

ORGANIZA



PARTNER TECNOLÓGICO



Gases renovables, los grandes aliados en la **desfosilización** de la economía española

## Obtención de gases renovables puros a partir de mezclas de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> utilizando sistemas basados en membranas

Dr. Jesús M<sup>a</sup> Martín Marroquín

FUNDACIÓN CARTIF

2024

1-2/OCT  
Valladolid

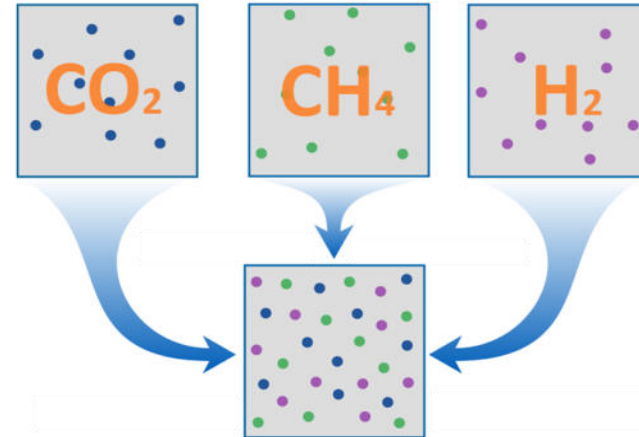


## Gases Renovables:



- El creciente aumento de las fuentes de energía sostenibles (a veces provenientes de corrientes de desechos) y de los procesos industriales avanzados ha llevado a un aumento significativo en la producción de gases a partir de **procesos biológicos**, como el biogás, y de **procesos termoquímicos**, como el gas de síntesis (syngas).

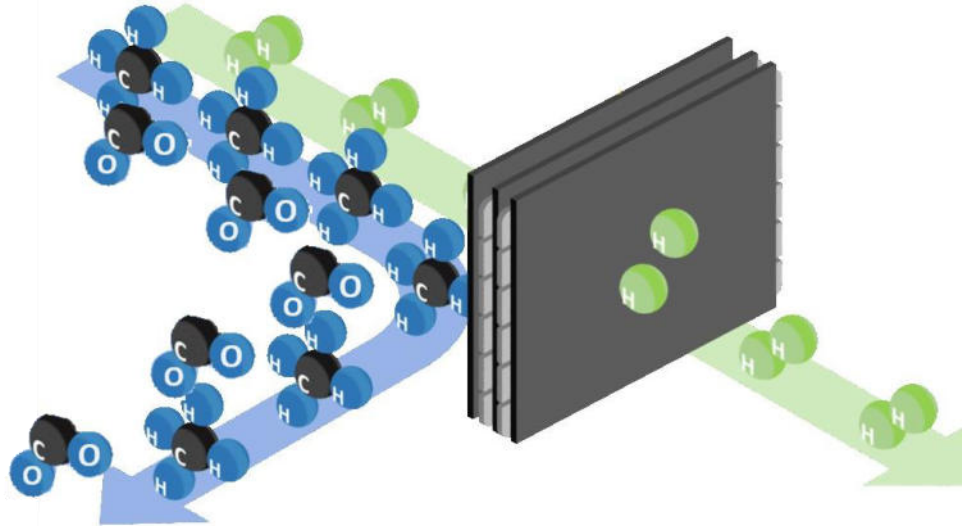
Estas corrientes gaseosas, ricas y diversas en componentes, juegan un papel crucial en el desarrollo de tecnologías limpias y en la transición hacia una matriz energética más sostenible.

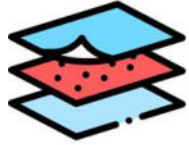


## Separación de Gases:

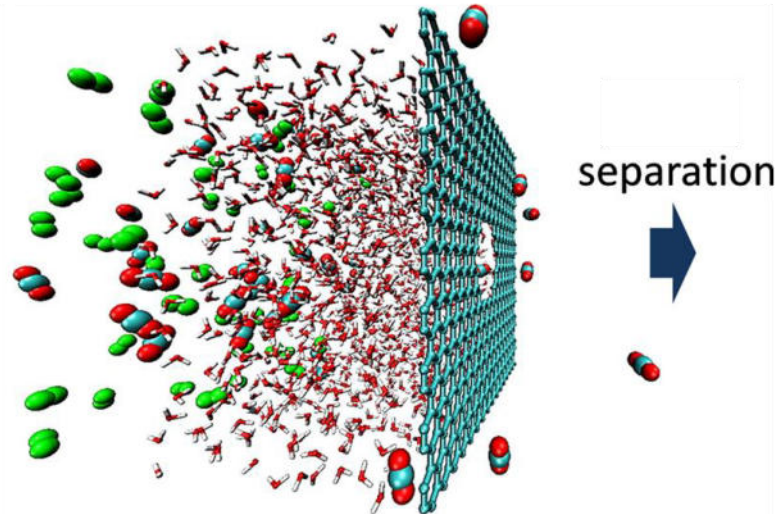


- Sin embargo, la presencia de hidrógeno en estas mezclas de gases plantea un desafío importante, dificultando la obtención de corrientes de gas puro debido a su separación preferencial (pero no total).



**Membranas:**

- Abordar esta cuestión es imperativo para mejorar la eficiencia de los procesos de separación de gases y garantizar la viabilidad de soluciones energéticas respetuosas con el medio ambiente.
- En este sentido, se está prestando cada vez más atención a la tecnología de membranas porque es la tecnología más prometedora para la producción de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> de alta pureza.



## Separación de H<sub>2</sub> con membranas:

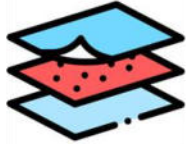


- La dificultad para lograr una separación eficaz del hidrógeno puede atribuirse a varios factores:
  - El **tamaño molecular** excepcionalmente pequeño del hidrógeno, derivado de su baja masa molecular, puede hacer que sea más difícil para ciertos materiales de membrana retener hidrógeno selectivamente, ya que las moléculas más pequeñas tienden a difundirse más fácilmente a través de las estructuras de la membrana.
  - La **alta permeabilidad** del hidrógeno complica aún más su retención en comparación con otros gases. Las membranas empleadas en procesos de separación de gases deben exhibir selectividad y eficiencia en la retención de hidrógeno, lo que presenta un desafío técnico.
  - El hidrógeno puede exhibir una mayor **afinidad química** con materiales de membrana específicos en ciertos casos, lo que influye en sus características de permeación selectiva.

Abordar estos desafíos implica la utilización de diversas tecnologías de membranas y procesos de separación, centrándose en la optimización de los materiales de las membranas y las condiciones operativas para lograr una separación de gases más eficiente y selectiva.

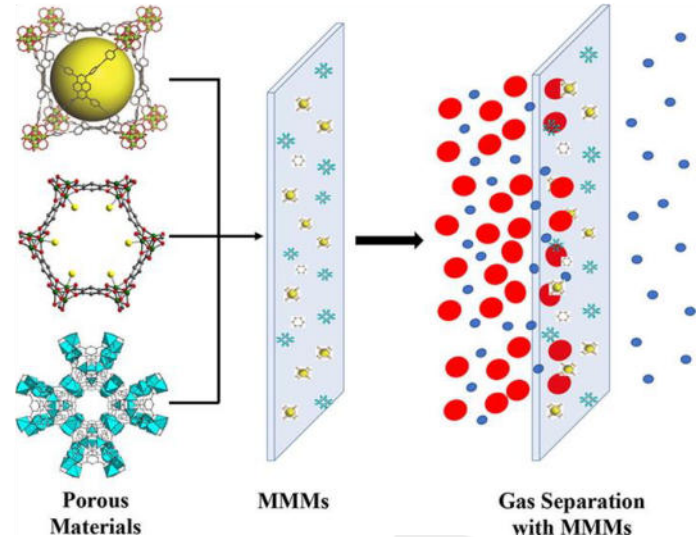


## Tecnología de membranas:

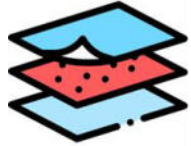


● **Mixed matrix membranes (MMMs)** son un tipo de material compuesto avanzado que combina las propiedades de las membranas poliméricas con las de los rellenos inorgánicos.

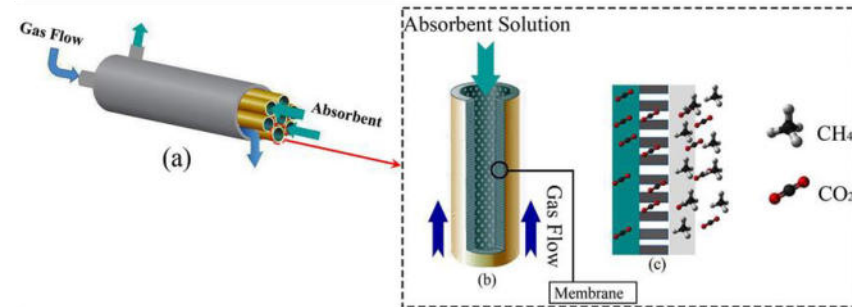
- Mejor selectividad y permeabilidad para separaciones de gases.
- Mayor resistencia mecánica y estabilidad térmica
- Pueden adaptarse a una amplia gama de aplicaciones.
- Enorme potencial para el aislamiento eficiente de hidrógeno, metano y dióxido de carbono.



## Tecnología de membranas:



- **Membrane contactors (MC)** son un dispositivo especializado diseñado para la separación de gases, utilizando membranas semipermeables.
- A diferencia de los sistemas tradicionales de membranas en fase gaseosa, los MC líquido-gas implican el uso de una fase líquida en un lado de la membrana y una fase gaseosa en el otro.
- La membrana semipermeable sirve como barrera física, permitiendo la transferencia preferencial de ciertos gases a través de su superficie e inhibiendo el paso de otros.
- Este sistema de dos fases permite la absorción o desorción selectiva de gases específicos, en función de su solubilidad en la fase líquida..



**Objetivo:**

- Desarrollo de nuevas membranas poliméricas, eficientes y rentables (Universidad de Valladolid).
- Realizar un análisis comparativo de MMM y MC, centrándose en los desafíos asociados con la separación de H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> de mezclas de gases complejas.
- Explorar la eficiencia y adaptabilidad tanto de MMM como de MC.
- Proporcionar información sobre las fortalezas y limitaciones de ambos sistemas, considerando factores como la selectividad y la eficiencia operativa.
- Contribuir a optimizar los procesos de separación de gases para aplicaciones sostenibles en los sectores industrial y energético.





## Proyectos en los que trabajamos:



- H24NEWAGE: “Desarrollo de tecnologías avanzadas de producción, almacenamiento y distribución de hidrógeno, y su transferencia industrial para la Nueva Era del Hidrógeno en España”
- ECLOSION: “Nuevos materiales, tecnologías y procesos para la generación, almacenamiento, transporte e integración de hidrógeno renovable y biometano a partir de biorresiduos”
- ALL-to-GAS: “Biomasa y residuos como precursores de la producción acoplada de hidrógeno y metano en el nuevo escenario de transición energética industrial”



ALL-TO-GAS



# EQUIPOS Y MATERIALES



- Se ha diseñado y construido una **planta de laboratorio** que permite realizar pruebas alternativas de varios tipos de MMM y diferentes modelos de MC.

- a) Detalle de la colocación de la MMM.  
b) Imagen transversal del MC.  
c) Imagen general de la instalación.



- Mezclas sintéticas a ensayar:

30% H<sub>2</sub> / 70% CH<sub>4</sub>

40% H<sub>2</sub> / 60% CO<sub>2</sub>

40% CO<sub>2</sub> / 60% CH<sub>4</sub>

En la primera fase de la investigación, únicamente se han ensayado mezclas binarias.



- El objetivo de estas MMM (desarrolladas por la Universidad de Valladolid) ha sido conseguir una selectividad de 80 o superior para la separación de He/CH<sub>4</sub> y de 10 para la separación de He/CO<sub>2</sub>.
- Estas membranas han sido fabricadas utilizando diferentes polímeros de matriz:
  - Matrimid, un polímero comercial con alta selectividad He/CH<sub>4</sub> y mayor permeabilidad.
  - Poliimidas (PiDAM y PIM-1), que tienen selectividades más bajas para He/CH<sub>4</sub> (aunque todavía por encima del objetivo) y selectividades similares para He/CO<sub>2</sub> (pero con mayor permeabilidad).
- Además, se han utilizado diferentes rellenos, incluidos tres polímeros reticulados, denominados POP-1, POP-2 y POP-3.
- Se han fabricado membranas de diferentes espesores para las pruebas: 24,4 μm, 29 μm, 38,9 μm, 53,9 μm, 55,7 μm, 56,2 μm.



# 3M™ Liqui-Cel™ EXF-2.5×8 Series Membrane Contactor

## Typical Properties

Membrane Characteristics		
<b>Cartridge Configuration</b>	Extra-Flow with Center Baffle	
<b>Liquid Flow Guidelines</b>	0.1 – 0.7 m <sup>3</sup> /hr (0.5 – 3.0 gpm)	
<b>Membrane Type</b>	X50 Fiber Recommended for CO <sub>2</sub> removal from liquid and other gas transfer applications	X40 Fiber Recommended for O <sub>2</sub> removal from liquid and other gas transfer applications
<b>Membrane/Potting Material</b>	Polypropylene / Polyethylene	
<b>Priming Volume (approximate)</b>		
<b>Shellside</b>	0.40 L (0.11 gal)	
<b>Lumenside</b>	0.15 L (0.04 gal)	

Pressure Guidelines*		X50 or X40 Fiber
<b>Maximum Shellside LIQUID Working Temperature / Pressure</b>		5–40°C, 7.2 barg (41–104°F, 105 psig) 70°C, 2.1 barg (158°F, 30 psig)
If no vacuum is used, 1 barg (15 psig) can be added to pressures above.		
<b>Maximum Applied Gas Pressure</b>		4.8 barg at 25°C (70 psig at 77°F)
Maximum applied gas pressure is for integrity testing at ambient temperatures. Normal operating pressures are typically lower.		
<b>Maximum Lumenside Liquid Temperature/Pressure of Semibody Contactor</b>		5°C, 6.2 barg (41°F, 90 psig) 15–25°C, 4.8 barg (59–77°F, 70 psig) 70°C, 1.0 barg (158°F, 15 psig)
* See Operating Guide for complete temp/pressure limits for housings and membranes. Note: Liquid pressure should always exceed gas pressure, including during start-up and shut-down procedures.		

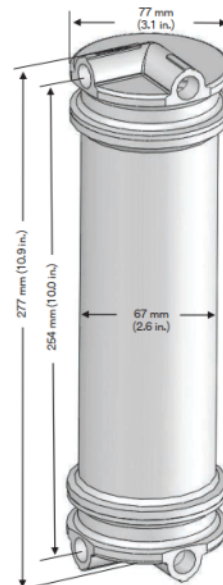
Housing Options and Characteristics	
<b>Material</b>	Polypropylene
<b>Flange Connections</b>	
<b>Shellside (Liquid Inlet/Outlet)</b>	¼ inch NPT female ¾ inch Flaretek® (nut included)** ½ inch Flaretek® (nut included)**
<b>Lumenside</b>	¼ inch NPT female

\*\* Only available with FKM seal option with welded end caps.

Seal Material Options	Applications
FKM	General Purpose
FFKM (K - UPW)***	Ultra Pure Water
FFKM (K - EXT)****	Chemical Extraction

\*\*\*Only available with welded end caps with NPT connections and X40 fiber.

\*\*\*\*Only available with clamped end caps and NPT connections.



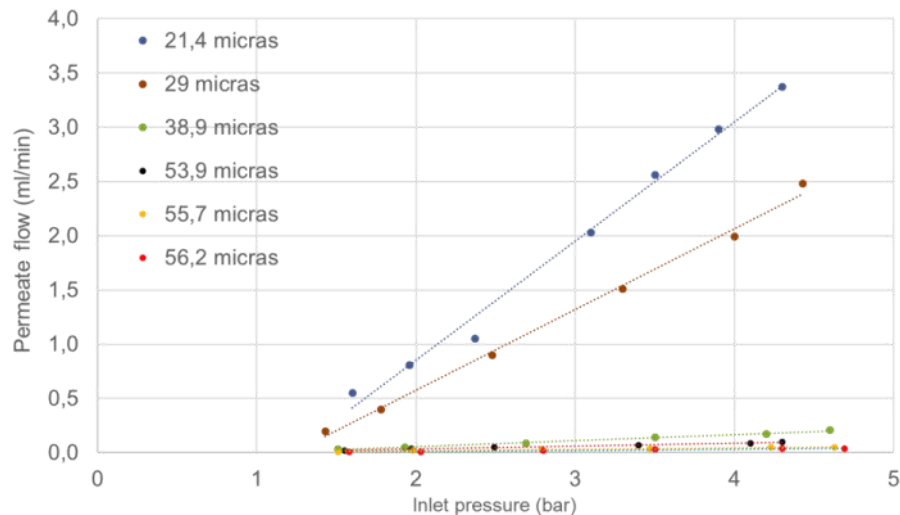
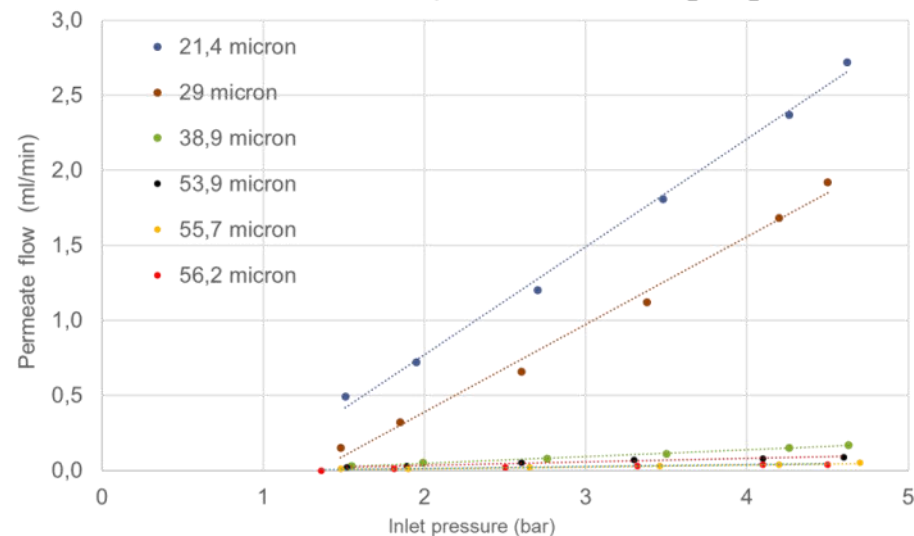
Welded end caps with NPT connections

All dimensions are nominal values for contactors with NPT connections. Overall length with Flaretek® connections increases. See full housing drawing on [3M.com/Liqui-Cel](http://3M.com/Liqui-Cel) for additional details.

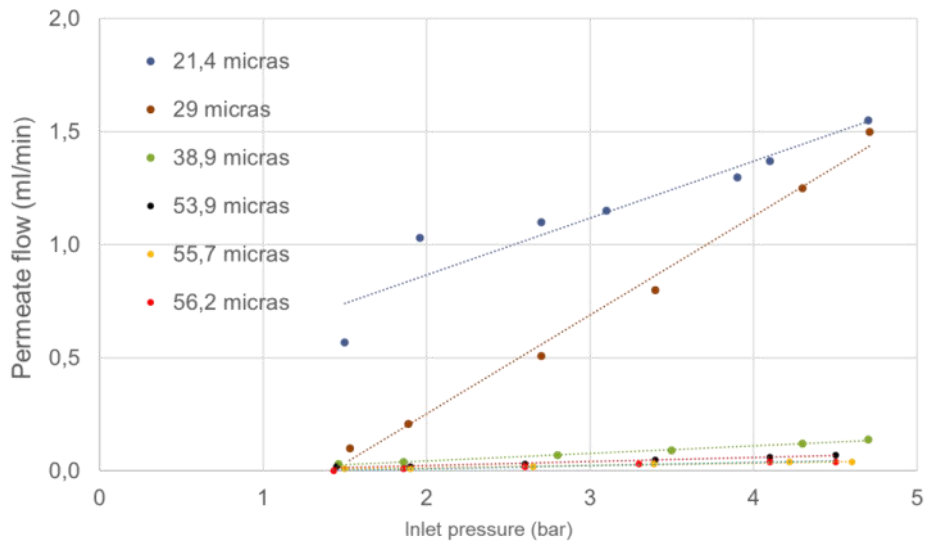
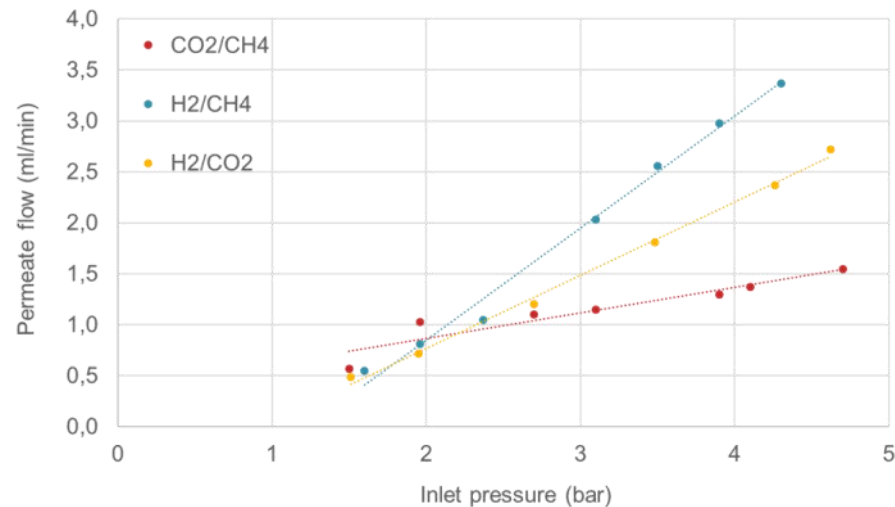


# RESULTADOS PRELIMINARES

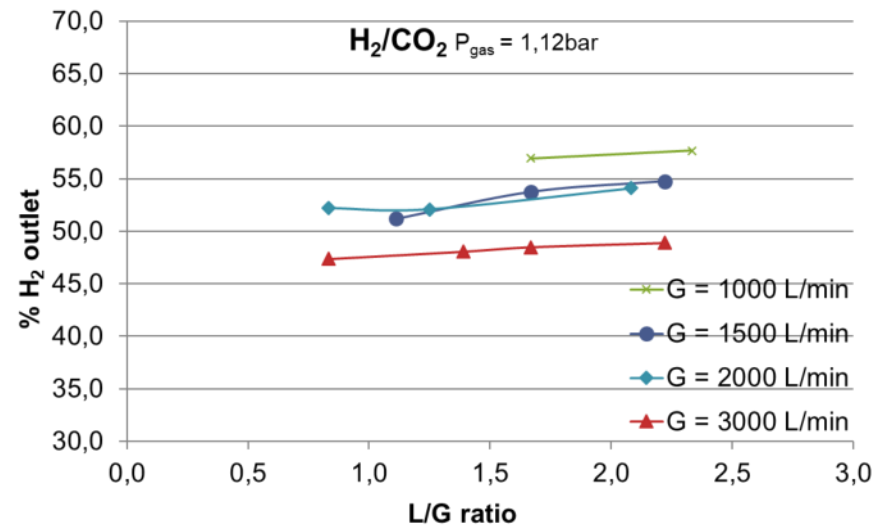
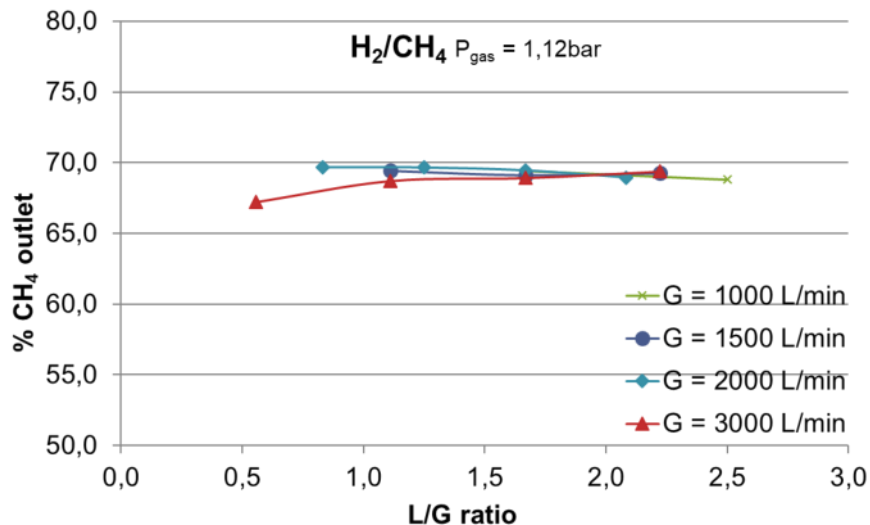


Membranes comparative - mixture  $H_2/CH_4$ Membranes comparative - mixture  $H_2/CO_2$ 

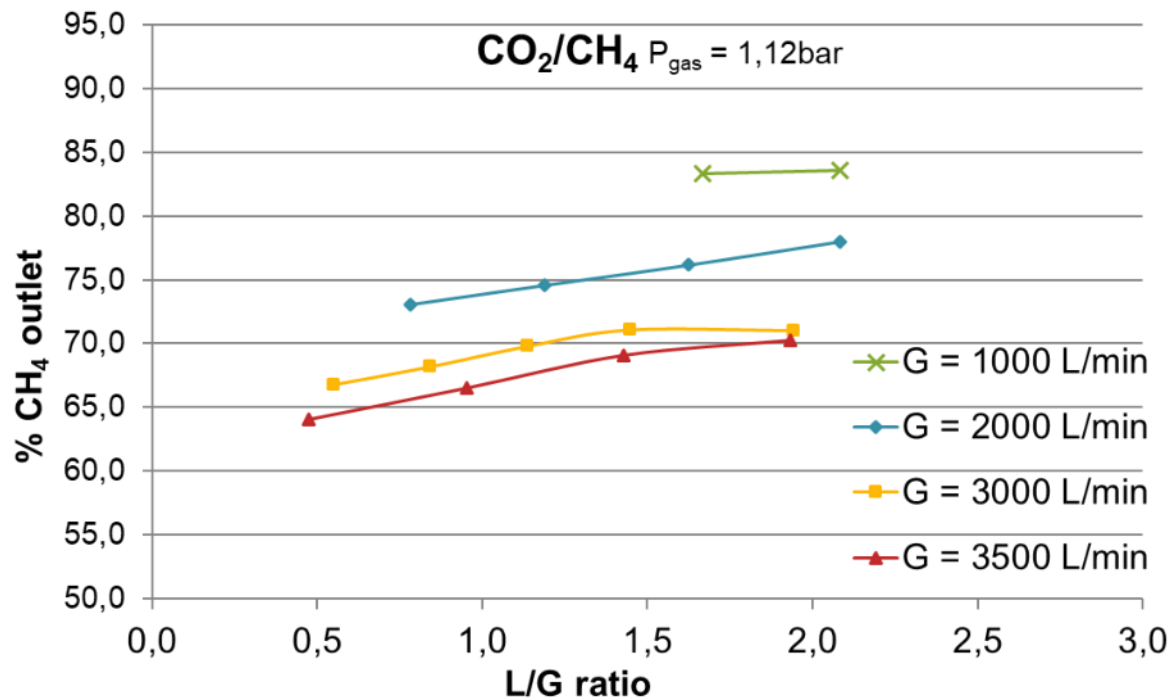


Membranes comparative - mixture  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  $Q_{\text{permeate}}$  vs  $P_{\text{inlet}}$  (21,4 $\mu\text{m}$ )

## Deionized water as liquid phase



## Deionized water as liquid phase



- MMM: Existe una relación inversa entre el espesor de la membrana y el flujo de gas. Las membranas más delgadas permiten un mayor flujo de gas debido a la menor resistencia física a la difusión de las moléculas de gas, pero son más propensas a romperse.
- MMM: Existe una relación lineal, o ligeramente exponencial en algunos casos, entre la presión y el flujo de gas, lo que confirma que a medida que aumenta la presión del gas, también aumenta el flujo de gas a través de la membrana.
- MMM: Los MMM desarrollados han demostrado una buena selectividad para H<sub>2</sub> en mezclas con CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> pero peores selectividades en mezclas CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>.
- MC: A diferencia de los MMM, los MC muestran una gran selectividad por el CO<sub>2</sub> en mezclas de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, lo que permite corrientes de metano de alta pureza.
- Hasta ahora, los MMM demuestran un mejor rendimiento en mezclas que contienen H<sub>2</sub>, mientras que los MC funcionan mejor al separar mezclas de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.



- **MMM:**

- Modificación de la superficie: modifique las propiedades de la superficie de las membranas para mejorar la selectividad y la permeabilidad.
- Mezclas de polímeros: investigar la combinación con nuevos polímeros para crear membranas con propiedades sinérgicas que puedan mejorar el rendimiento de la separación de gases.
- Introducir agentes reticulantes para mejorar la estabilidad y selectividad de las membranas.

- **MC:**

- Líquidos iónicos como solvente: realizar una evaluación de varios líquidos iónicos para determinar su idoneidad como solvente en MC en función de sus parámetros de solubilidad, viscosidad, densidad y afinidad por CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Ejemplos de líquidos iónicos para probar incluyen [BMIM][BF<sub>4</sub>], [BMIM][PF<sub>6</sub>], [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] y [HMIM][Cl].



## GRACIAS POR SU ATENCIÓN



**Eng. Alicia Aguado**  
Circular Eco. Area Res.  
aliagu@cartif.es



**Dr. Miguel A. Sánchez-Gatón**  
Circular Eco. Area A Grade Res.  
migsan@cartif.es



**Dr. Dolores Hidalgo**  
Circular Eco. Area Director  
dolhid@cartif.es



Gases renovables, los grandes aliados en la **desfosilización** de la economía española

**Dr. Jesús M<sup>a</sup> Martín Marroquín**

Investigador

FUNDACION CARTIF

[jesmar@cartif.es](mailto:jesmar@cartif.es)

