

1.1 Importancia del Hidrógeno

El interés por el hidrógeno ha aumentado notablemente durante la última década como una manera de hacer frente a la integración completa de las energías renovables en todos los sectores de la economía debido a la preocupación del agotamiento de las reservas de combustibles fósiles en el mundo.(Yáñez et al., 2020)

Aunque gran parte del hidrógeno actualmente se produce a partir de gas natural de bajo coste, la producción de hidrógeno a partir de fuentes de energía renovables tiene el potencial de servir como una alternativa ecológica a largo plazo en un sistema energético verdaderamente sostenible (Cherry, 2004).

Una vez producido, el hidrógeno actúa esencialmente como un gas combustible abriendo la posibilidad de almacenar energía todo el tiempo que sea necesario.

Una forma de transformar el hidrógeno en energía es alimentando una pila de combustible o en un motor de combustión.

Los sistemas de almacenamiento de H₂ son depósitos a presión o bien sistemas en base hidruros. Las pilas y los motores son los encargados de transformar el H₂ en electricidad (energía). La pila mediante una reacción electroquímica, y el motor mediante una combustión (lo quema).

Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico que transforma de forma directa la energía química en eléctrica. Está formada por los siguientes elementos:

-Electrodos (ánodo donde se reduce el H₂ en dos protones H⁺ y cátodo donde reaccionan los protones de H₂ y O₂)

-Electrolito (separa los gases, permite el paso de iones H⁺ al cátodo y separa los e⁻)

-Placas bipolares (separan las celdas que conduce los gases y evacuan el H₂O)

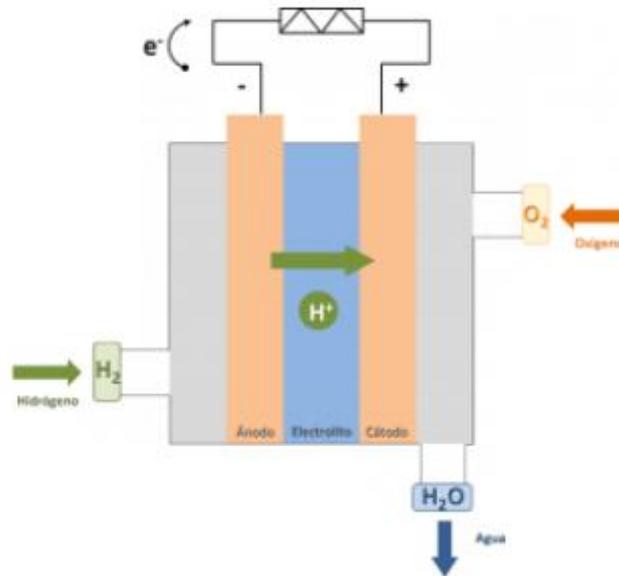
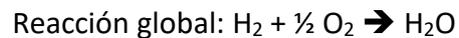
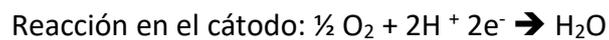


Figura 1. Configuración de una pila de combustible(Centro Nacional Del Hidrógeno)

Las reacciones que tienen lugar en cada uno de los electrodos son:



El hidrógeno tiene ciertas ventajas sobre los combustibles fósiles, incluso cuando se fabrica a partir de fuentes de energía no renovables, debido a la alta eficiencia de los sistemas de pilas de combustible (Gao et al., 2019).

1.2 Formas de Producción de Hidrógeno

El hidrógeno puede obtenerse a partir de una serie de fuentes de energía primarias o secundarias dependiendo de la disponibilidad, como el gas natural, el carbón, la energía eólica, la solar, la biomasa, la nuclear y la electricidad mediante electrolizadores.

Los procesos de producción de hidrógeno pueden agruparse en tres categorías, como se puede observar en la siguiente figura: procesos fotoquímicos, electroquímicos y procesos termoquímicos. (Yáñez, 2019)

En el proceso fotoquímico, el aporte de energía es la absorción directa de fotones de luz, mediante tecnologías fotocatalítica, fotoelectroquímicas o fotobiológicas (es decir, procesos metabólicos que utilizan microorganismos como las microalgas, las cianobacterias etc.).

En la vía electroquímica, la entrada de energía se da en forma de electricidad seguida de la producción de hidrógeno a través de la electrolisis del agua. (David, 2012)

En los procesos termoquímicos se produce en forma de calor a alta temperatura. (Sherif et al., 2014)

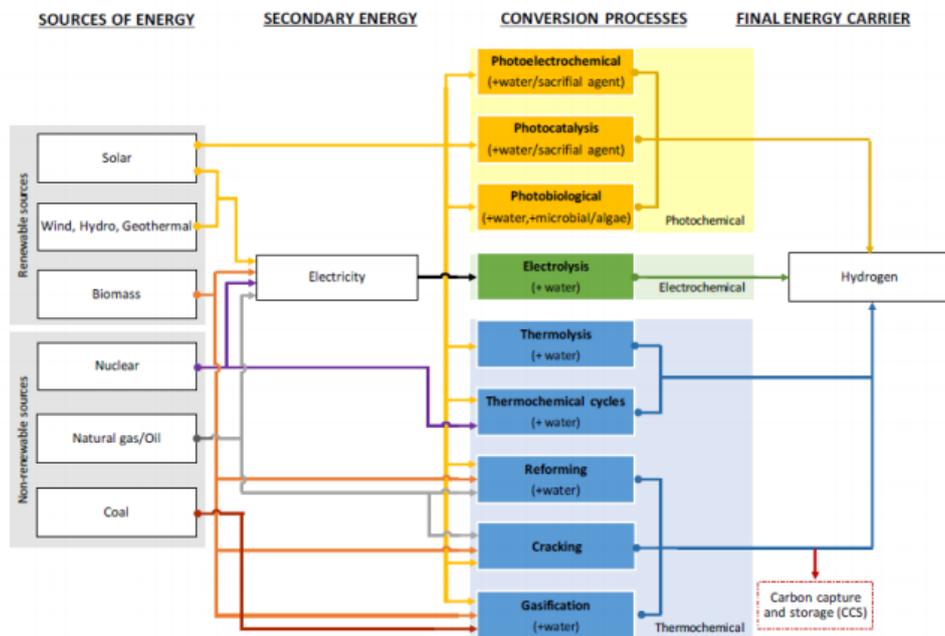


Figura 2. Rutas de producción de hidrógeno (David, 2012)

Para lograr una economía energética basada en el hidrógeno, se están realizando investigaciones en todo el mundo. (Schlumberger - SBC Energy Institute, 2014) Al mismo tiempo, se producen flujos de residuos industriales ricos en hidrógeno en cantidades relevantes.

Las tecnologías más empleadas para la producción de hidrógeno son el reformado de metano con vapor (SMR), el craqueo y la gasificación, los cuales son procesos termoquímicos, todos ellos consisten en la descomposición de combustibles fósiles en fracciones más ligeras, desprendiendo hidrógeno en este proceso.(Ruiz, 2021)

El reformado con vapor de metano (SMR) es el método más común y rentable para la producción de hidrógeno , y aporta aproximadamente el 50% de la producción mundial de hidrógeno. Aunque el SMR es una tecnología madura, adolece de importantes desventajas, como problemas de transferencia de masa y de calor y deposición de coque durante la reacción. Industrialmente, la reacción de SMR se lleva a cabo en reactores convencionales y, para obtener una corriente de hidrógeno de alta pureza, son necesarios varios pasos, como la reducción del contenido de monóxido de carbono en la corriente de reformado mediante reactores de desplazamiento de gas de agua, adsorción de presión (PSA) y otros dispositivos de separación / purificación de hidrógeno. (Basile et al., 2015)

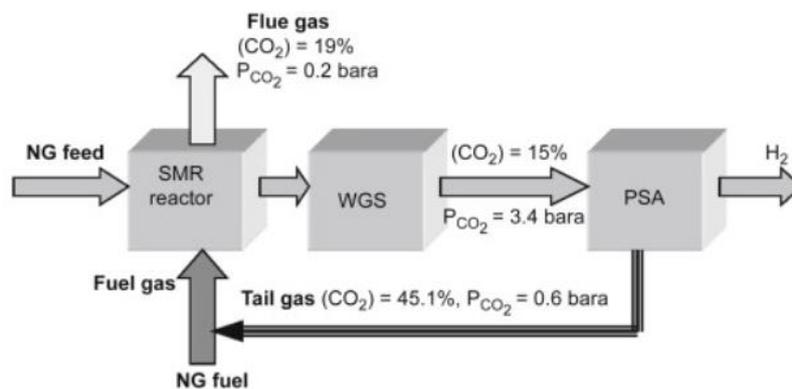


Figura 3. Diagrama de bloques simplificado de una planta SMR moderna típica

En los métodos de electrólisis para la producción de hidrógeno por electrólisis, una de las tecnologías más empleadas está basada en electrolizadores PEM. Esta solución tecnológica se caracteriza por una eficiencia del 65%. Mientras la producción de hidrógeno por el proceso de gasificación alcanza eficiencias del 44% (Edwards et al., 2014).

A excepción de algunos procesos electrolíticos, ninguno de los procesos es capaz de producir por sí solo hidrógeno de la pureza requerida para su uso como combustible. Es por esto por lo que es necesario emplear tecnologías de separación de gases antes de su uso en la generación de energía. Las principales técnicas empleadas para la separación de hidrógeno son la adsorción, la tecnología de membranas y la destilación criogénica, que se describirán en el siguiente apartado. Una alternativa a la producción de hidrógeno convencional es la separación de este de corrientes residuales industriales. Esta opción proporciona una fuente más sostenible y da solución al posible agotamiento de los combustibles fósiles.

1.3 Recuperación de hidrógeno de corrientes residuales industriales

Una buena alternativa es la separación de H_2 de corrientes residuales procedentes de distintas actividades industriales. Estas corrientes de no ser aprovechadas son desechadas, con lo que su valorización energética es favorecedora para el medioambiente. Un amplio estudio de las industrias con hidrógeno en sus procesos y de la concentración de este en sus corrientes residuales lleva a considerar tres alternativas diferentes:

- ✚ **AMMONIA PURGE GAS (APG)** → Proceso de síntesis del amoníaco representado en la figura 4, se genera una valiosa corriente gaseosa rica en hidrógeno.

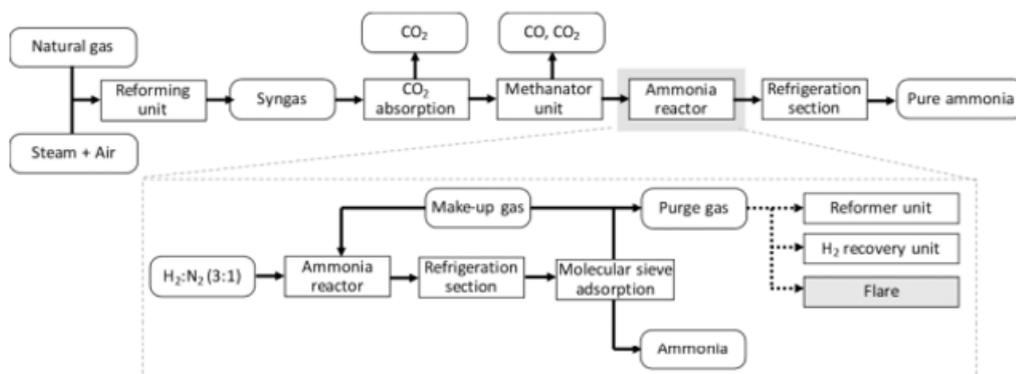


Figura 4. Origen de la purga de amoníaco utilizan el Proceso Haber-Boss(Yáñez, 2019)

El amoníaco se fabrica comercialmente mediante el proceso Haber-Bosch, que tiene lugar a alta presión, aprox. 250 atm, y a una temperatura de 450 °C, en presencia de un catalizador a base de hierro tras la reacción de N_2 y H_2 .(European Commission, 2007)

El reformado con vapor se lleva a cabo mediante una reacción endotérmica que implica una conversión catalítica de una fuente de metano, como el gas natural, y vapor a alta temperatura en syngas, que consiste principalmente en una mezcla de CO y H₂.

El amoníaco se separa del gas reciclado mediante enfriamiento/condensación, e incluso se añade continuamente gas de síntesis fresco al convertidor. de síntesis fresco se añade continuamente a la reacción catalítica, una parte del gas de síntesis no convertido se devuelve al bucle.(Fernández-Castro et al., 2021). Siendo la composición de la corriente a analizar la que se recoge en la siguiente tabla:

Tabla 2. Composición de la corriente APG (Fracción molar de entrada %V/V)(Yáñez, 2019)

Industria	Flujo de Residuos	ID	H ₂	N ₂	CO ₂	CO	CH ₄
Industria del amoníaco	NH ₃ gas de purga	APG	58.6	25.7	-	-	15.7

✚ METHANOL PURGE GAS → Durante la síntesis del metanol se produce otra corriente gaseosa que contiene hidrógeno, que se esquematiza en la Figura 5. Este proceso implica la conversión catalítica del gas de síntesis en metanol mediante la hidrogenación de CO₂ y CO, ambas reacciones ligeramente exotérmicas.

La reacción global se lleva a cabo a 300 - 400 °C y 50 - 300 bar, y contiene una baja relación H₂/(2CO + 3CO₂)

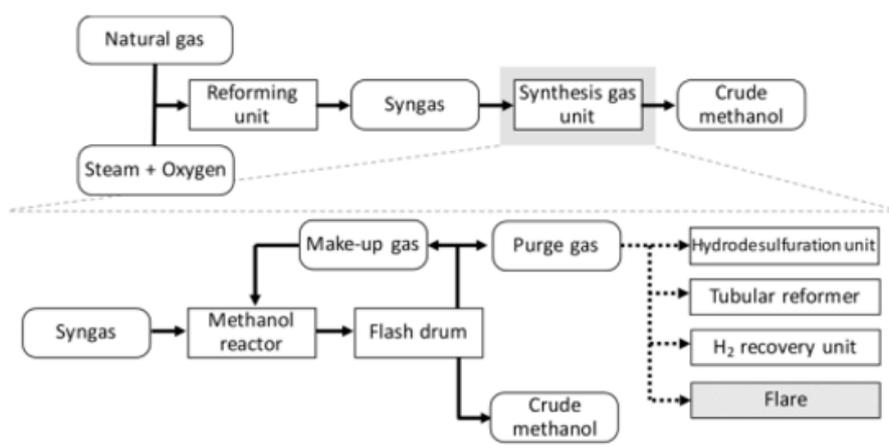


Figura 5. Origen de la purga del metanol utilizando el proceso de Lurgi(Yáñez, 2019)

Como en la fabricación de amoníaco, el gas de síntesis necesario como materia prima se produce generalmente mediante reformado de gas natural.(Yáñez et al., 2020).

Siendo la composición de la corriente a analizar la que se recoge en la siguiente tabla:

Tabla 3. Composición de la corriente MPG (Fracción molar de entrada %V/V)(Yáñez, 2019)

Industria	Flujo de residuos	ID	H2	N2	CO2	CO	CH4
Producción de metanol	CH ₃ OH gas de purga	MPG	63.1	11.3	11.1	3.4	11.2

✚ COKE OVEN GAS (COG) → Otro gas relevante que contiene hidrógeno es el gas de coquería (COG), llamado "gas de coque", que procede de acerías y plantas de coque.

Se trata de un subproducto de la de la carbonización del carbón a coque, que se genera conjuntamente en la fabricación de coque. Después de salir del horno de coque, se introducen las técnicas de separación del hidrógeno

El COG en bruto se suele recoger y tratar para recuperar productos valiosos como el alquitrán, el aceite ligero (compuesto principalmente por BTX (benceno, tolueno y xilenos)), azufre y amoníaco .(Luis et al., 2012)

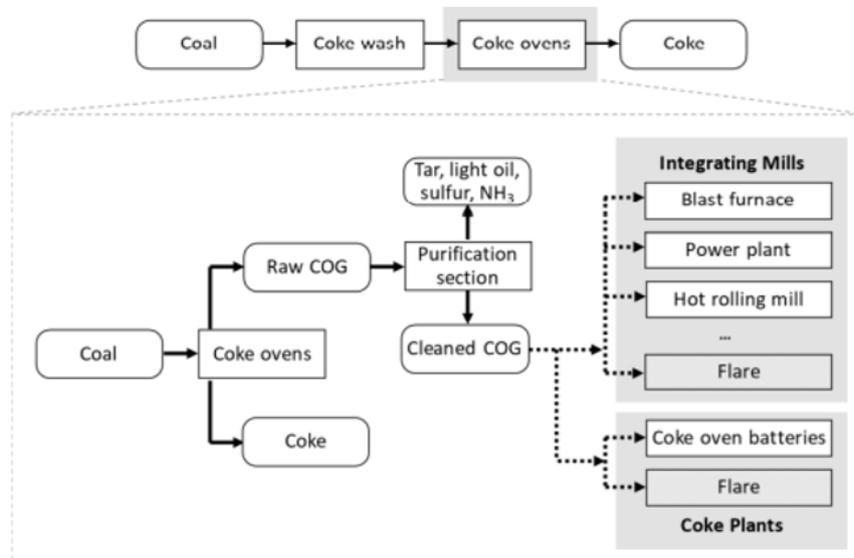


Figura 6. Origen del gas de coque basado en la producción de metales(Yáñez, 2019)

Siendo la composición de la corriente a analizar la que se recoge en la siguiente tabla:

Tabla 4. Composición de la corriente COG (Fracción molar de entrada %V/V)(Yáñez, 2019)

Industria	Flujo de residuos	ID	H2	N2	CO2	CO	CH4
Fabricación de acero	Gas de coque	COG	60.2	4.7	2.1	6.8	26.2

Para el uso del hidrógeno como vector energético es necesario tener una concentración muy elevada del mismo, por lo que es necesario recurrir a técnicas de purificación. Lo habitual es utilizar una combinación de ellas para alcanzar el mejor resultado teniendo en cuenta consideraciones económicas y energéticas.(Ruiz, 2020).

1.4 Tecnologías para la purificación de hidrógeno

Actualmente, las tecnologías más utilizadas para la purificación del hidrógeno pueden distinguirse en adsorción por cambio de presión (PSA), sistemas de membrana y destilación criogénica.

Los factores a tener en cuenta son: la composición de la alimentación, las condiciones de alimentación (presión y temperatura), la capacidad de la planta, los costes de capital y de explotación, así como el destino final del producto.

La pureza del producto de hidrógeno y los niveles de impurezas específicas del producto son fundamentales para la selección del proceso. Los procesos criogénicos y de membrana producen normalmente hidrógeno con una pureza del 90 al 98 % vol., mientras que el proceso PSA es la mejor opción cuando se requiere un hidrógeno de alta pureza superior al 99,9 %.

Mientras que los sistemas de membrana y criogénicos son adecuados para una amplia gama de composiciones de alimentación, el PSA es más aplicable para corrientes de gas con contenido de hidrógeno superior al 60 %.

Por otro lado, el proceso criogénico tiene muy poca flexibilidad, con tiempos de respuesta y de puesta en marcha no tan rápidos como los de los sistemas PSA y de membrana.

Los sistemas de membrana son la opción de menor coste de capital para pequeños caudales de producto a altas presiones que van de 20 a 160 bar, ya que es la fuerza impulsora de la separación y el coste del sistema de membranas es proporcional al número de módulos necesarios.

Sin embargo, el flujo de producto de hidrógeno se produce a presiones mucho más bajas que la presión de alimentación utilizando membranas y puede necesitar recompresión.

Los sistemas PSA son aplicables en toda una gama de capacidades y producen hidrógeno esencialmente a la presión de alimentación, reduciendo los pasos de compresión posteriores y el consumo de energía.

A diferencia de los sistemas de membrana, las unidades PSA no pueden aprovechar la alta presión de alimentación disponible, que normalmente funciona a presiones que van de 10 a 40 bares.

Aunque los tres sistemas de purificación de hidrógeno se encuentran en el mercado comercial, los altos costes de capital y consumo de energía están asociados a los procesos de destilación criogénica.

El coste de operación de la tecnología de membranas es menor, ya que no requiere operaciones de intercambio de calor. Además, no requiere de ningún agente material como era el caso de la adsorción, lo que le permite operar en continuo. Según su configuración, pueden llegar a ser muy compactas minimizando el volumen que requiere el equipo e intensificando el proceso, lo que resulta en un menor coste de inversión. Además, la operación de este tipo de equipos es muy sencilla.

Por todas estas razones, este trabajo fin de grado se centra en la tecnología de membranas para la purificación de hidrógeno a partir de corrientes residuales gaseosas industriales.

A continuación, se describirá su fundamento y características principales.

1.4.1 Tecnologías de membranas

Una membrana es una barrera física que permite selectivamente el paso de determinados gases hacia el lado del permeado impulsado por el potencial químico, mientras que es capaz de retener los gases impermeables en el lado del retenido. (Martínez, 2018).

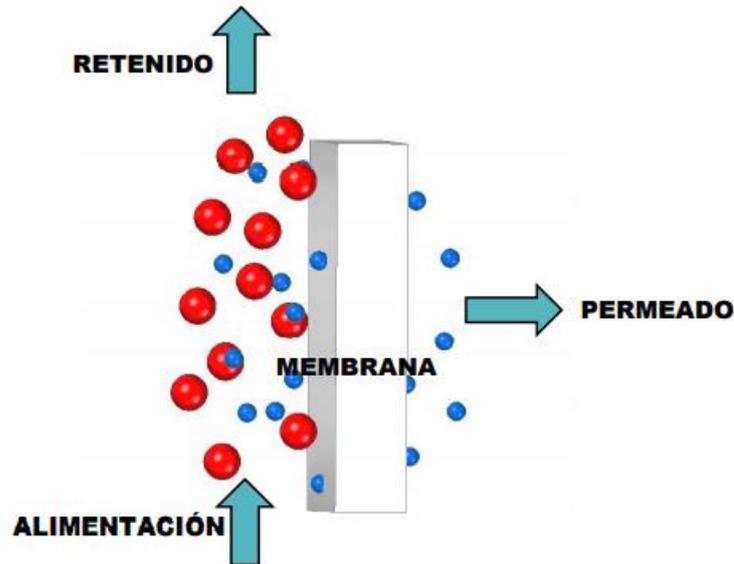


Figura 7. Esquema simplificado del funcionamiento de una membrana de separación de gases (Martínez, 2018)

En el caso de las membranas poliméricas densas, la fuerza motriz es la diferencia en las fugacidades para los gases reales y en la presión parcial para los gases en los que se puede asumir el comportamiento ideal del gas. (Yin & Yip, 2017) El transporte de gas en membranas densas y orgánicas (poliméricas) se describe principalmente descrito por el mecanismo de solución-difusión.

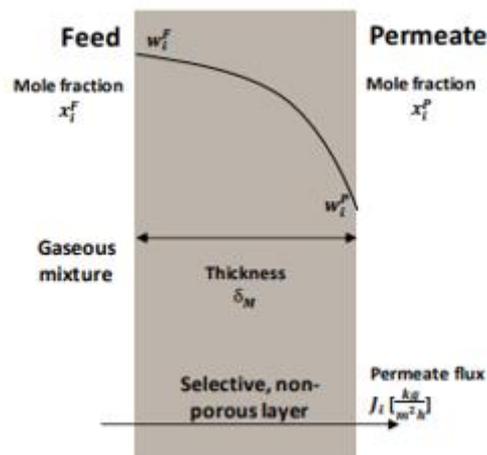


Figura 8. Representación esquemática de permeación a través del mecanismo solución-difusión (Yáñez, 2019)

El mecanismo solución-difusión, consiste en que el gas permeable se disuelve en el polímero en una cara de la membrana, se difunde a través de la membrana y luego se desorbe en la cara posterior. Así, la permeabilidad es una función tanto de la difusividad del gas como de la solubilidad (Sonnick et al., 2020).

Este mecanismo es impulsado por una diferencia en las actividades termodinámicas existentes en las caras anterior y posterior de la membrana, así como la fuerza de interacción entre las moléculas que constituyen el material de la membrana y las moléculas del permeado.

La diferencia de actividad provoca un gradiente de concentración que conduce a difusión en la dirección de la actividad decreciente, como se puede observar en la figura 8.

La ley de Fick es la descripción más simple de la difusión de gases a través de una membrana densa con una

$$J_i = -D_i \times \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (1)$$

con J_i el flujo a través de la membrana de un componente i , D_i es el coeficiente de difusión y $\partial C_i / \partial x$ es la fuerza impulsora del transporte de gas.

Suponiendo condiciones de estado estacionario, esta ecuación puede integrarse para dar:

$$J_i = -D_i \times \frac{C_{i,0} - C_{i,\delta}}{\delta} \quad (2)$$

Siendo $C_{i,0}$ y $C_{i,\delta}$ son las concentraciones del componente i en la membrana en el lado del retenido y el lado del permeado, respectivamente, y δ el espesor de la membrana. En los sistemas ideales la ley de Henry establece una relación lineal entre la concentración dentro de la membrana, C_i y la presión parcial del gas fuera de la membrana, p_i .

$$C_i = S_i \times p_i \quad (3)$$

Donde $S_i(\text{cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}^{-3} \text{ bar}^{-1})$ es el coeficiente de solubilidad del componente i en la membrana.

Por último, combinando la Ec. (2) con la Ec. (3), y considerando que la permeabilidad constante del gas P_i es igual al producto de la solubilidad S_i de las moléculas de gas en

la superficie de la membrana y la difusividad D_i de las moléculas de gas que penetran en la matriz de la membrana, el flujo transmembrana de un determinado compuesto se calcula según la expresión dada:

$$J_i = P_i \times \frac{\Delta p_i}{\delta} = P_i \times \frac{(p_i^F - p_i^P)}{\delta} \quad (4)$$

Donde Δp_i es igual a la diferencia entre el p_i^F y p_i^P que son las presiones de alimentación y de alimentación y de permeado, respectivamente.

Así, los coeficientes de permeabilidad del gas puro se calculan utilizando la siguiente ecuación:

$$P_i = \frac{Q_i^P \times \delta}{A \times \Delta p_i} = \frac{Q_T^P \times x_i^P \times \delta}{A \times (p_i^F - p_i^P)} \quad (5)$$

Donde P_i es el coeficiente de permeabilidad al gas puro, una medida normalizada del flujo de la membrana. Suele expresarse en Barrer ($10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{cmHg}^{-1}$). La permeabilidad está relacionada con el caudal de permeado de un componente i a través de la membrana $Q_i^P(\text{cm}^3\text{s}^{-1})$, el área de la membrana $A \text{ (cm}^2\text{)}$, el espesor de la capa selectiva de la membrana $\delta \text{ (cm)}$, y la fuerza impulsora de la separación $\Delta p_i(\text{mmHg})$.

La selectividad teórica de gas puro α_i/j de un gas, i sobre otro gas, j , se define en la Ecuación (6), donde P_i y P_j son las permeabilidades del gas i y del gas j , respectivamente.

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} \quad (6)$$

En los polímeros vítreos (polímeros con T_g por encima de la temperatura de funcionamiento) el orden está relacionado con la diferencia de tamaño entre las moléculas de gas y la capacidad de tamizado por tamaño del polímero (Etxeberria-Benavides et al., 2020).

En relación, con los gases ligeros (es decir, H_2 , N_2) con muy baja solubilidad en materiales poliméricos, sólo afectan débilmente a la propiedad y el comportamiento de los polímeros, y no influyen en los parámetros de difusión y solubilidad mutuos en el proceso de transporte de los gases en la separación de la mezcla.

En el caso de los gases pesados (por ejemplo, el CO_2) con gran solubilidad, la aplicabilidad de los parámetros ideales de permeación es menos predecible. (Fernández-Castro et al., 2021) Por lo tanto, se utiliza la siguiente fórmula para calcular

los coeficientes de permeabilidad de los gases para las mezclas de gases multicomponentes.

$$P_i = \frac{Q_i^P \times \delta}{A \times \Delta p_i} = \frac{Q_T^P \times x_i^P \times \delta}{A \times (p^F \times x_i^F - p^P \times x_i^P)} \quad (7)$$

Siendo P_i es el coeficiente de permeabilidad al gas mixto del componente i , y Δp_i (cmHg) es el gradiente de presión parcial del gas del componente i a través de la membrana. Asimismo, x_i^F y x_i^P son la fracción molar del componente i en la corriente de alimentación y permeado, respectivamente. Además, la selectividad del gas mezclado se calcula mediante esta ecuación:

$$\alpha_{i/j} = \frac{x_i^P \times (p^F \times x_j^F - p^P \times x_j^P)}{x_j^P \times (p^F \times x_i^F - p^P \times x_i^P)} \quad (8)$$

Donde x_j^F y x_j^P son las fracciones molares del componente j en la corriente de alimentación y de permeado, respectivamente.

1.4.2 Sistemas de membranas de última generación

Los últimos estudios realizados sobre la purificación de hidrógeno empleando la técnica de tecnología de membranas han identificado tres tipos de membranas basadas en los materiales, que son de naturaleza polimérica, inorgánica y metálica. (Lu et al., 2020)(Fernández-Castro et al., 2021).

Tabla 5. Diferentes membranas para la separación de hidrógeno (Yáñez et al., 2020)

Membrane type	Polymeric	Metallic	Ceramic		Carbon
	Dense			Microporous	
Materials	Polymers	Groups III–V metals (Pd and alloys)	Ceramics	Silica, Alumina, Zeolites	Carbon proton conducting
Transport mechanism	Solution-diffusion	Solution-diffusion	Solution-diffusion	Molecular sieving	Surface diffusion; Molecular sieving
Temperature range	< 110 °C	150 - 700 °C	600 - 900 °C	200 - 600 °C	500 - 900 °C
Selectivity	Moderate	Very high (> 1000)	> 1000	5 - 139	4 - 20
H ₂ flux (10 ⁻³ mol m ⁻² s ⁻¹) at Δp=1 bar	Low-moderate	60 - 300	6 - 80	60 - 300	10 - 200
Cost	Low	Moderate-High	Low-moderate		

Como se muestra en la Tabla 5, estas membranas difieren en cuanto a la separación de hidrógeno.

Las ventajas de la tecnología de membranas poliméricas sobre los procesos de separación existentes son la alta selectividad, el bajo consumo de energía de energía, su reducido tamaño, su moderada relación coste-rendimiento y su diseño compacto y modular, especialmente en plantas de pequeña y mediana capacidad. Por tanto, también motivan su aplicación a la mejora de la obtención del hidrógeno en comparación con las membranas metálicas e inorgánicas (Alique et al., 2018)

En comparación con las membranas metálicas e inorgánicas, las DPM son los materiales dominantes para las membranas de separación de gases en la actualidad, debido a su excelente economía (menores costes de material y fabricación) y a su rendimiento competitivo (condiciones de funcionamiento suaves) .(Yin & Yip, 2017)

Tabla 6. Selectividad de las membranas poliméricas disponibles en el mercado(Yáñez et al., 2020)

Membranes	Licensor	Country	Material	Modulo	Selecticity			
					H ₂ /CO ₂	H ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄	H ₂ /CO
PRISM	Air Products	USA	Polysulfone	Hollow-fiber	2.5	56 - 80	80	40 - 56
MEDAL	Air Liquide	France	Polyimide, polyamide	Hollow-fiber	-	>200	>200	100
GENERON	MG	USA	Tetrabromo-polycarbonate	Hollow-fiber	3.5	90	120	100 -123
SEPAREX	UOP LCC	USA	Cellulose acetate	Spiral wound	2.4	72 - 80	60 - 80	30 - 66
UBE	UBE Industries	Japan	Polyimide	Hollow-fiber	3.8	88-200	100-200	50-125

Además, las membranas selectivas de hidrógeno hechas de polímeros vítreos tienen preferencias como membranas para la separación del hidrógeno en comparación con las membranas hidrógeno basadas en polímeros gomosos; son más selectivas a las moléculas de hidrógeno y en muchos casos más permeables en comparación con los cauchos (Baker & Low, 2014)

Las membranas poliméricas vítreas de vidrio presentan una mayor estabilidad térmica y resistencia mecánica que las membranas gomosas que las membranas gomosas que rechazan el hidrógeno.

Mientras tanto, los nuevos polímeros de alto rendimiento hechos a medida siguen siendo objeto de intensa investigación y desarrollo, pero actualmente la mayoría de ellos son demasiado caros para ser utilizados a gran escala.(Baker & Low, 2014)

Hoy en día, la industria de la separación de gases mediante membranas sigue creciendo y expandiéndose muy rápidamente.

1.4.3 Gráficos Robeson

Entre la gran cantidad de polímeros que se han investigado, la tendencia general muestra que los polímeros altamente permeables poseen bajas selectividades. En este punto, las propiedades de permeabilidad a los gases de varios polímeros comerciales se han recopilado trazando la selectividad de diferentes pares de gases frente a la permeabilidad al H₂ en gráficos de tipo Robeson, como se muestra en la Figura 9.

Todos los datos de permeabilidad al gas se tomaron de la base de datos de la Membrane Society of Australasia (MSA). (Thornton, n.d.)

Se incluyen los límites superiores de Robeson para cada par de gases que muestran la mejora del rendimiento ;sin embargo, la mayoría de las membranas poliméricas fabricadas a partir de polímeros disponibles en el mercado aún están lejos de la zona atractiva destacada .(Robeson, 1991)

Por otro lado cabe destacar que actualmente muy pocos trabajos de investigación han abordado la permeación mixta de CO a través de diferentes polímeros como material de membrana (Etxeberria-Benavides et al., 2020)(Yáñez et al., 2020), pero se sabe que el comportamiento de transporte del CO es similar al del N₂.(Fernández-Castro et al., 2021)

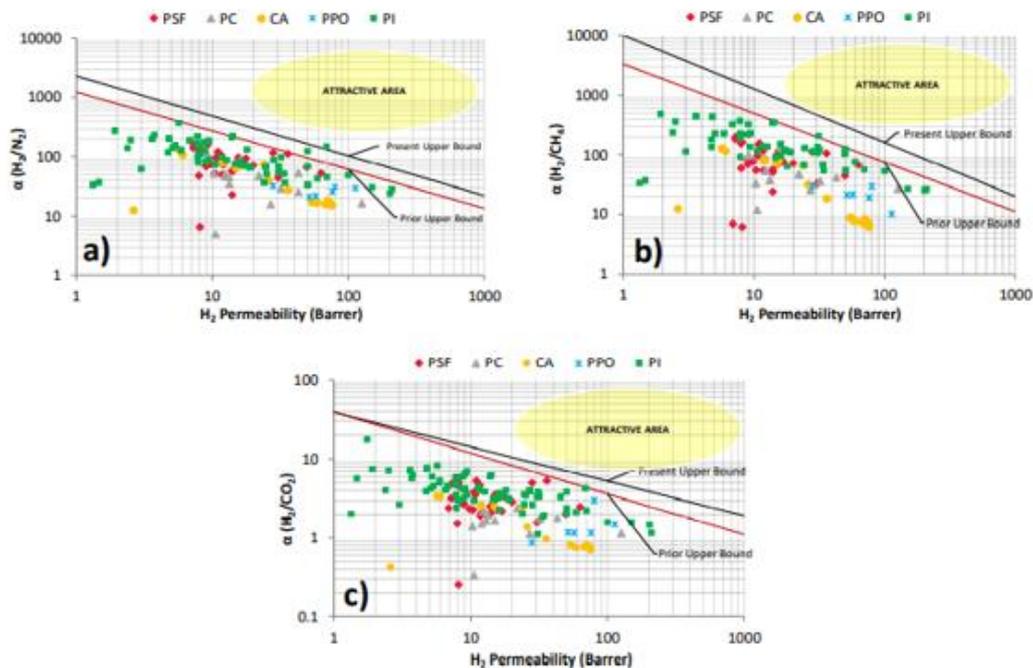


Figura 9. Comparación de la selectividad y permeabilidad de diferentes polímeros comerciales(a: Separación H₂/N₂, b: Separación H₂/CH₄, c: Separación H₂/CO₂) (Fernández-Castro et al., 2021)

Analizando la figura 9, las poliimididas(PI) son el grupo más numeroso con diferencia para el enriquecimiento de hidrógeno. En cuanto a los DPMs selectivos al hidrógeno, las permeabilidades de H₂ y CO₂ fluctuaron entre 2,4 a 125 y 0,6 a 84,6 Barrer, respectivamente, lo que resulta en selectividades teóricas de H₂/CO₂ de 1,5 a 5,9. (Fernández-Castro et al., 2021)

Por tanto los gráficos de tipo Robeson son una herramienta útil de selección de nuevos materiales, nuevas características para evaluar el rendimiento real de las mezclas de gases a través de polímeros vítreos convencionales (Galizia et al., 2017)

Además, la permeabilidad y la selectividad de una membrana varían en función de las diferentes condiciones de funcionamiento (temperatura, presión, composición de los gases, etc.)

Otro factor a tener en cuenta es comportamiento de transporte de un componente a través de la membrana se ve afectado por la presencia de otros penetrantes, lo que da lugar a desviaciones de los datos de permeación de los gases puros. Además el comportamiento no ideal del gas de la mezcla que contiene CO₂ y el fenómeno de polarización de la concentración también causan la desviación de los datos de permeabilidad de los gases puros .(Galizia et al., 2017)

Por lo tanto, el uso de permeación de un solo gas para estimar el rendimiento de las mezclas de gases puede llevar a resultados confusos ,y por esa razón, el comportamiento de las membranas durante las mediciones de gases mezclados debe ser analizar a fondo.(Dhingra, 1997)

1.5 Antecedentes

Este Trabajo Fin de grado se enmarca en la línea de investigación enfocada al desarrollo de membranas para la purificación de hidrógeno dentro del grupo Procesos Avanzados de Separación de la Universidad de Cantabria. Éste se centra en el estudio de la viabilidad de la recuperación de hidrógeno de corrientes residuales industriales aplicando la tecnología de membranas para su uso como combustible. El presente TFG surge como continuación de los resultados previamente alcanzados en la tesis doctoral de María Yáñez (2019) empleando membranas comerciales y el TFG de Laia Ruiz (2020) con la implementación de un modelo matemático que permite el diseño de un proceso de separación como tecnologías de membrana a escala industrial.

1.6 Objetivos

El principal objetivo de este Trabajo Fin de Grado consiste en la evaluación de membranas poliméricas de Matrimid para la recuperación de hidrogeno de corrientes gaseosas residuales de origen industriales.

Para ello, se van a perseguir los siguientes objetivos individuales:

- ❖ Puesta a punto de un sistema de permeación de gases capaz de medir permeabilidad de hidrógeno y selectividad frente a los diferentes gases a analizar procedentes de las corrientes residuales industriales a analizar.
- ❖ Síntesis de membranas selectivas al hidrógeno a partir del polímero Matrimid.
- ❖ Evaluación de la separación, a través del flujo, permeabilidad y selectividad para gases puros, mezclas binarias y mezclas multicomponente correspondientes a las composiciones de las corrientes industriales.
- ❖ Estudio de las condiciones de operación, Temperatura, presión de transmembra, y caudal del gas de arrastre.

2. Metodología Empleada

2.1 Materiales

El polímero comercial Matrimid 5218

(Poliamida de 3,3',4,4'-benzofenona tetracarboxílico dianhídrido y diamino-fenilidano) fue amablemente proporcionado por Huntsman Advanced Polymers en forma de polvo. Las poliimidas (PI) de las dos últimas décadas son uno de los materiales más utilizados para las separaciones de CO₂. La amplia utilidad es debida a sus excelentes propiedades como destacan la estabilidad térmica y química junto con la facilidad de formación de membranas. (Fernández-Castro et al., 2021) En concreto, Matrimid 5218 es uno de los polímeros más utilizados.

Matrimid es un termoplástico disponible comercialmente, que se obtiene por policondensación de dianhídrido tetracarboxílico de 3,3',4,4'-benzofenona (BTDA) y una mezcla de dos monómeros ciclo alifáticos como 5,6-amino-1-(4'-aminofenil)-1,3,3-trimetilindano, que produce 3,3'-4,4'-benzofenona tetracarboxílico-dianhídrido diamino-fenilidano (David, 2012)

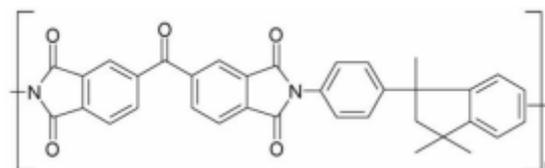


Figura 10. Estructura química de Matrimid 5218 (Fernández-Castro et al., 2021)

Este polímero conduce a la obtención de películas duraderas y resistentes con excelente adherencia, resistencia química, buena estabilidad térmica (T_g alrededor de 305-315 °, alta solubilidad en varios solventes. y buena procesabilidad.

Sin embargo, este polímero comercial presenta otra desventaja, el conocido "fenómeno de plastificación", que es el hinchamiento del polímero causado por gases condensables (p. Ej., CO₂, propileno, etc.), provocando una reducción de la interacción entre segmentos de cadenas poliméricas, lo que en consecuencia aumenta la movilidad segmentaria y el volumen libre. (David, 2012)

Se obtiene una alta permeabilidad a los gases, pero se esperan pérdidas de selectividad. Por lo general, la presión de plastificación de las membranas Matrimid limpias se puede reconocer entre 10 y 12 bar.

Como disolvente se utilizó Diclorometano (CH_2Cl_2) tal como se recibió para la preparación del polímero.

Este compuesto es un líquido incoloro, volátil, ligeramente soluble en agua y con un olor característico, que en contacto con superficies calientes o con llamas, se descompone formando humos tóxicos y corrosivos.

Reacciona violentamente con metales como el aluminio, magnesio, sodio, potasio y litio, bases y oxidantes fuertes, atacando a algunas formas de plástico, caucho y recubrimientos

Los gases empleados son H_2 , CO_2 , N_2 , CO , CH_4 Y He , los cuales se compraron a Air Liquide (España) con una pureza de al menos 99,95%.

2.2 Síntesis de membranas

En primer lugar, se prepararon membranas poliméricas planas densas, variando las condiciones de operación hasta conseguir una membrana con las características adecuadas en relación con permeabilidad del hidrogeno y la selectividad requerida frente a los gases que componen la corriente que se quiere estudiar (CO_2 , N_2 , CH_4 Y CO) Se ha estudiado la influencia de las siguientes condiciones (contenido de Matrimid, tiempo de agitación, filtrado, secado de la membrana).

El procedimiento empleado para la síntesis de membrana a estudiar es el siguiente:

1. En primer lugar, se procede a secar el polímero Matrimid en un horno a vacío durante 5 h a una temperatura de $120\text{ }^\circ\text{C}$ y un vacío de 200 mbar.
2. Se pesan 0.8 gramos de Matrimid en un vial.
3. Se disuelve con 5ml de Diclorometano utilizando una pipeta micrométrica
4. Se deja agitando mínimo 24 horas

El conformado de la membrana se lleva a cabo mediante la técnica de Solvent Casting. Se vierte el contenido del vial en una placa Petri y se extiende con cuidado tratando de taparla con la mayor rapidez posible para así evitar la evaporación del disolvente.

Finalmente se deja aproximadamente 3 horas y la membrana ya se puede despegar de la placa.

Una vez que tenemos la membrana sintetizada se seca en un horno a vacío a una temperatura de 120°C y 200 mbar durante 24 horas).

El aspecto de estas es el que se puede observar en la siguiente figura:

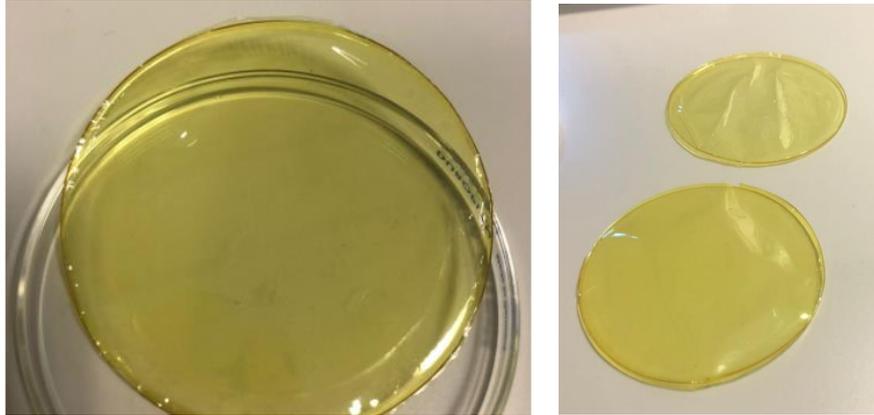


Figura 11. Membrana de Matrimid

✚ Para conocer el espesor exacto de las mismas se utiliza un micrómetro digital:



Figura 12. Micrómetro digital(David, 2012)

2.3 Instalación experimental

A continuación, en la siguiente figura se muestra un esquema del sistema experimental utilizado para llevar a cabo los experimentos de permeación (Yáñez et al., 2020):

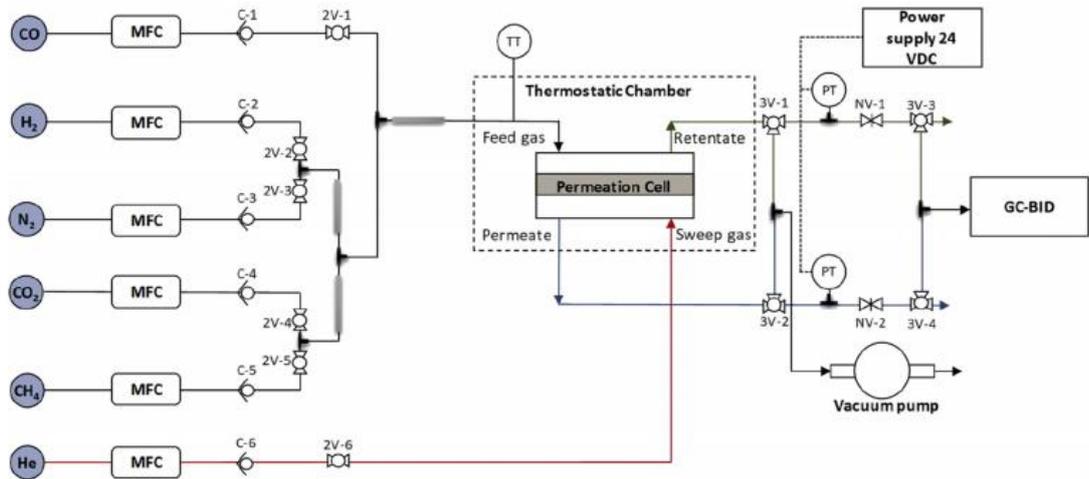


Figura 13. Sistema experimental (Yáñez, 2019)

En los experimentos llevados a cabo, los gases empleados se encuentran almacenados en sus respectivas botellas o provienen de las líneas de gases generales del Departamento. Mediante una serie de caudalímetros másicos colocados en el sistema es posible regular la cantidad de cada gas que entra en el sistema, y así poder realizar las diferentes mezclas gaseosas que se quieren estudiar de los tres procesos industriales. Por otro lado, se ha seleccionado que el caudal del gas de arrastre Helio (He) sea 60 ml/min ya que se ha comprobado que utilizando este caudal se asegura que pueda permear la máxima cantidad de gas a través de la membrana.

En el sistema anterior de la figura 13, se puede observar que la generación de la mezcla a estudiar se realiza de forma previa a la entrada de la celda de permeación. Esta mezcla de gases puede llevarse a un cromatógrafo de gases (GC) para así comprobar que la composición de alimentación al sistema es la deseada.

La celda de permeación se encuentra en un horno o estufa con control de la temperatura lo que permite modificar la temperatura y realizar experimentos de forma isoterma.

En la figura 13 también se puede observar la presencia de válvulas micrométricas lo que permite modificar otra variable de operación como es la presión y así observar cómo es

su influencia en la separación de los gases o en los flujos obtenidos. Una vez los gases lleguen a la membrana, se produce la permeación selectiva a través de ella, es decir desde la cámara superior de la celda hasta la cámara inferior de la misma.

Para finalizar, la corriente de salida de la celda (permeado) se analiza mediante un cromatógrafo de gases (GC) para así conocer cuál es la composición de la corriente. Los distintos equipos utilizados en el diagrama experimental de la Figura 13, así como una descripción de cada uno de ellos se muestra en las siguientes figuras:

BOTELLAS DE GASES

Las botellas de gases permiten introducir al sistema corrientes gaseosas de los componentes a separar una vez se hayan mezclado.

- Dos botellas de gases (CH_4/CO) permiten introducir el caudal necesario, para así simular posteriormente la mezcla de la corriente residual que se quiere valorizar.
- Los gases ($\text{N}_2/\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{He}$) se encuentran en una línea general de gases. Suministradas por la empresa Air liquide

CAUDALÍMETROS MÁSICOS

Estos dispositivos permiten introducir las cantidades de gas deseadas, por lo que se puede determinar tanto la composición y caudal de cada gas introducido en el sistema. En el diagrama experimental de la figura 14, puede observarse que hay un caudalímetro másico por cada gas de entrada al sistema.

- ✚ La composición y el flujo de los diferentes gases pueden ajustarse mediante el caudalímetro suministrado por BRONKHORST.



Figura 14. Caudalímetros másicos BRONKHORST

CELDA DE PERMEACIÓN

La celda de permeación está fabricada en acero inoxidable, sellada con una junta de caucho, de 90 mm de diámetro exterior con un área de permeación de 53 cm². La membrana se coloca entre la cámara superior e inferior que forma la celda y se coloca la junta tórica sobre la membrana y se lleva a cabo el cierre hermético de la celda para así evitar que se pueden producir fugas de los gases. Se puede observar en la siguiente figura como la celda posee dos conexiones superiores y dos conexiones inferiores. En la cámara superior se introduce una corriente de alimentación y sale la corriente rechazada por la membrana (retenido).

Por otro lado, en la cámara inferior se introduce la corriente del gas de arrastre por una de las conexiones y por la otra conexión se obtiene el permeado.

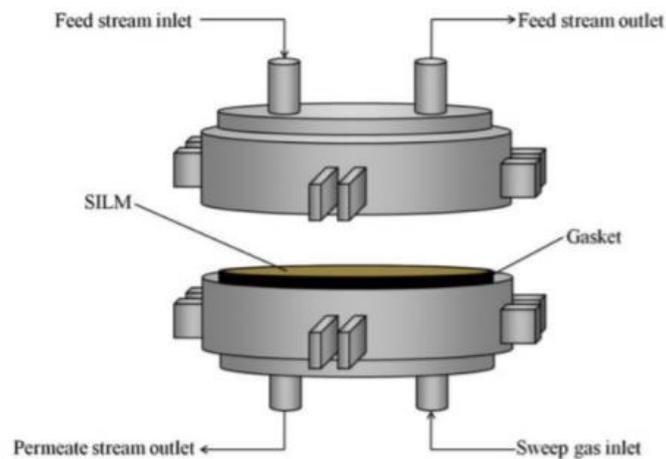


Figura 15. Celda de permeación de gases

HORNO CON CONTROL DE TEMPERATURA

Este equipo se ha empleado para controlar la temperatura en los experimentos llevados a cabo. El horno utilizado es de la marca MEMMERT.



Figura 16. Horno con control de temperatura

TRANSDUCTORES DE PRESIÓN

La finalidad de los transductores de presión es convertir la presión en una señal eléctrica. En nuestro diagrama experimental se utiliza un transductor de presión en la cámara superior para conocer la presión. Este transductor de presión de diafragma es de la marca APLISENS, modelo PCE-28 con rango de presión de 0 a 6 bares. Por otro lado, también se ha utilizado un transductor de presión de diafragma del mismo modelo para medir la presión en la cámara de permeado

VÁLVULAS

Los distintos tipos de válvulas se encuentran instaladas en distintos puntos en el sistema experimental. Las válvulas permiten que los gases sigan una determinada trayectoria a lo largo del sistema.

VÁLVULAS MICROMÉTRICAS

Este tipo de válvulas permiten aumentar o disminuir la presión tanto en la cámara superior de la celda (alimentación) como en la cámara inferior de la celda (permeado). Este cambio en esta variable de operación va a permitir observar cuál es su influencia en el permeado de los gases a través de la membrana. Estas válvulas micrométricas han sido suministradas por la casa HOKE.



Figura 17. Válvulas micrométrica

CROMATÓGRAFO DE GASES

La función del cromatógrafo de gases es analizar la composición de las mezclas procedentes de corrientes residuales y determinar así el rendimiento del sistema de separación.

El cromatógrafo utilizado es un (Tracera GC-2010) equipado con una descarga de ionización de barrera(BID) detector de nivel de cantidad de ppb. El GC incorpora dos columnas, 1) tamiz molecular columna capilar (SH / Rt® / Msieve 5A) para separación de H₂, N₂, CO y CH₄) y 2) columna capilar de sílice fundida (Carboxen® 1010 Plot) para separación de CO₂. Se utiliza Helio como gas de arrastre.(Yáñez, 2019)



Figura 18. Cromatógrafo de gases

En el anexo 1, se puede encontrar información adicional sobre el cromatógrafo, en relación con el método empleado, tiempos de retención y las condiciones experimentales que han sido utilizadas.

2.4 Procedimiento experimental y condiciones de operación

Se realizaron experimentos de permeación con gases puro con el fin de obtener y comparar los resultados de permeación con los datos de la literatura y de esta manera asegurar la fiabilidad del sistema de permeación.

Se realizaron experimentos a tres temperaturas diferentes 30°C ,50°C y 80 °C, para cada uno de los gases puros H₂,CO₂,N₂,CH₄ y CO , manteniendo un incremento de presión transmembranal constante de ΔP=2bar

Para estos experimentos, se utilizó una membrana sintetizada con Matrimid siguiendo los pasos que se comentaron anteriormente para su síntesis, siendo el espesor de esta 90 ± 2 μm.

Posteriormente se realizaron experimentos con mezclas binarias de H₂ con todos los gases, así como de CO₂/CH₄, siendo la composición de cada uno de los gases la misma (50%-50%v/v)

Finalmente, se llevó a cabo el análisis de las distintas corrientes de gases residuales de mezclas multicomponente que se quieren valorizar COG, MPG y APG tanto en la corriente de permeado como de retenido.

El caudal de las mezclas multicomponente que se alimenta a la celda de permeación es de 75 ml/min con las composiciones que se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Composición de las corrientes residuales de mezcla multicomponente a analizar

Fracción molar de entrada (%v/v)							
Industria	Flujo de residuos	ID	H ₂	N ₂	CO ₂	CO	CH ₄
Industria del amoniacó	NH ₃ gas de purga	APG	58.6	25.7	-	-	15.7
Fabricación de acero	Gas de coque	COG	60.2	4.7	2.1	6.8	26.2
Producción del metanol	CH ₃ OH gas de purga	MPG	63.1	11.3	11.1	3.4	11.2

En todos los casos se utilizó el He como gas de arrastre con un caudal de He=60ml/min.

3.Resultados y discusión

3.1 Permeabilidades para gases puros

En primer lugar, se realizaron experimentos de permeabilidad de cada uno de los gases por separado para obtener y comparar con los datos de la literatura y también para tener un punto de referencia para los experimentos con gases multicomponentes.

Se han realizado dichos experimentos a 3 temperaturas diferentes, para posteriormente poder analizar su influencia.

La tabla 8 muestra los datos de permeabilidad de los gases puros para tres temperaturas distintas (30°C, 50°C y 80 °C).

Tabla 8. Permeabilidad para gases puros

Permeabilidad (Barrer)	T=30°C	T=50°C	T=80°C
H ₂	21.02	29.89	47.42
CO ₂	10.15	16.53	-
N ₂	0.32	0.48	0.79
CH ₄	0.16	0.7	1.72
CO	0.33	0.92	1.53

Las mediciones de gases puros se realizaron a una presión transmembrana de $\Delta P=2$ bar hasta alcanzar valores constantes de flujo y composición del permeado.

Basándose en los valores de permeabilidad determinados, se observó que las membranas permitían la permeabilidad de los gases en el siguiente orden $H_2 \gg CO_2 > N_2 \approx CO \approx CH_4$, donde este fenómeno representa la característica selectiva de hidrógeno de las membranas.

También se observó que la permeabilidad al H₂ fue siempre mayor que la del CO₂ para todas las membranas, y se correlaciona con el diámetro cinético de los gases, siendo el H₂ el más pequeño (2,89 Å) en comparación con el CO₂, cuyo tamaño es mayor (3,3 Å), y luego le siguen el N₂ (3,64 Å), el CO (3,76 Å) y CH₄ (3,8 Å).

Los diámetros cinéticos no sólo están relacionados con el tamaño molecular del gas, sino también con su estructura molecular.

El H₂ es un gas pequeño y no condensable, por lo que puede permear a través de las membranas, a diferencia de los otros gases puros.

Los resultados obtenidos son muy similares a los reportados en la bibliografía, Anexo 2(Fernández-Castro et al., 2021) por lo que se ha comprobado que el sistema de permeación de gases empleado así como el procedimiento experimental son adecuados.

3.1.1 Influencia de la temperatura en gases puros

La dependencia de la temperatura en los valores de permeabilidad para H₂, CO₂, N₂, CH₄ y CO se determinó experimentalmente y se representa en la figura 19.

Se puede observar como a medida que aumenta la temperatura, también aumenta la permeabilidad, ocurriendo esto para todos los gases analizados.

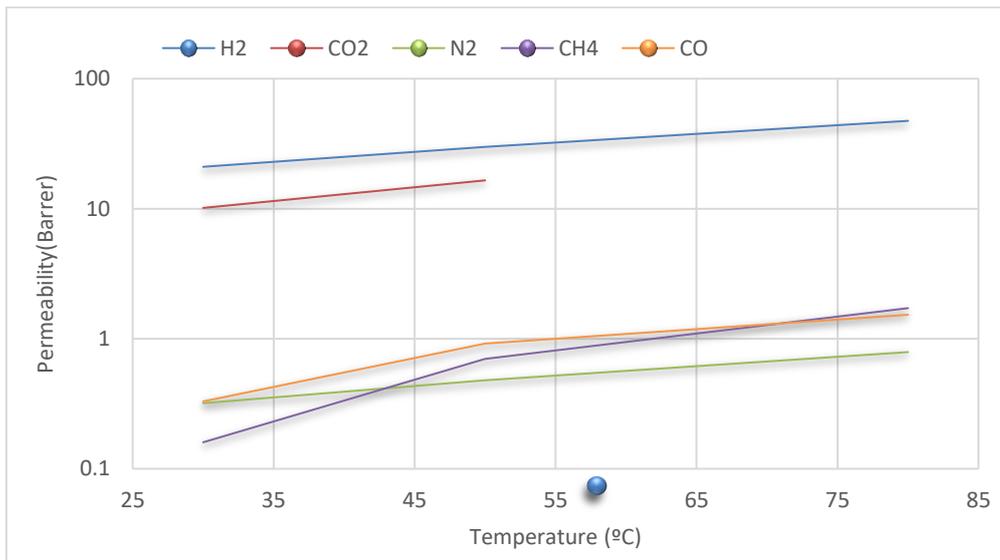


Figura 19. Influencia de la Temperatura de gases puros

Al aumentar la temperatura, las cuatro permeabilidades de los gases aumentaron. Esta dependencia de la permeabilidad para cada gas en función de la temperatura puede expresarse a través de una expresión tipo Arrhenius:

$$P = P_0 * e^{\frac{-Ea}{R*T}} \quad (9)$$

La Figura 20 representa esta dependencia una vez linealizada la expresión, mostrando líneas rectas con altos coeficientes de correlación ($R^2 > 0,90$) en todos los casos, y pudiéndose obtener los valores de la energía de activación (E_a) de la pendiente de las mismas.

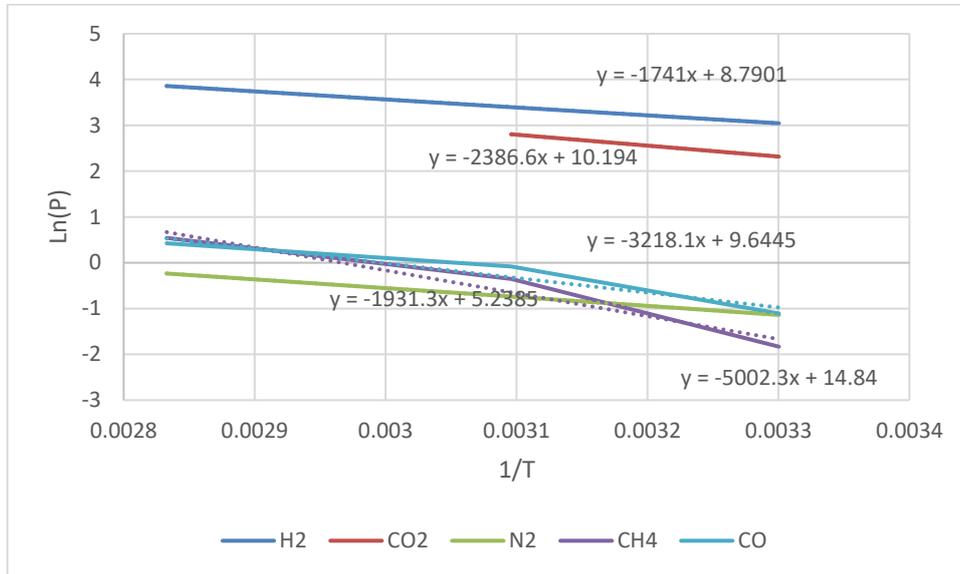


Figura 20. Dependencia de Arrhenius con la temperatura para los diferentes gases a analizar

Donde $R = 8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}^{-1}$ es la constante general de los gases y T es la temperatura en (Kelvin). El valor E_a muy bajo del H_2 , CO_2 y N_2 en comparación con los del CH_4 y CO , lo cual podría atribuirse principalmente al menor consumo de calor para la difusión del CO_2 , disminuyendo la de energía asociada al fenómeno de permeación.

Tabla 9. Energías de activación de los gases puros

Gases Puros	E_a (J/mol)
H_2	14474.67
CO_2	19842.19
N_2	16056.83
CH_4	41589.12
CO	26755.28

3.1.2 Efecto del caudal de gas de barrido

La figura 21 muestra que para conseguir una permeabilidad alta del H₂ (21.02 Barrer) es necesario aplicar un caudal de gas de barrido de 60 ml/min en el lado del permeado.

A caudales de Helio más bajos, el hidrógeno se acumula en el lado del permeado, lo que provoca una disminución de la fuerza impulsora de concentración efectiva a través de la membrana.

Además, se ha comprobado que aumentar el caudal del gas de arrastre más de 60 ml/min no supone mejoras notables en los valores de permeabilidad obtenidos, por lo que se decide trabajar con dicho caudal.

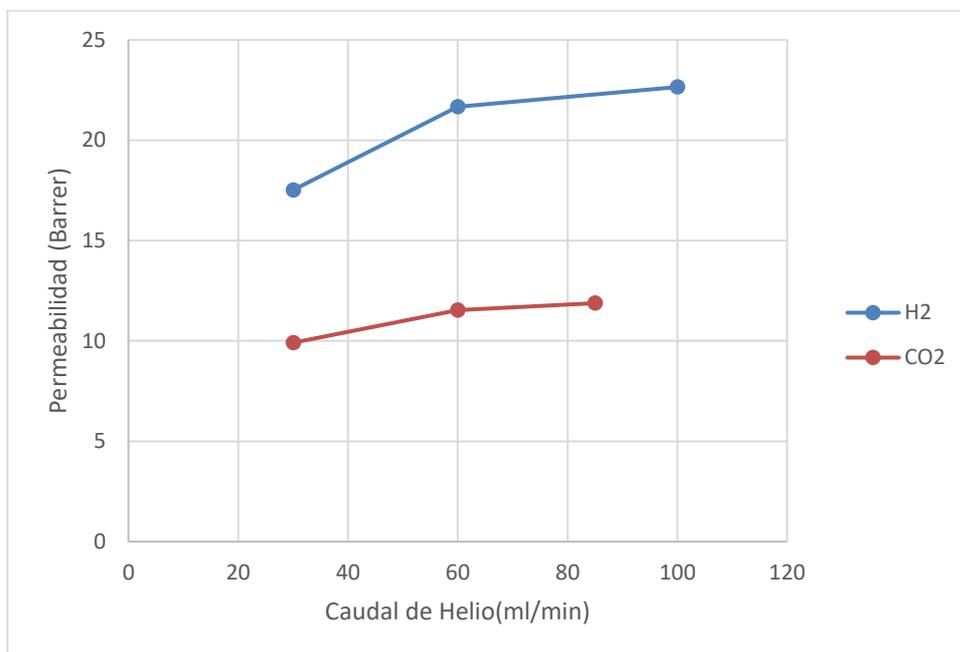


Figura 21. Efecto del caudal del gas de barrido

En la siguiente figura se puede observar como para el H₂, y CO₂ se obtienen mayores valores de permeabilidad cuanto mayor es el caudal del gas de arrastre.

3.2 Permeabilidad de mezclas binarias

Se han realizado mezclas binarias 50 % v/v para analizar la influencia en la permeabilidad de los diferentes gases.

Mezclas de H₂ / CO₂

Para la mezcla H₂ /CO₂ se ha comprobado que presentan unos valores de permeabilidad bastante próximos entre si lo que dificulta su separación. Viéndose reflejado en la baja selectividad que presentan.

Tabla 10. Análisis de la permeabilidad y la selectividad de la mezcla H₂-CO₂ a diferentes temperaturas

	T=30°C			T=50°C			T=80°C		
P(Barrer)	P(H ₂)	P(CO ₂)	α_{H_2/CO_2}	P(H ₂)	P(CO ₂)	α_{H_2/CO_2}	P(H ₂)	P(CO ₂)	α_{H_2/CO_2}
H ₂ /CO ₂	21.21	10.26	2.07	26.31	17.18	1.53	42.46	22.35	1.89

Mezclas de H₂ / N₂

Para la mezcla H₂ /N₂ se ha comprobado que tienen valores de permeabilidad muy diferentes, lo que es muy conveniente para la purificación del H₂ a partir de mezclas que incluyan este gas, ya que presentan una alta selectividad, la cual se ve reducida de forma considerable cuando se produce un aumento de temperatura.

Tabla 11. Análisis de la permeabilidad y la selectividad de la mezcla H₂-N₂ a diferentes temperaturas

	T=30°C			T=50°C			T=80°C		
P (Barrer)	P(H ₂)	P(N ₂)	α_{H_2/N_2}	P(H ₂)	P(N ₂)	α_{H_2/N_2}	P(H ₂)	P(N ₂)	α_{H_2/N_2}
H ₂ /N ₂	21.6	0.31	69.68	30.87	0.6	51.45	45.02	1.14	39.49

Mezclas de H₂ / CH₄

Para la mezcla H₂ /CH₄ ocurre parecido a la mezcla H₂/N₂, obteniendo unos valores de selectividad más elevados que la mezcla anterior, pero a su vez la disminución de la selectividad con la temperatura es mucho más elevada. Esto puede ser debido al diámetro cinético ya que existe una fuerte relación con la permeabilidad.

Tabla 12. Análisis de la permeabilidad y la selectividad de la mezcla H₂-CH₄ a diferentes temperaturas

	T=30°C			T=50°C			T=80°C		
P(Barrer)	P(H ₂)	P(CH ₄)	α_{H_2/CH_4}	P(H ₂)	P(CH ₄)	α_{H_2/CH_4}	P(H ₂)	P(CH ₄)	α_{H_2/CH_4}
H ₂ /CH ₄	21.25	0.16	132.81	29.37	0.96	30.59	46.28	1.53	30.24

Mezclas de H₂ / CO

Para la mezcla H₂ /CO se ha observado que presentan permeabilidades muy diferentes, por lo que la selectividad del H₂ frente al CO es elevada y al igual que en los casos anterior, un aumento de la temperatura produce una disminución de la misma, aunque en este caso la disminución no es tan elevada.

Tabla 13. Análisis de la permeabilidad y la selectividad de la mezcla H₂-CO a diferentes temperaturas

	T=30°C			T=50°C			T=80°C		
P(Barrer)	P(H ₂)	P(CO)	$\alpha_{H_2/CO}$	P(H ₂)	P(CO)	$\alpha_{H_2/CO}$	P(H ₂)	P(CO)	$\alpha_{H_2/CO}$
H ₂ /CO	20	0.61	32.79	27.36	1.08	25.33	41.62	1.76	23.65

Mezclas de CO₂/CH₄

Para la mezcla de interés industrial CO₂/CH₄ se observa que los valores de permeabilidad del dióxido de carbono frente al metano son bastante más elevados.

Tabla 14. Análisis de la permeabilidad y la selectividad de la mezcla CO₂-CH₄ a diferentes temperaturas

	T=30°C			T=50°C			T=80°C		
P(Barrer)	P(CH ₄)	P(CO ₂)	α_{CO_2/CH_4}	P(CH ₄)	P(CO ₂)	α_{CO_2/CH_4}	P(CH ₄)	P(CO ₂)	α_{CO_2/CH_4}
CO ₂ /CH ₄	0.16	13.19	82.44	0.79	19.6	24.81	1.74	22.91	13.17

Un comportamiento común para todas las mezclas es que al aumentar la temperatura se produce un aumento de la permeabilidad y una disminución de la selectividad. Por otra parte, también se ha podido comprobar que los valores obtenidos de permeabilidad para las mezclas binarias son muy próximos a los obtenidos para los gases puros (Tabla 8), por lo que no se observan efectos competitivos bajo estas condiciones.

3.2.1 Análisis de la selectividad

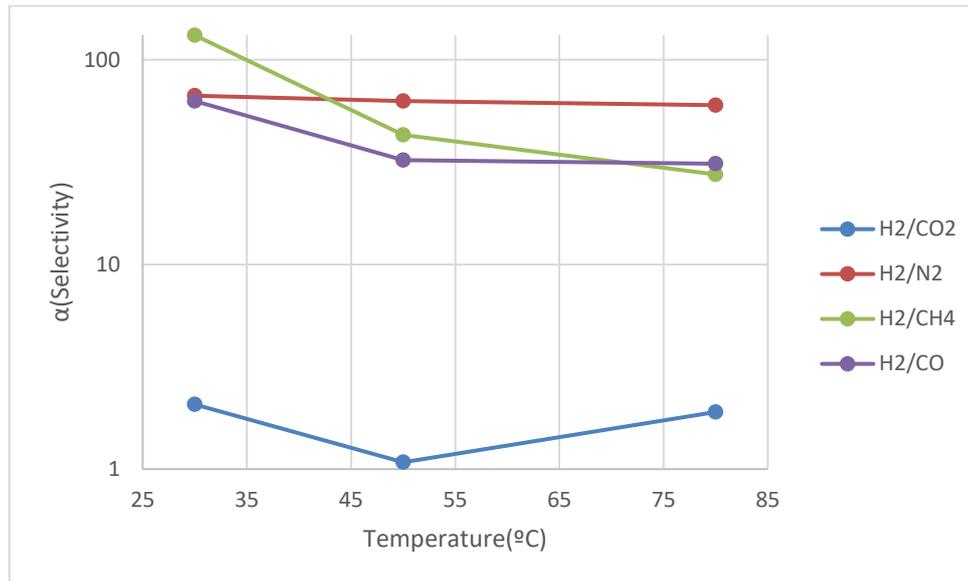


Figura 22. Análisis de la selectividad para mezclas binarias

Analizando la figura 22 se puede observar que al aumentar la temperatura se produce una disminución notable de la selectividad, debido al aumento de la permeabilidad de todos los gases.

Así mismo, puede verse de forma clara que la separación de H₂ de CO₂ es la que representa los menores rendimientos y selectividades, y requerirá mejorarse para poder llevarla a cabo a escala industrial empleando la tecnología de membranas. Por otra parte, los valores de selectividad del hidrogeno frente al nitrógeno, metano y monóxido de carbono presenta valores elevados.

3.3 Permeabilidad de corrientes de gases residuales con mezclas multicomponentes

Analizando la permeabilidad de las corrientes gaseosas industriales de mezclas multicomponente estudiadas para la purificación de hidrógeno cuyas composiciones se presentaron en las tablas 2-4, se puede observar el mismo efecto que se comentó anteriormente para los gases puros. Un aumento de la temperatura de operación supone un incremento en la permeabilidad de todos los gases que se encuentran en la corriente.

Cabe destacar que se ha realizado cada experimento al menos por duplicado, determinando un error inferior al 2% en los valores de permeabilidad.

- COKE OVEN GAS (Producción de coque)

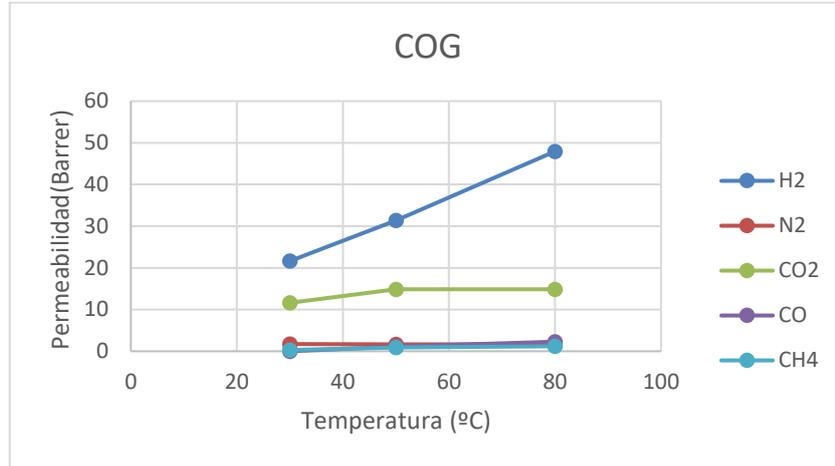


Figura 23. Permeabilidades obtenidas para la mezcla COG a distintas temperaturas

La mezcla inicial de COG proveniente de la producción de coque tiene una composición en la alimentación de 60.2% de H₂, 4.7% de N₂, 2.1% de CO₂, 6.8% de CO y 26.2% de CH₄, consiguiéndose a través del sistema de membranas en este TFG una pureza de hidrógeno de 96.39% a una temperatura de 30°C, 96.41% a una T=50°C y 96.6% a una T=80°C.

Es importante destacar que la pureza depende del área de la celda de permeación a emplear, así como de la presión de transmembra utilizada.

- METHANOL PURGE GAS (Producción de metanol)

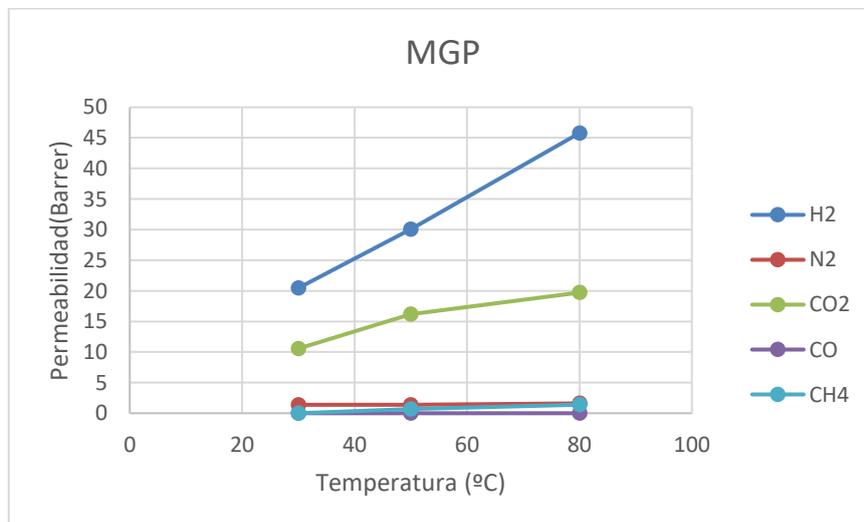


Figura 24. Permeabilidades obtenidas para la mezcla MPG a distintas temperaturas

La mezcla MPG proveniente de la industria del metanol tiene una composición en la alimentación de 63.1% de H₂, 11.3% de N₂, 11.1% de CO₂, 3.4 % de CO y 11.2% de CH₄, obteniéndose una pureza de hidrógeno de 90.34% a una temperatura de 30°C, 90.66% a una T=50°C y 91.81% a una T=80°C para la mezcla multicomponente MPG.

- AMMONIA PURGE GAS (Industria del amoniaco)

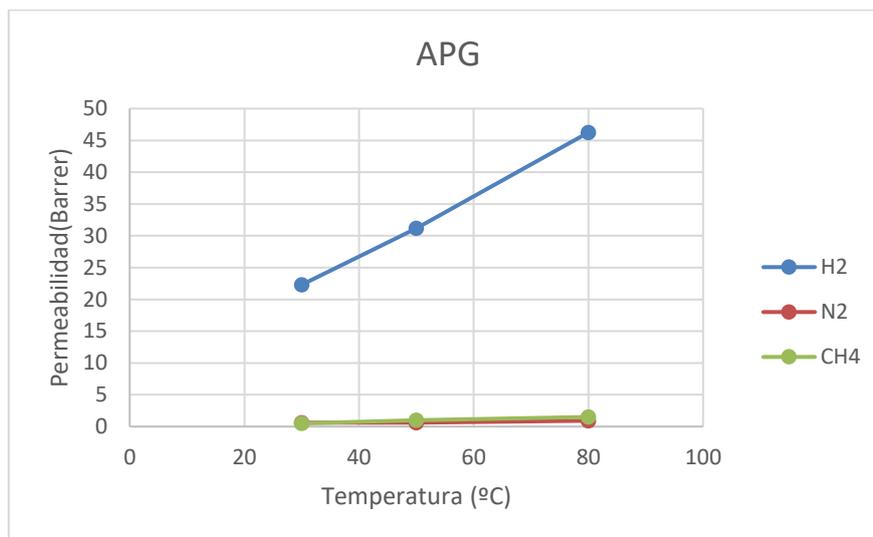


Figura 25. Permeabilidades obtenidas para la mezcla APG a distintas temperaturas

La mezcla APG proveniente de la industria del amoniaco tiene una composición en la alimentación de 58.6% de H₂, 25.7% de N₂ y 15.7 % de CH₄, obteniéndose una pureza de hidrógeno de 98.23% a una temperatura de 30°C, 98.31% a una T=50°C y 98.29% a una T=80°C, para la mezcla multicomponente APG.

A continuación, se observan una tabla resumen de los resultados de pureza obtenidos para las tres corrientes residuales analizadas a diferentes temperaturas.

Tabla 15. Pureza del H₂ para las mezclas multicomponentes analizadas a diferentes temperaturas

Pureza de H ₂ (%)	T=30°C	T=50°C	T=80°C
COG	96.39	96.41	96.6
MPG	90.66	90.34	91.81
APG	98.23	98.31	98.29

4.4 Comparación de la selectividad de gases puros, mezclas binarias y mezclas de corrientes residuales

Se puede observar que los valores de selectividad obtenidos trabajando con gases puros y con mezclas son muy similares en todos los casos estudiados, para los gases que

permean mayoritariamente como son el H₂ y CO₂. En el caso de los gases con menores permeabilidades y que se encuentran en menor proporción en la corriente de alimentación (N₂/CH₄/CO), en algunas ocasiones se obtuvieron ligeras desviaciones debido a que los valores obtenidos en la corriente de permeado se encontraban por debajo del límite de detección del cromatógrafo de gases.

Tabla 16. Comparación de la selectividad del hidrógeno frente a los diferentes gases a analizar a una T=30°C

Selectividad (α)	H ₂ /CO ₂				
	GASES PUROS	MEZCLAS BINARIAS	COG	MPG	APG
T=30°C	2.07	2.07	1.86	1.94	-
T=50°C	1.81	1.53	2.11	1.86	-
T=80°C	-	1.9	3.22	2.32	-

5. Conclusiones

En primer lugar, se ha llevado a cabo la puesta a punto del sistema experimental de permeación de gases capaz de generar las corrientes de alimentación de las mezclas multicomponentes a analizar, además de ser capaz de examinar la composición de las corrientes de permeado y retenido. Dicho sistema también permite la modificación de diferentes variables de operación como son la presión transmembrana, la temperatura y el caudal del gas de arrastre.

A continuación, se han realizado estudios sobre la permeabilidad de gases puros, mezclas binarias y de mezclas multicomponentes de H₂, N₂, CH₄, CO y CO₂ en diferentes condiciones de funcionamiento a través de membranas poliméricas densas (Matrimid). Así mismo, se ha estudiado la influencia de la temperatura, el caudal del gas de arrastre y la composición del gas de alimentación en la permeabilidad del gas.

Las principales conclusiones de este estudio son las siguientes:

Las membranas sintetizadas en este trabajo presentan elevadas permeabilidades y selectividades hacia el hidrógeno, por lo que son adecuadas para llevar a cabo su separación de mezclas multicomponente.

Para los gases puros, los coeficientes de permeabilidad a una temperatura de 30 °C disminuyeron en el siguiente orden de valores medios (Barrer): PH₂ = 21.02 > PCO₂ =

$10.15 > P_{CO} = 0.33 > P_{N_2} = 0.32 > P_{CH_4} = 0.16$, que es también el orden de aumento de los diámetros cinéticos de las moléculas de gas.

A medida que aumenta la temperatura, aumentan las permeabilidades de los gases puros, ocurriendo el mismo efecto en los experimentos realizados para mezclas binarias y para mezclas multicomponentes.

También se ha estudiado el efecto del caudal del gas de barrido observándose que aumento del mismo supone un aumento notable de la permeabilidad del hidrógeno, seleccionando 60ml/min como el valor con el que obtener los resultados más satisfactorios.

En relación con la selectividad se observó que un aumento de la temperatura supone una disminución de la selectividad, así como los valores de la selectividad del hidrógeno frente a los gases (N_2, CH_4 Y CO), es bastante elevada, sin embargo, la selectividad frente al CO_2 es mucho más inferior debido a que la permeabilidad de este es próxima a la del hidrógeno. El mismo comportamiento con la selectividad se ha observado para las mezclas binarias y las mezclas multicomponente

Igualmente, también se ha podido comprobar que los valores de permeabilidad de los gases puros son próximos a los obtenidos cuando se realizan en diferentes mezclas, en algunos casos se han observado ligeras diferencias, debido a que la permeación de este a través de la membrana es tan baja que el cromatógrafo no es capaz de detectar con precisión quedándose en el límite de detección del mismo, esto ocurre con gases como (N_2, CH_4 Y CO).

En relación con la pureza de hidrógeno obtenida al analizar las mezclas multicomponentes provenientes de diferentes corrientes residuales se ha podido comprobar que con este sistema de permeación todas consiguen una pureza de H_2 superior al 90%, siendo de un 98% para la mezcla APG, de un 96% para la mezcla COG y de un 90 % para la mezcla MPG.

Finalmente , se han comparado los resultados obtenidos con los resultados existentes en la bibliografía hasta el momento siendo muy semejantes , por lo que el sistema de permeación y la membrana seleccionada resultan ser adecuadas para la purificación de hidrógeno proveniente de las diferentes corrientes residuales de mezcla multicomponente a analizar.

6.Nomenclatura

AD: Adsorción

APG: Corriente de purga de las plantas de producción de amoniaco

CA: Acetato de celulosa(Polímero)

COG: Corriente de purga de acerías y plantas de producción de coque

DPM: Membranas poliméricas densas

GC: Cromatógrafo de gases

MSA: Membrane society of Australasia

MPG: Corriente de purga de las plantas de producción de metanol

PSA: Adsorción por oscilación de presión

PC: Policarbonatos(Polímero)

PI: Poliimida(Polímero)

PSF: Polisulfononas (Polímero)

PPO: Polifenilóxido(Polímero)

SMR: Reformado con vapor de metano

PARAMETROS

T_g : Temperatura de transición vítrea ($^{\circ}\text{C}$)

q : Concentración molar en la fase adsorbida (mol kg^{-1})

Δp : Gradiente de presión a través de la membrana (cmHg)

A : Área de la membrana(cm^2)

D : Coeficiente de difusión en la membrana ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

J : Flujo a través de la membrana($\text{kgm}^{-2} \text{h}^{-1}$)

P : Coeficiente de permeabilidad del gas(Barrer)

Q : Caudal del gas($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)

S : Coeficiente de solubilidad de la membrana($\text{cm}^3 \text{(STP)} \text{cm}^{-3} \text{bar}^{-1}$)

p : Presión parcial del gas(bar)

y : Fracción molar en fase gaseosa(-)

δ : Espesor de la membrana(cm)

$\alpha_{i/j}$: Selectividad del componente i sobre el componente j (-)

7.Referencias

- Alique, D., Martinez-Diaz, D., Sanz, R., & Calles, J. A. (2018). Review of supported pd-based membranes preparation by electroless plating for ultra-pure hydrogen production. In *Membranes* (Vol. 8, Issue 1).
- Auermann, G. E. L., Ag, L., & Divison, E. (2011). *Hydrogen , 1 . Properties and Occurrence*. 1–15.
- Baker, R. W., & Low, B. T. (2014). Gas separation membrane materials: A perspective. *Macromolecules*, 47(20), 6999–7013.
- Basile, A., Liguori, S., & Iulianelli, A. (2015). Membrane reactors for methane steam reforming (MSR). In *Membrane Reactors for Energy Applications and Basic Chemical Production* (Issue 2). Elsevier Ltd.
- Centro Nacional del Hidrógeno. (n.d.). <https://www.cnh2.es/pilas-de-combustible/>
- Cherry, R. S. (2004). A hydrogen utopia? *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(2), 125–129.
- David, O. C. (2012). *Membrane technologies for hydrogen and carbon monoxide recovery from residual gas streams*. 1–183. (Tesis Doctoral, Universidad de Cantabria)
- Dhingra, S. S. (1997). *Mixed gas transport study through polymeric membranes: A novel technique*. 182.
- Etxeberria-Benavides, M., Johnson, T., Cao, S., Zornoza, B., Coronas, J., Sanchez-Lainez, J., Sabetghadam, A., Liu, X., Andres-Garcia, E., Kapteijn, F., Gascon, J., & David, O. (2020). PBI mixed matrix hollow fiber membrane: Influence of ZIF-8 filler over H₂/CO₂ separation performance at high temperature and pressure. *Separation and Purification Technology*, 237(November 2019), 116347.
- European Commission. (2007). Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Ammonia, Acids and Fertilisers. *The Best Available Techniques Reference Document*, I(August), 513–527. https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2019-11/lvic_aaf.pdf

- Fernández-Castro, P., Ortiz, A., & Gorri, D. (2021). Exploring the potential application of Matrimid® and ZIFs-based membranes for hydrogen recovery: A review. *Polymers*, 13(8), 1292. <https://doi.org/10.3390/polym13081292>
- Galizia, M., Chi, W. S., Smith, Z. P., Merkel, T. C., Baker, R. W., & Freeman, B. D. (2017). 50th Anniversary Perspective: Polymers and Mixed Matrix Membranes for Gas and Vapor Separation: A Review and Prospective Opportunities. *Macromolecules*, 50(20), 7809–7843.
- Gao, J., Li, M., Hu, Y., Chen, H., & Ma, Y. (2019). Challenges and developments of automotive fuel cell hybrid power system and control. *Science China Information Sciences*, 62(5), 1–25.
- Linares-Hurtado, J. I. ., & Moratilla-Soria, B. Y. (2007). El hidrógeno como vector energético (I/II). In *Anales de Mecánica y Electricidad*, 84, 9–17.
- Lu, H. T., Li, W., Miandoab, E. S., Kanehashi, S., & Hu, G. (2020). The opportunity of membrane technology for hydrogen purification in the power to hydrogen (P2H) roadmap: a review. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 15(3), 464–482.
- Luis, R. R., Miguel, A. M., Serge, R., & SANCHO, D. (2012). Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production Industrial - Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control). In *Publications Office of the European Union*.
- Martínez, A. (2018). *Estudio de la separación de hidrógeno en una mezcla gaseosa por membranas densas de paladio*. 39.(Trabajo Fin de Grado,Universidad Politécnica de Madrid)
- Robeson, L. M. (1991). *Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes*. 62, 165–185.
- Ruiz, L. (2020). *Modelado matemático de sistemas de membrana en configuración de fibra hueca para la purificación de hidrógeno en corrientes industriales*(Trabajo Fin de Grado,Universidad de Cantabria).
- Ruiz, L. (2021). *Modelado Matemático.Mediante adsorción por oscilación de tecnología de membrana*(Trabajo Fin de Grado,Universidad de Cantabria).

- Schlumberger - SBC Energy Institute. (2014). *Hydrogen-Based Energy Conversion - Abstract*. February. [http://www.sbc.slb.com/SBCInstitute/Publications/~media/Files/SBC Energy Institute/SBC Energy Institute_Hydrogen-based energy conversion_Abtract.ashx](http://www.sbc.slb.com/SBCInstitute/Publications/~media/Files/SBC%20Energy%20Institute/SBC%20Energy%20Institute_Hydrogen-based%20energy%20conversion_Abtract.ashx)
- Sherif, S. A., Goswami, D. Y., Stefanakos, E. K., & Steinfeld, A. (2014). Handbook of hydrogen energy. *Handbook of Hydrogen Energy*, 1–1022.
- Sonnick, S., Meier, M., Ünsal-Peter, G., Erlbeck, L., Nirschl, H., & Rädle, M. (2020). Thermal accommodation in nanoporous silica for vacuum insulation panels. *International Journal of Thermofluids*, 1–2(January).
- Thornton, A. (n.d.). *Membrane society of Australasia database*. <https://membrane-australasia.org/msa-activities/polymer-gas-separation-membrane-database/>
- Une-iso, E. D. E. L. D. (2019). *española*. 11–13.
- Yáñez, M. (2019). *Hydrogen recovery from industrial waste gas streams for fuel cell application*. (Tesis Doctoral, Universidad de Cantabria).
- Yáñez, M., Ortiz, A., Gorri, D., & Ortiz, I. (2020). Comparative performance of commercial polymeric membranes in the recovery of industrial hydrogen waste gas streams. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021.
- Yin, H., & Yip, A. C. K. (2017). A review on the production and purification of biomass-derived hydrogen using emerging membrane technologies. *Catalysts*, 7(10).

8.Anexos

Anexo 1. Cromatógrafo

Metodo empleado

La composición de los flujos de permeado y retenido se analiza con el cromatógrafo de gases (Tracera GC-2010)

Debido a las diferencias de concentración en los lados de permeado y retenido de la membrana, Se desarrollaron dos métodos de cromatografía de gases: uno para analizar concentraciones de gas a bajas temperaturas.

Un ejemplo de ambos cromatogramas de gases se muestra en la Figura A1.

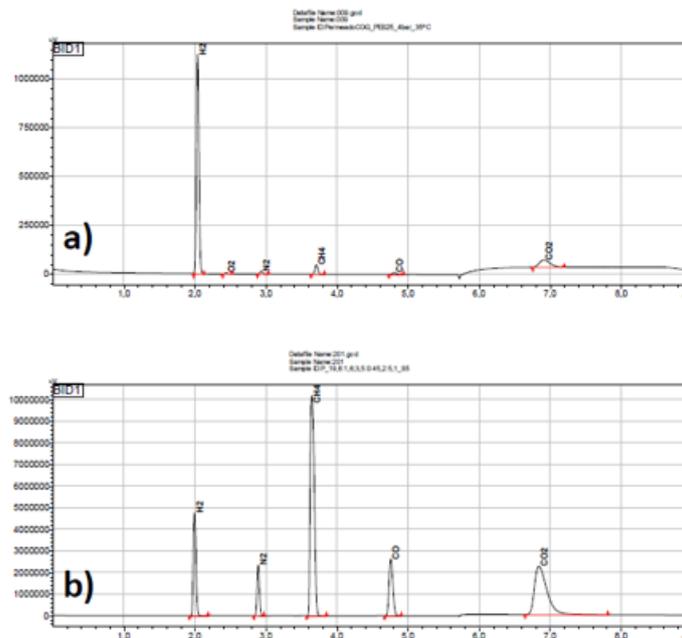


Figura A1. Ejemplo del resultado de los cromatogramas (a: corriente de permeado, b: corriente de retenido) (Yáñez, 2019)

El primer método se aplica para detectar concentraciones de mezcla de gases en el lado permeado, mientras que el segundo método se utiliza para analizar la corriente retenida. La diferencia entre estos dos métodos es la relación de división, que se establece en 1: 5 para el primer método, y 1:50 para el segundo.

Por otro lado, para generar las curvas de calibración para cada componente de gas, se realizaron un mínimo de tres puntos de calibración (con el ajuste forzado a través de cero) se obtuvieron al analizar los estándares de mezcla de gases por triplicado.

Para todos los componentes del gas (H₂, N₂, CH₄, CO y CO₂), la desviación estándar relativa (% RSD) para el área de pico de tres inyecciones consecutivas no fue más del 1,5% a diferentes niveles de concentración, mostrando una alta repetibilidad para el propuesto método para controlar incluso los niveles de ppm de cada especie de gas. Además, los valores de la R^2 se encontró que el coeficiente de determinación (R^2) para todos los componentes del gas era mayor que 0.95, mostrando una buena propiedad de linealidad del método propuesto.

Tiempos de retención

Los métodos de cromatografía de gases para analizar las corrientes de permeado y retenido fue de 9 minutos. El helio se emplea como gas portador en ambas columnas con una presión constante de 4,5 bar.

En relación con los tiempos de retención de cada gas son los siguiente, el método empleado es un método calibrado para los gases que se van a analizar, además para el análisis se ha utilizado Split 5.

TablaA1.1 Tiempos de retención de los gases a analizar

Gas	Tiempo retenido(Min)
H ₂	2.076
N ₂	2.875
CH ₄	3.685
CO	4.403
CO ₂	6.890

Condición experimental

El lado del permeado se mantuvo en condiciones ambientales ligeramente superiores ($pP \approx 0,1$ barg) para detectar fugas por caída de presión. Valores constantes en estado estacionario de flujo retenido y permeado y la composición se alcanzó en un tiempo aproximado de 2 h. (Considerando el valor de permeabilidad una vez que se alcanza el estado estacionario constante)

Se llevó a cabo una serie de experimentos para evaluar las propiedades de permeación y separación de las membranas. Las variables del proceso examinadas fueron la temperatura de operación, la alimentación presión y la composición del gas de entrada descrita en la Tabla -. utilizando la misma membrana .

Tabla A1.2. Condiciones experimentales

Parámetros constantes	Valor
Flujo del gas de alimentación Q_F (ml/min)	75
Flujo de gas de Arrastre Q_S (ml/min)	60
Área efectiva A (cm ²)	55.4
Parámetros variables	Valor
Temperatura T (°C)	30/50/80
Presión (bar)	2/3/4/5
Flujo del gas de composición x_i (%vol)	APG/COG/MPG

Anexo 2. Resultados en la bibliografía sobre la permeabilidad

Tabla A2.1. Principales datos bibliográficos de permeabilidad y selectividad de gases puros H_2 , N_2 , CO_2 y CH_4 para membranas de Matrimid

Ref.	T (°C)	ΔP (bar)	P_{H_2} (Barrer)	P_{N_2} (Barrer)	P_{CO_2} (Barrer)	P_{CH_4} (Barrer)	α_{H_2/N_2}	α_{H_2/CO_2}	α_{H_2/CH_4}	Solvent/Method
(Carter et al., 2017)	35	3	30.3	0.70	9.5	0.32	43.2	3.2	94.6	DMF / time-lag
(David, Goni, Ortiz, et al., 2011; David, Goni, Uribe, et al., 2011)	30	2.0	24.1	0.18	6.4		133.9	3.8		DCM / sweep gas
	30	4.0	23.7	0.17	5.7		138.8	4.0		
	30	6.0	23.1	0.16	5.2		144.4	4.4		
(Diestel et al., 2015)	25	0.2	28.0		8.0			3.5		DCM / sweep gas
(Hosseini et al., 2008)	35	H_2 : 3.5 Other gases: 10.0	27.2	0.28	7.0	0.21	97.0	3.9	129.3	NMP / time-lag
(Mirzaei et al., 2020)	25	4.0	28.7	0.31	9.8	0.23	92.4	2.9	124.8	NMP / time-lag
(Ordoñez et al., 2010)	35	1.7	28.9	0.31	9.5	0.24	95.1	3.0	120.4	chloroform / time-lag
(Sánchez-Lainez et al., 2015)	35		22.0		7.3			3.0		chloroform / sweep gas
	100	2.0	53.0		13.3			4.0		
	150		110.0		22.0			5.0		
	200		340.0		42.5			8.0		
(Shishatsky et al., 2006)	20-80	0.3	24.0	0.25	9.8	0.22	96.0	2.7	109.1	THF, NMP, G-EL, i-propanol, n-butanol, acetic acid and toluene / time-lag
(Song et al., 2012)	22	4.0	32.7	0.36	8.1	0.23	90.9	4.1	142.1	chloroform / time-lag. Annealed at 230 °C
(Yumu et al., 2018)	35	4.0	17.3		4.2	0.30		4.1	66.5	NMP / time-lag
(Y. Zhang et al., 2008)	25	2.0	17.5	0.22	7.3	0.21	79.6	2.4	83.3	TCE / time-lag
(Zhao, Cao, Ding, Zhou, & Yuan, 2008)	35	2.0	17.8	0.16	8.9	0.15	110.9	3.3	118.7	THF / time lag

Anexo 3. Ficha de Seguridad del Matrimid



Advanced Materials

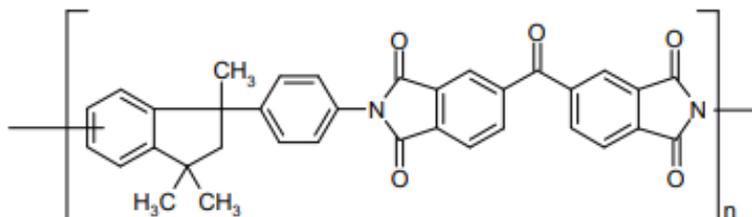
Matrimid® 5218* / Matrimid® 9725*

A Soluble Polyimide

GENERAL Matrimid® 5218 / Matrimid® 9725 is a soluble thermoplastic polyimide. It is fully imidized during manufacturing, eliminating the need for high temperature processing. Matrimid® 5218 / Matrimid® 9725 is soluble in a variety of common solvents. Evaporation of the solvents leaves a strong, durable, tough coating. Matrimid® 9725 is a micropulverized version of Matrimid® 5218.

CHEMICAL DESCRIPTION Matrimid® 5218 / Matrimid® 9725 is a thermoplastic polyimide based on a proprietary diamine, 5(6)-amino-1-(4' aminophenyl)-1,3,-trimethylindane

CHEMICAL STRUCTURE



- ADVANTAGES**
- Fully imidized
 - Does not require high temperatures for processing
 - Soluble in a variety of common solvents
 - Excellent adhesion
 - Durable and tough films
 - Excellent chemical resistance
 - Very good thermal properties
 - 100% solid powder

- APPLICATIONS**
- High temperature adhesives
 - Composites
 - Gas separation

* In addition to the brand name product denomination may show different appendices, which allows us to differentiate between our production sites: e.g., BD = Germany, US = United States, IN = India, CI = China, etc.. These appendices are in use on packaging, transport and invoicing documents. Generally the same specifications apply for all versions. Please address any additional need for clarification to the appropriate Huntsman contact.

HUNTSMAN

Enriching lives through innovation

TYPICAL PROPERTIES	Inherent viscosity ⁽¹⁾ , dl/g	0.62 - 0.68
	Volatile content ⁽²⁾ , %	0 - 1.5%
	For Matrimid 9725 Typical particle size range <106μ	70 - 100%
	⁽¹⁾ 0.5 in NM Pat 25 °C	
	⁽²⁾ 2 gm sample heated to 260 °C for 45 minute	
SPECIAL FEATURES	<p>Matrimid® 5218 / Matrimid® 9725 is a soluble thermoplastic polyimide. There is no polyamic acid precursor in the product that would require a high temperature cure to convert to the imide form. This lack of amic acid groups allows relatively simple processing compared to conventional polyamic acid precursor polyimides. For example, when solutions of Matrimid® 5218 / Matrimid® 9725 are used for coating applications, the substrate need only be heated to a temperature and for a time sufficient to thoroughly remove the solvent. When the solvent has been removed, a strong, durable polyimide coating remains. By contrast, the more common polyamic acid precursor polyimides must be heated to high temperatures for long periods to convert the polyimide structure. This "curing" process evolves a water by-product and makes it very difficult to form pinhole-free coatings or void-free parts from those materials. No water is evolved in using Matrimid® 5218 because no curing (imidization) occurs during processing.</p> <p>Matrimid® 5218 / Matrimid® 9725 has very unusual and desirable properties. Its high thermal stability and high glass transition temperature make Matrimid® 5218 / Matrimid® 9725 suitable for adhesive applications as well as matrix resin for composite applications. Figure 1 shows the change in modulus versus temperature of a neat resin molding based on Matrimid® 5218 (Dynamic Mechanical Analysis). Table 1 illustrates the adhesive properties of Matrimid® 5218 with a variety of substrates.</p> <p>Matrimid® 5218 is soluble in many organic solvents and possesses excellent chemical resistance to water, steam, brine, acids, caustic and non-polar organic solvents, unlike other polyimides. As a soluble thermoplastic, Matrimid® 5218 / Matrimid® 9725 retains its solubility in certain polar organic solvents after processing, unless it has been thermally or chemically crosslinked before exposure to these solvents.</p> <p>Matrimid® 5218 / Matrimid® 9725 is soluble in the following solvents. In general, 20 percent solutions are possible with these solvents.</p> <ul style="list-style-type: none"> Methylene chloride Ethylene chloride Chloroform Tetrachloroethane Tetrahydrofurane (THF) Dioxane Acetophenone Cyclohexanone m-Cresol γ-Butyrolactone Dimethylformamide (DMF) Dimethylacetamide (DMAC) N-methylpyrrolidone (NMP) 	