Colegio Oficial Químicos de Madrid

Asociación Químicos de Madrid

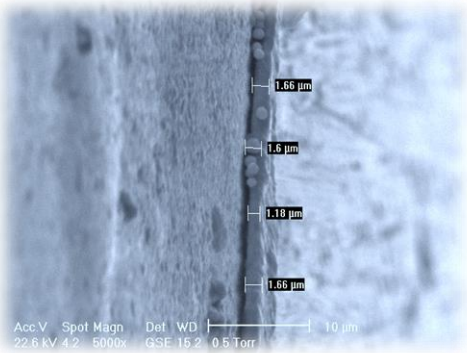
MESA REDONDA

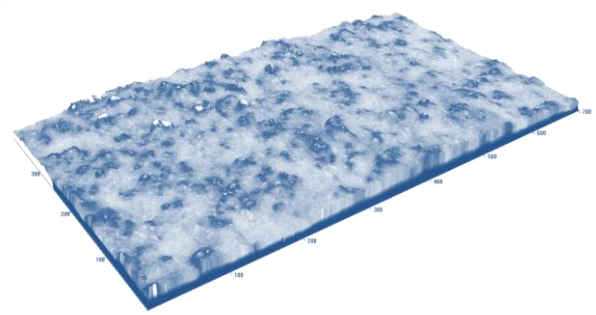
MEMBRANAS SELECTIVAS DE SEPARACIÓN DE H_2 EN PROCESOS DE CONVERSIÓN TERMOQUÍMICA

MEMBRANAS INORGÁNICAS DE BASE PALADIO PARA PRODUCCIÓN DE H_2 DE ELEVADA PUREZA

Dr. David Alique Amor

Universidad Rey Juan Carlos





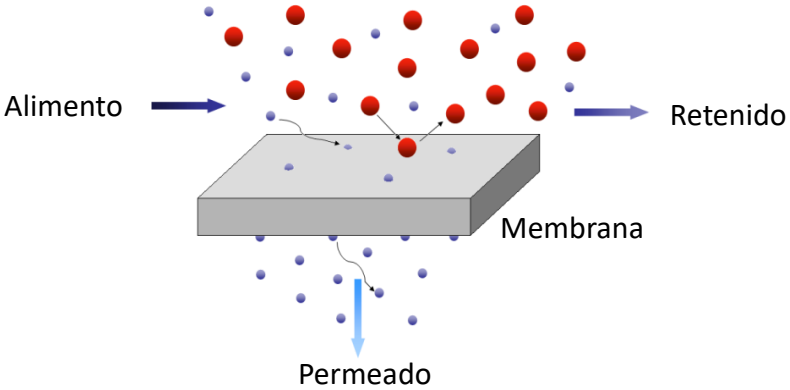
13 de noviembre de 2018

Colegio Oficial de Químicos de Madrid

CONTENIDO

1. ¿Por qué Membranas de Paladio?
2. Permeación de H_2: *Ley de Sieverts*
3. Preparación de Membranas: Estructura y Técnicas Disponibles
4. Investigación en URJC: *Electroless Pore-Plating*
5. Aplicaciones en Reactores de Membrana
6. Limitaciones y Direcciones Futuras

Tecnología de membranas



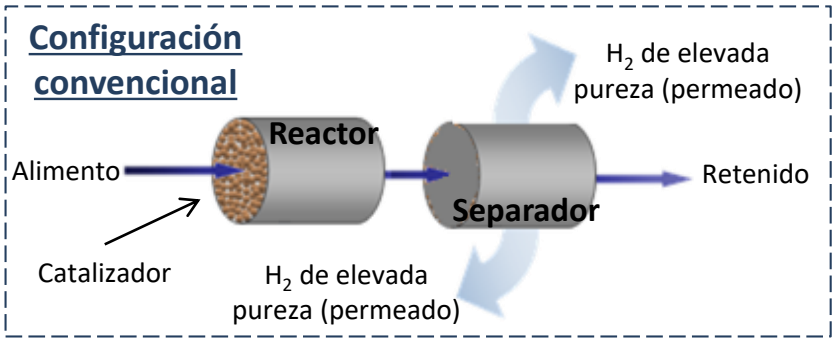
1. Bajos requerimientos energéticos
2. Alta pureza de productos
3. Versatilidad de operación (T, P, composición…)

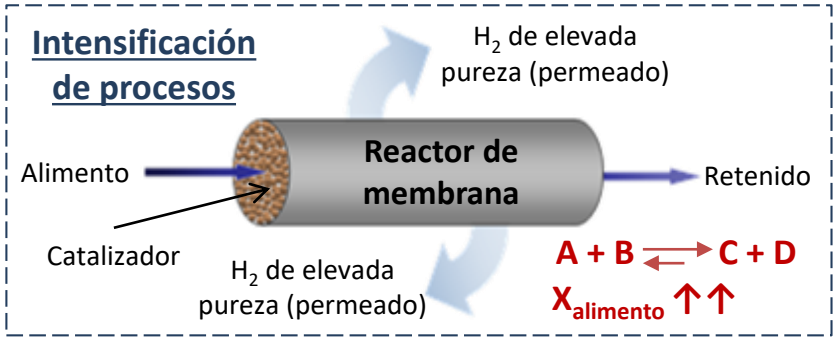
Aplicación en procesos de conversión termoquímica

Mezclas de gases
(H_2, CO, CO_2, H_2O_v…)

Equilibrio químico
($A + B \rightleftharpoons C + D$)

Elevadas temperaturas
($T \geq 300ºC$)





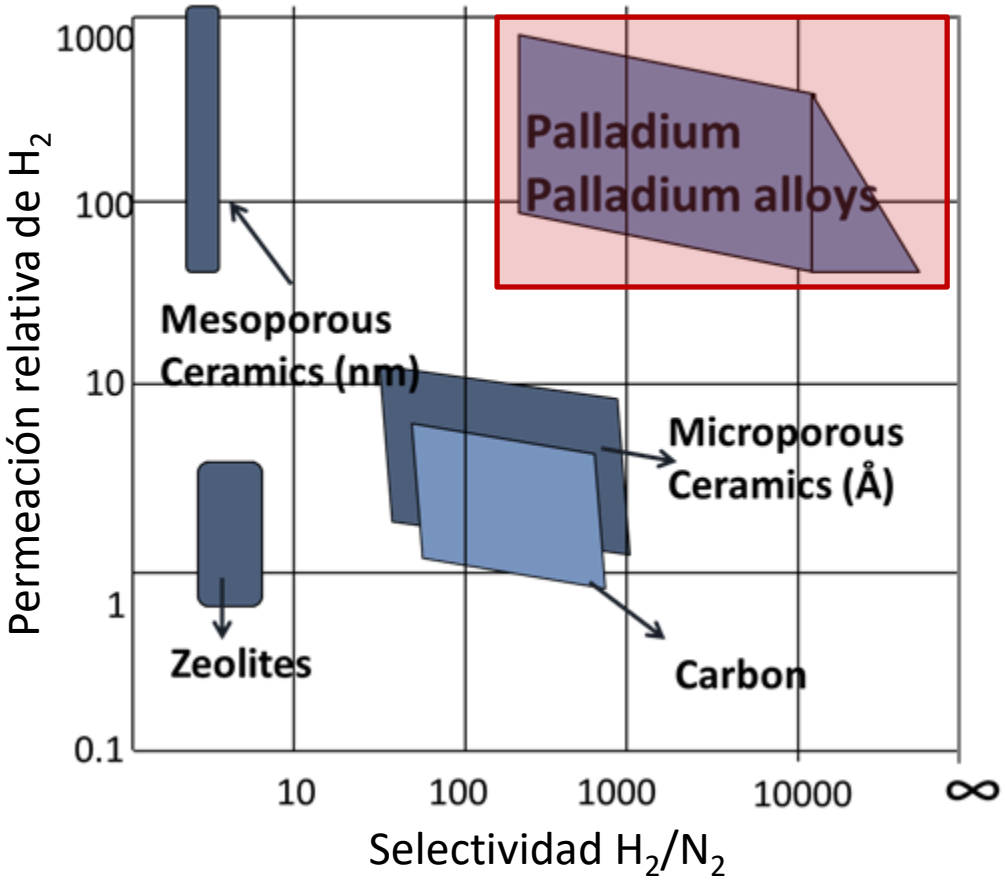
Materiales disponibles

Membranas poliméricas

- Permeación y selectividad moderada
- Parámetros ajustables
- Bajo coste
- **Limitada resistencia térmica** (T≤300ºC)

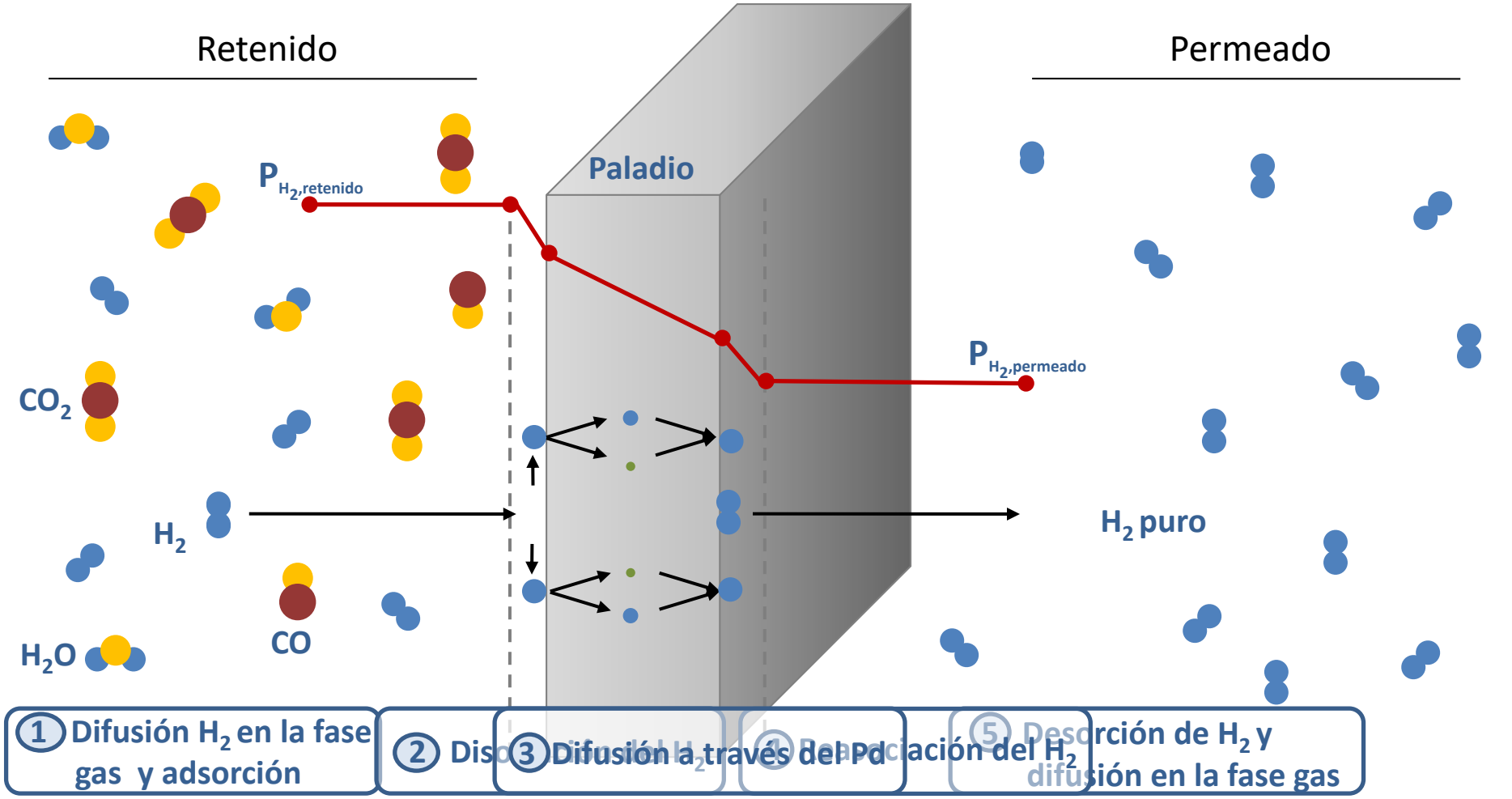
Membranas inorgánicas

- Selectividad muy alta y permeación moderada
- Parámetros ajustables
- Resistencia térmica adecuada

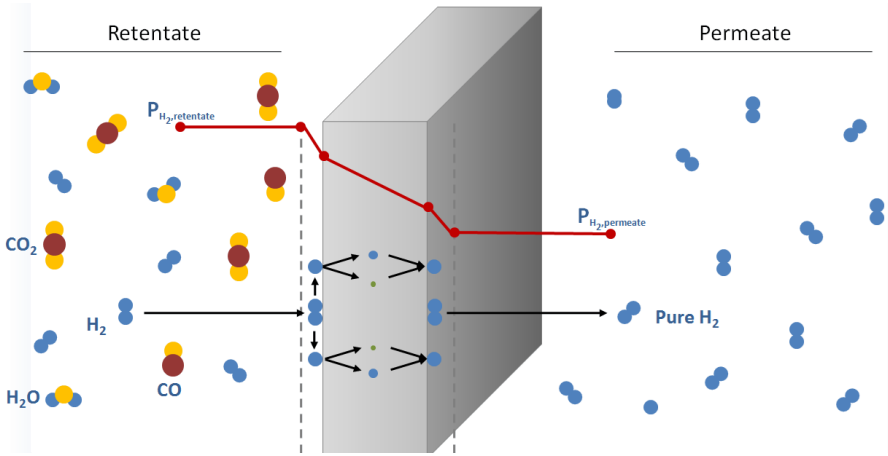


D.A. Pacheco-Tanaka et. al., keynote, *CITEM.* **2014**

Mecanismo de permeación de hidrógeno: modelo solución-difusión



Mecanismo de permeación de hidrógeno: modelo solución-difusión



Ley de Sieverts

$$J_{H_2} = \frac{k}{e}\left(P_{H_2,ret}^{0.5} - P_{H_2,perm}^{0.5}\right) = F\left(P_{H_2,ret}^{0.5} - P_{H_2,perm}^{0.5}\right)$$

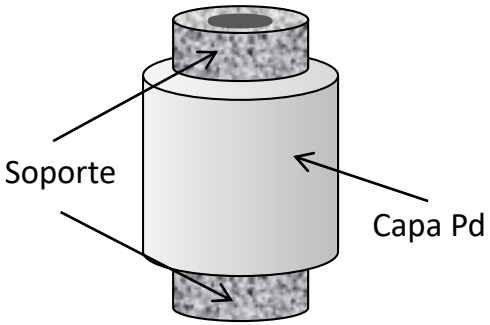
Aspecto clave

Espesor de paladio (e_{Pd})

- Resistencia mecánica adecuada
- Reducción del espesor de Pd
- ¿Compatibilidad entre materiales?
- ¿Permeación adecuada?

Solución más empleada

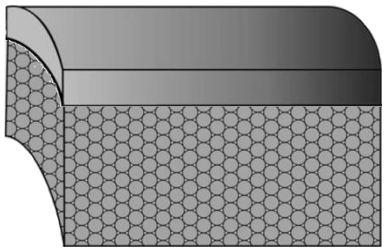
Configuración: Membrana soportada



Membranas soportadas

Selectividad al hidrógeno ← Capa Pd (e_{Pd}↓)

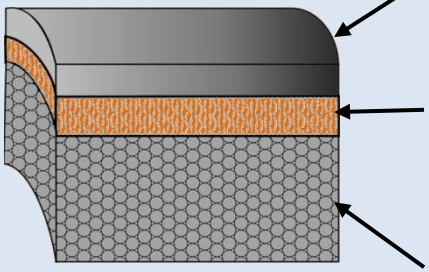
Integridad y resistencia mecánica ← Soporte



- Vidrio Vycor®
- Cerámicos (p.ej. Al_2O_3)
- Metálicos (p.ej. PSS)

- **Coeficiente de expansión térmico: $\alpha_{PSS} \approx \alpha_{Pd}$**
- **Alta resistencia mecánica**
- **Buen *"fitting"***
- **Alta rugosidad y porosidad**
  (grandes poros en superficie)

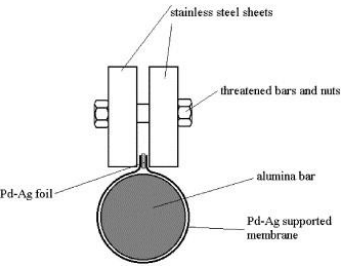
Modificación superficial: interfases



Reducción espesor Pd → Reducción costes

Incorporación del paladio: métodos de deposición

Arrollamiento mecánico

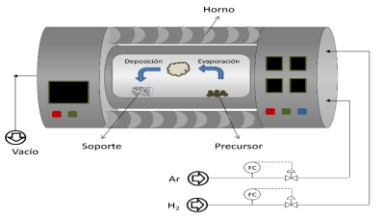


Buen control de la composición
Espesor elevado ($e_{Pd} \geq 50$ µm)

Aplicaciones en física nuclear

S. Tosti, *Int. J. Hydr. Energy.* **2010**, 35(22), 12650

Deposición química en fase vapor (CVD)

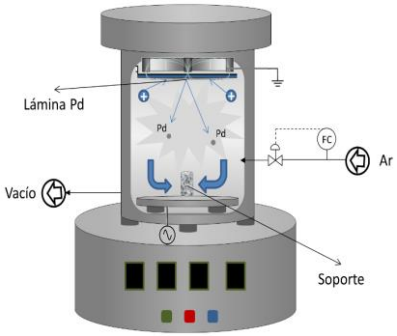


Recubrimiento "indiscriminado"
Presencia de contaminantes

No demasiado usado
Coste elevado

L. Huang, *Thin Solid Films.* **1997**, 302, 98

Deposición física en fase vapor (PVD)

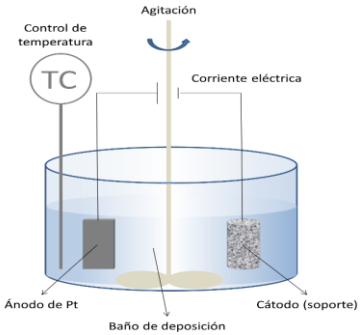


Muy buen control de la composición
Espesor reducido ($e_{Pd} \leq 2$ µm)

Difícil para geometrías complejas
Coste elevado

T.A. Peters *et. al.*, *Pd Membrane Technology for Hydrogen Production, Carbon Capture and Other Applications.* **2015**, 25

Electrodeposición



Buen ajuste de composición
Necesidad electricidad
Soporte conductor

Coste elevado

B.H. Guerreiro, *Int. J. Hydr. Energy.* **2014**, 39(7), 3487

Incorporación del paladio: métodos de deposición

Electroless Plating (ELP)

Ventajas: Bajas necesidades energéticas
Simplicidad experimental
Geometrías complejas no conductoras

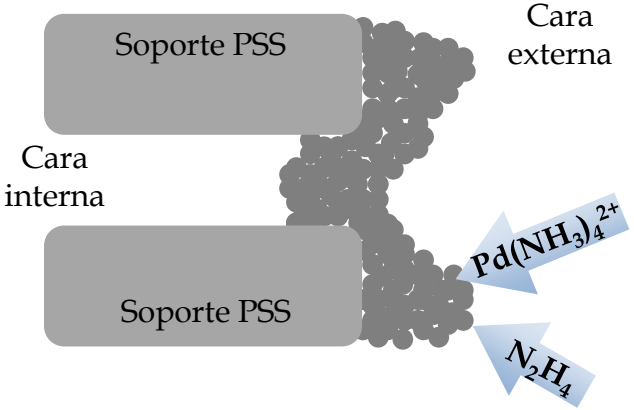
Técnica más empleada

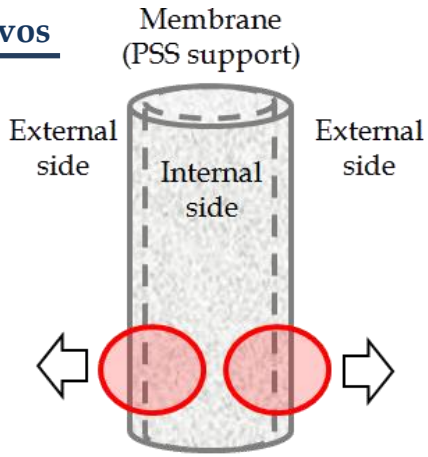
$$2\,Pd(NH_3)_4^{2+} + 4\,e^- \rightarrow 2\,Pd^0 + 8\,NH_3$$

$$N_2H_4 + 4OH^- \rightarrow N_2 + 4H_2O + 4e^-$$

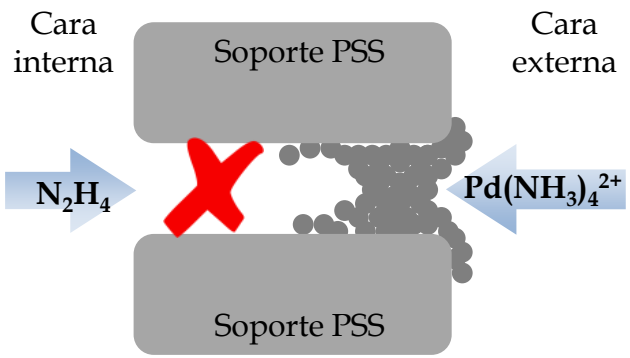
$$2Pd(NH_3)_4^{2+} + N_2H_4 + 4OH^- \rightarrow 2Pd^0 + 8NH_3 + N_2 + 4H_2O$$

ELP convencional
La reacción no se detiene mientras haya reactivos





ELP Pore-Plating (URJC)
Capa Pd densa = no deposición

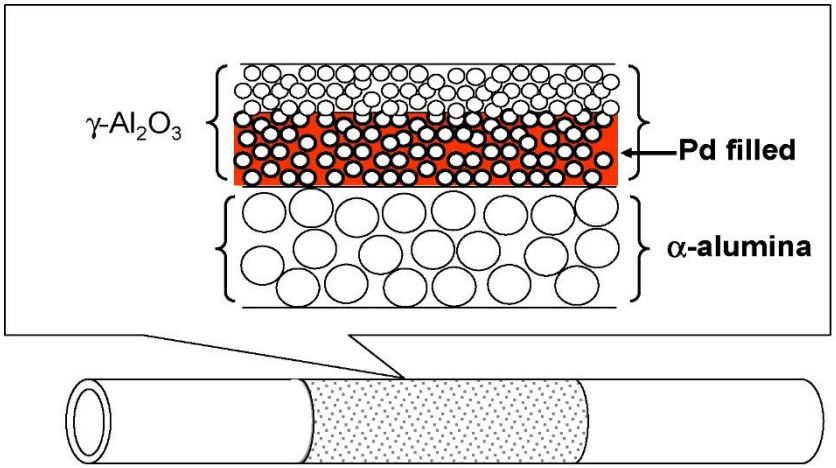


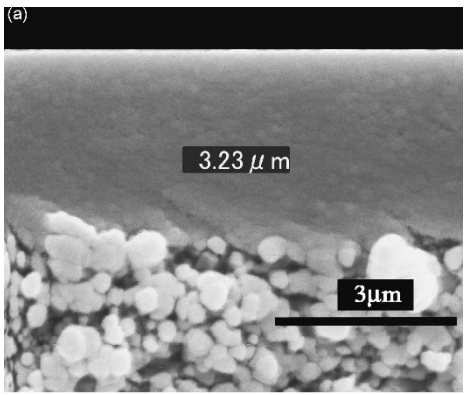
D. Alique et. al., *Int. J. Hydr. Energy.* **2016**, 41, 19430

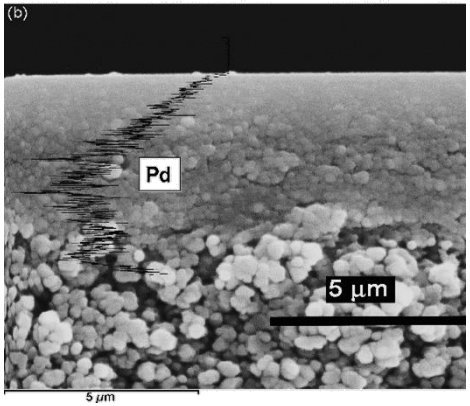
R. Sanz et. al., *Int. J. Hydr. Energy.* **2012**, 37, 18476

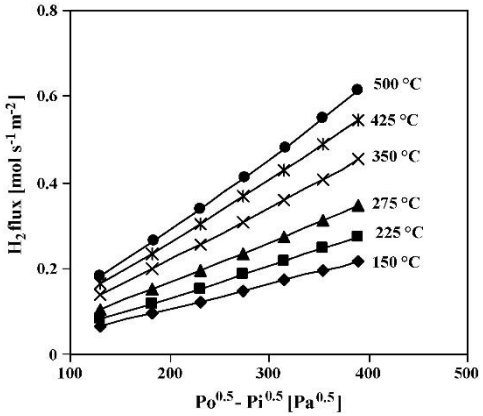
Investigaciones recientes de especial relevancia

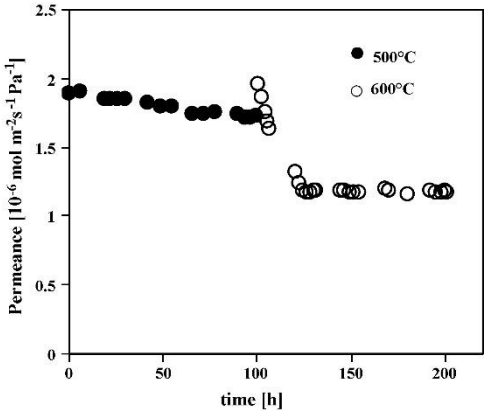
Membranas de tipo Pore-filled









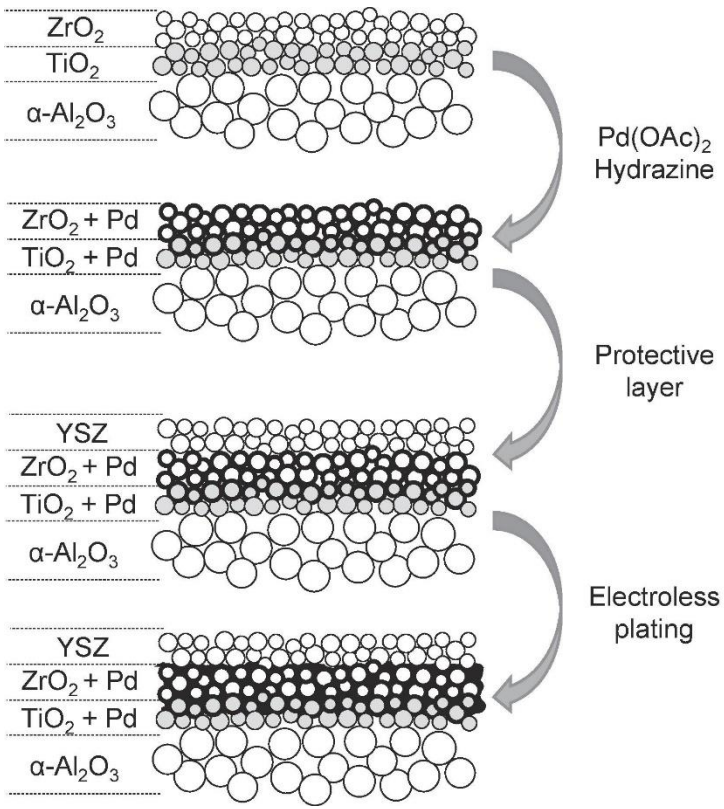


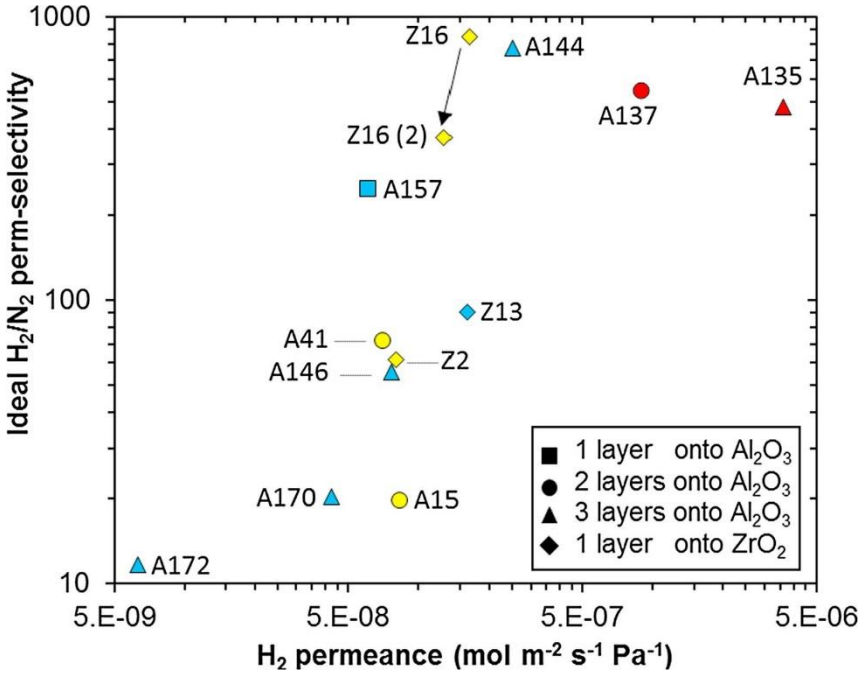
Cantidad de Pd limitado y protección de la capa selectiva

D.A. Pacheco-Tanaka et. al., *J. Membr. Sci.* **2008**, 320(1-2), 436

Investigaciones recientes de especial relevancia

Membranas con capas protectoras



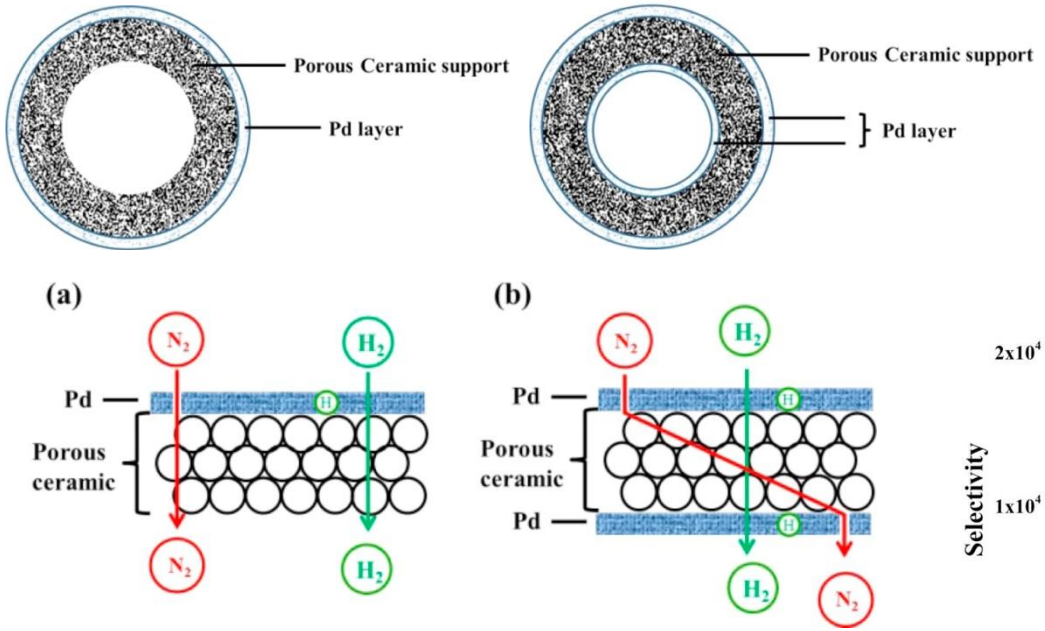


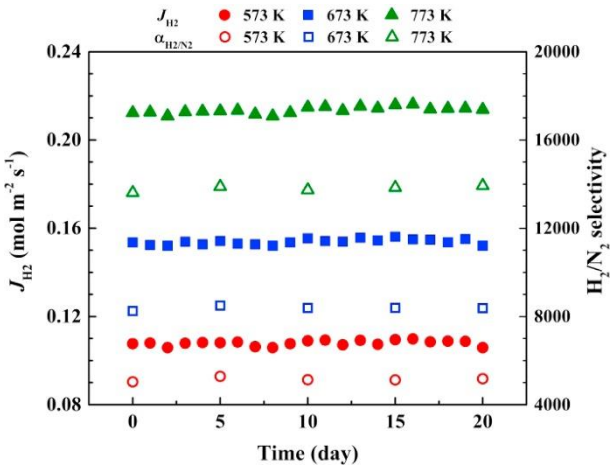
Efecto de diferentes materiales y espesores como capa protectora para aplicaciones en reactor de membrana de lecho fluidizado

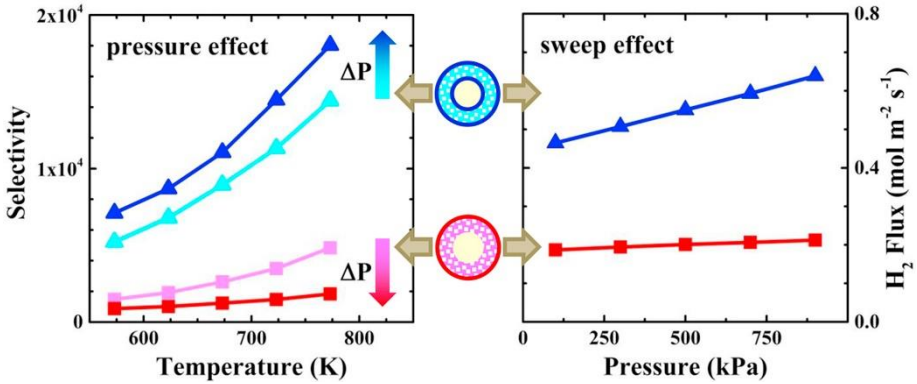
A. Arratibel et. al., *Sep. Pur. Tech.* **2018**, 203, 41

Investigaciones recientes de especial relevancia

Membranas de tipo Double Layered



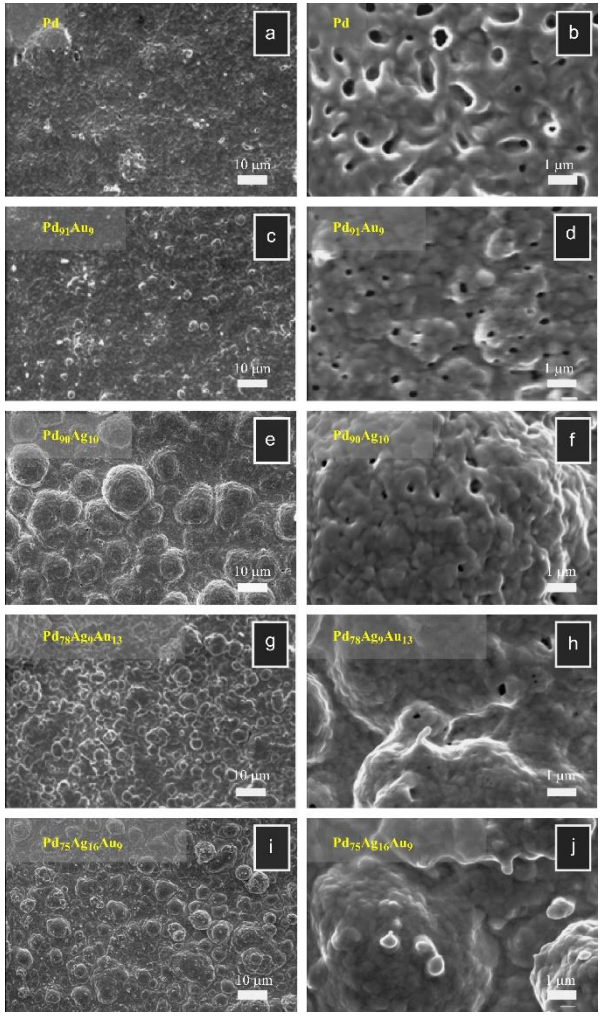




Mejora de la selectividad, incluso con presencia de defectos

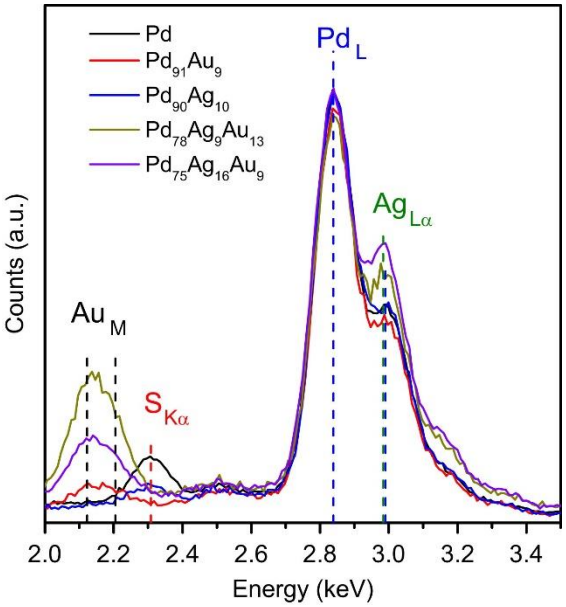
C. Zhao et. al., J. *Membr. Sci.* **2018**, 563, 388

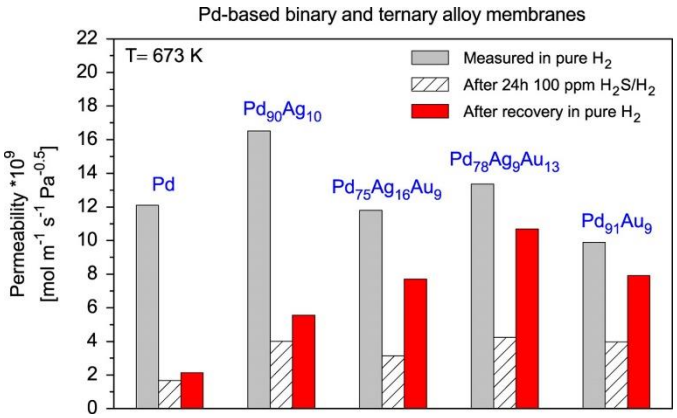
Investigaciones recientes de especial relevancia



Aleaciones Pd-X o Pd-X-Y

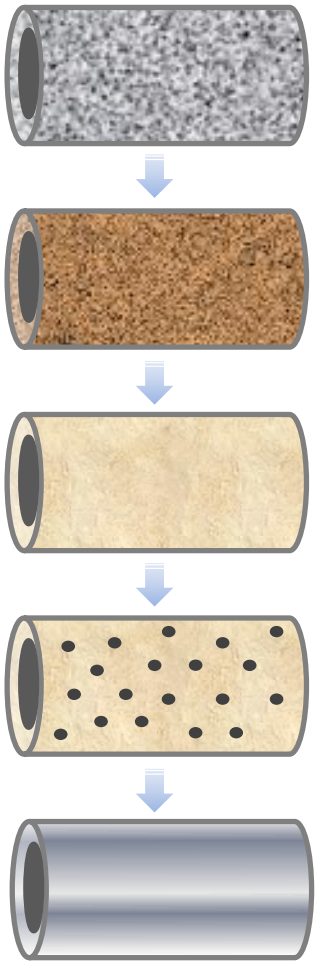
Búsqueda de mejores propiedades de la capa selectiva al H_2 (flujo de permeado, resistencia a contaminantes…)





F. Braun et. al., *J. Membr. Sci.* **2014**, 450, 299

PROCEDIMIENTO SÍNTESIS DE MEMBRANAS URJC



1. Limpieza inicial de los soportes PSS

Eliminar posibles contaminantes como polvo, grasa o suciedad en general

2. Oxidación

Generación de una capa estable de óxidos mixtos de Fe-Cr por calcinación en aire (T=600ºC, t=12 h)

3. Incorporación de interfases cerámicas (opcional)

Incorporación de diversos materiales a modo de interfase para modificar las propiedades superficiales del soporte: CeO_2, SiO_2 (amorfa, silicalita-1, SBA-15), TiO_2…

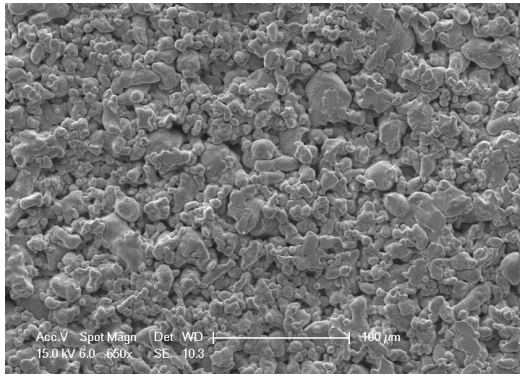
4. Activación superficial y de poros

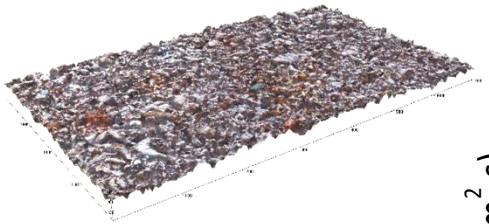
Deposición de unos primeros núcleos de Pd homogéneamente distribuidos

5. Deposición del paladio y/o aleaciones

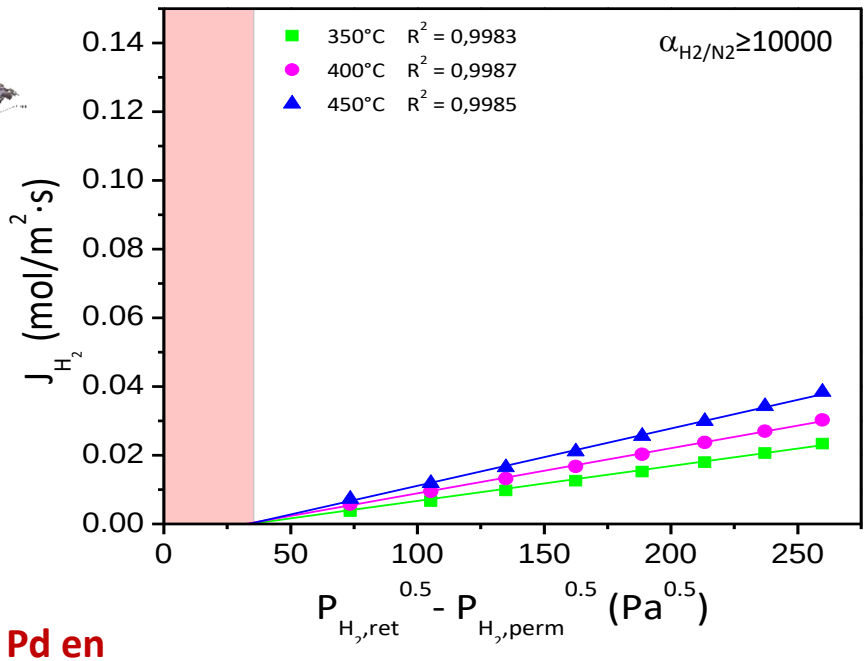
Generación de la capa selectiva al H_2 mediante *Electroless Pore-Plating* (ELP-PP)

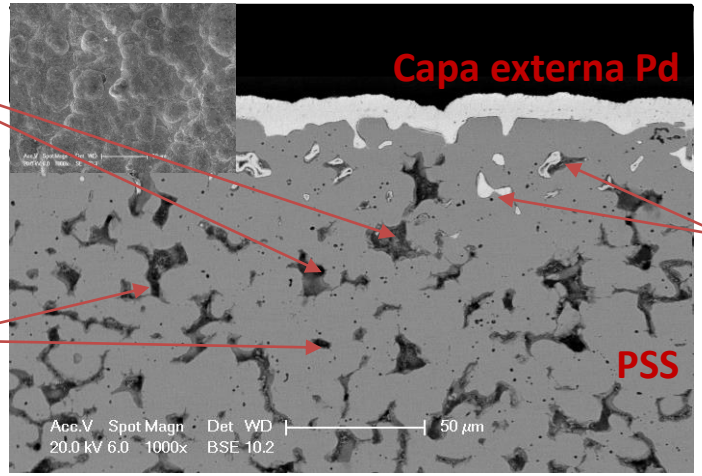
Membranas PSS-OXI/Pd





R_a = 4.579 ± 0.3 µm
(Similar a soporte PSS original)



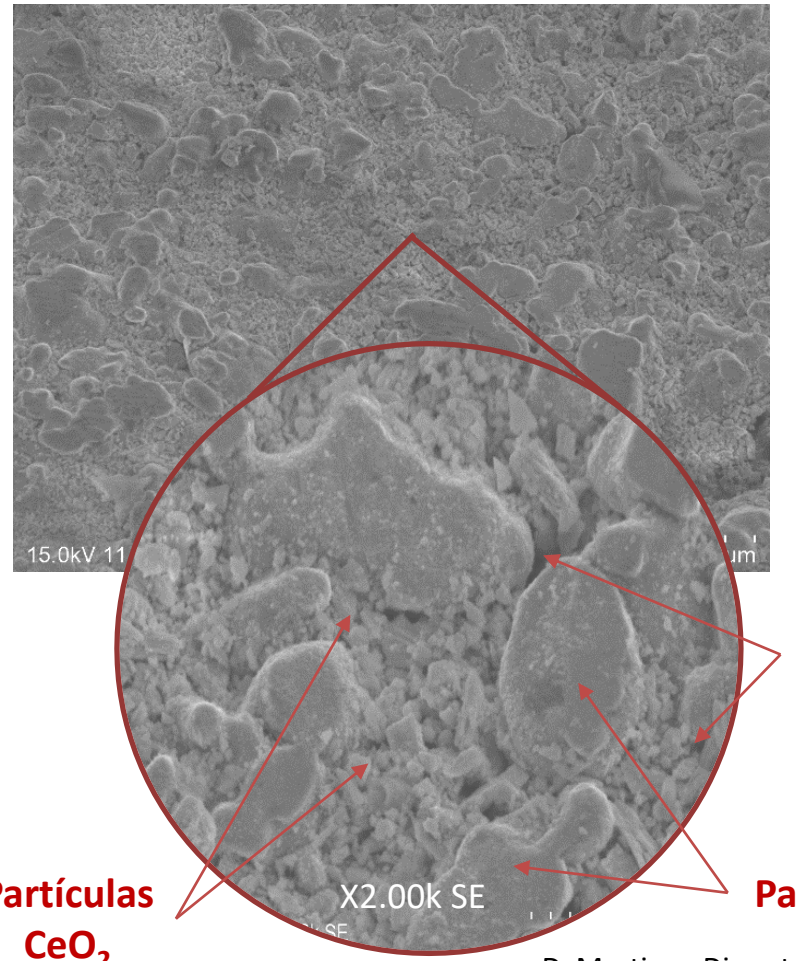


e_{Pd} ≈ 10-15µm

Resistencia adicional al proceso de permeación

J.A. Calles et. al., *Sep. Pur. Tech.* **2018**, 194, 10

Membranas PSS-CeO_2/Pd

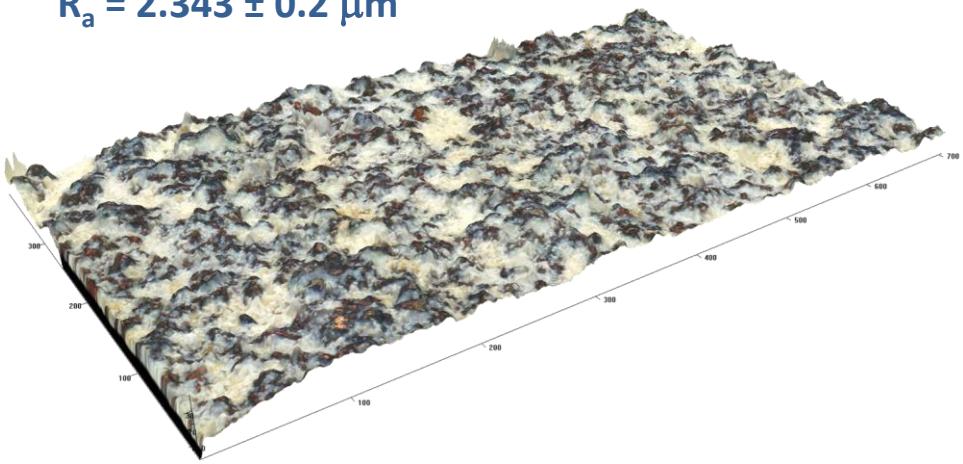


Porosidad abierta

Partículas CeO_2

Partículas PSS

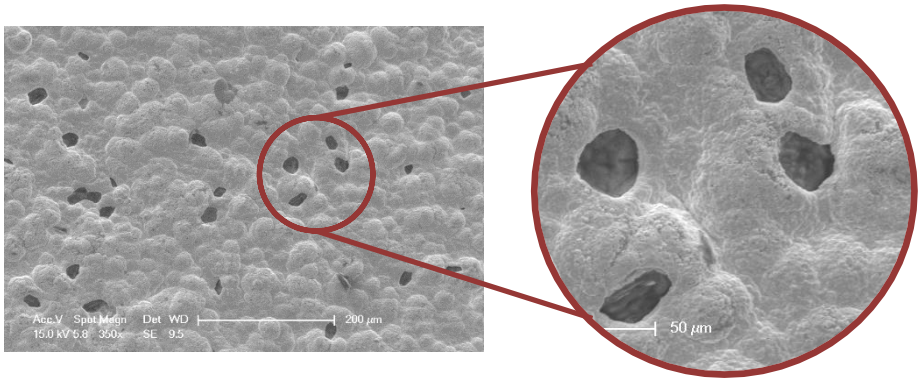
R_a = 2.343 ± 0.2 µm



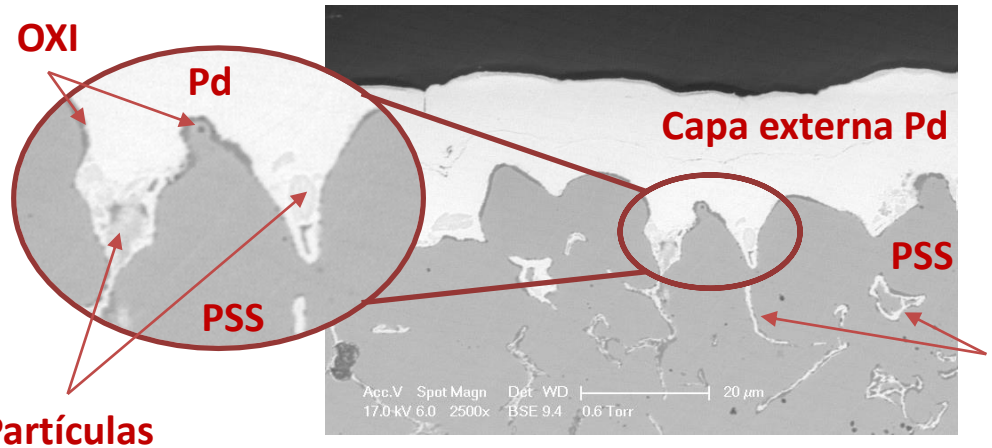
Reducción de la rugosidad superficial en 51% con respecto a PSS-OXI

D. Martinez-Diaz et. al., *14th International Conference on Inorganic Membranes* (ICIM, Alemania) **2018**

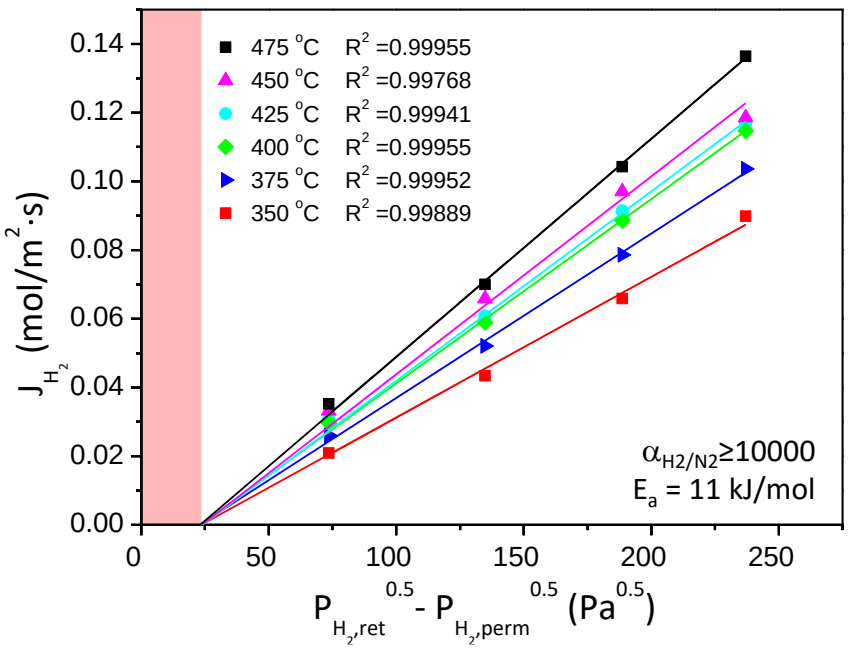
Membranas PSS-CeO_2/Pd



Estructura cavernosa, pero porosidad cerrada



$e_{Pd} \approx$ 10-13µm

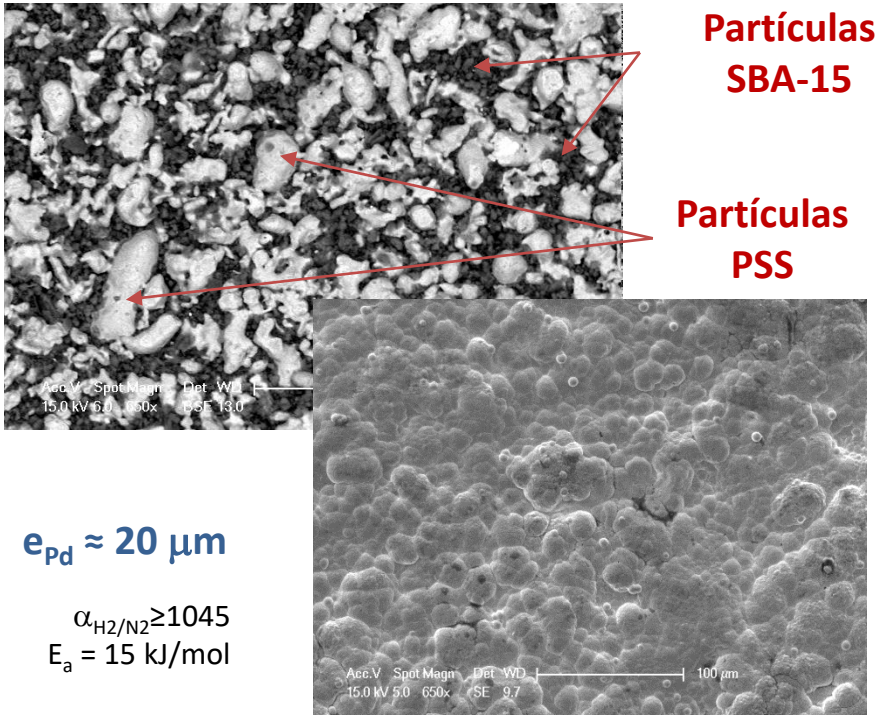


Menor e_{Pd}, mayor J_{H2} y menor resistencia

D. Martinez-Diaz et. al., enviado a *Sep. Pur. Tech.* **2018**

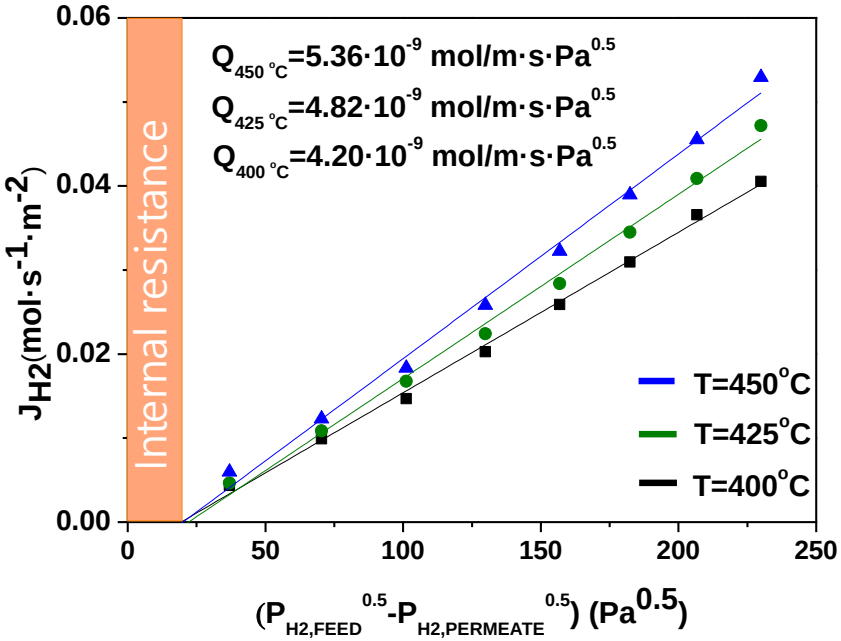
Membranas PSS-SBA-15/Pd

Material poroso funcionalizable combinado con ELP-PP, que permite mejorar la resistencia mecánica del conjunto PSS-SBA-15/Pd



$e_{Pd} \approx 20\ \mu m$

$\alpha_{H2/N2} \geq 1045$
$E_a = 15$ kJ/mol



D. Sanz et. al., *Euromembrane* ***2018*** (España)

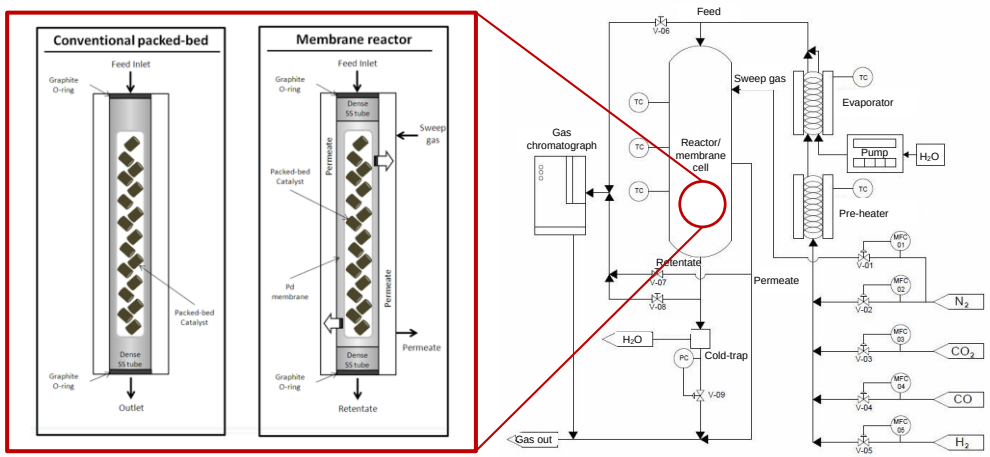
Reactor de membrana para WGSR

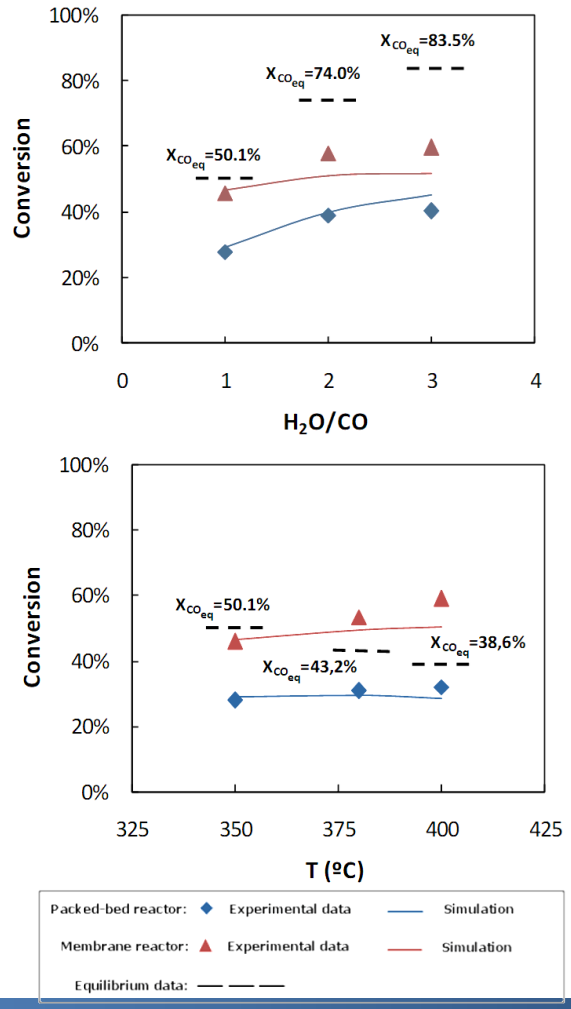
Universidad Rey Juan Carlos

Membranas PSS-OXI/Pd (ELP-PP)

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \quad \Delta H=-41 \text{ kJ/kmol}$$

Instalación experimental





Mejora evidente de la conversión con respecto a lecho fijo convencional, siendo posible sobrepasar el equilibro termodinámico base en ciertas condiciones de operación

Reactor de membrana para valorización energética

Universidad Rey Juan Carlos

ENEA Centro Ricerche Frascati

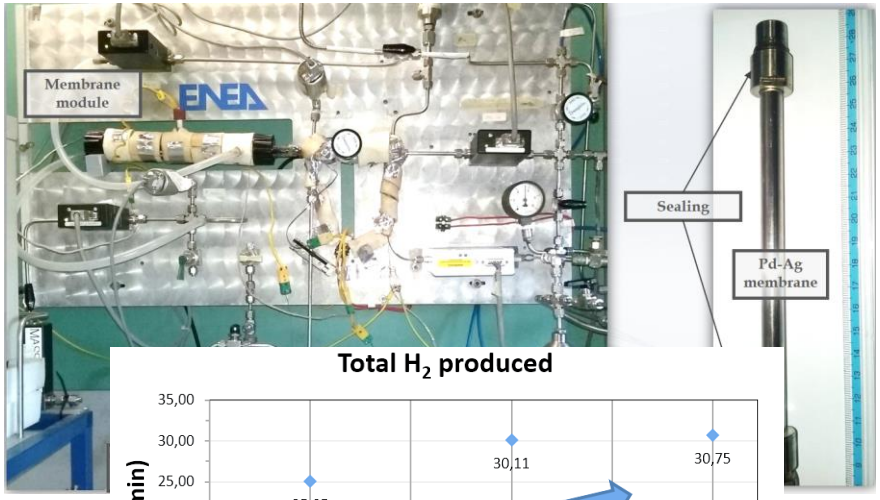
Olive mill wastewater (OMW, 50%)

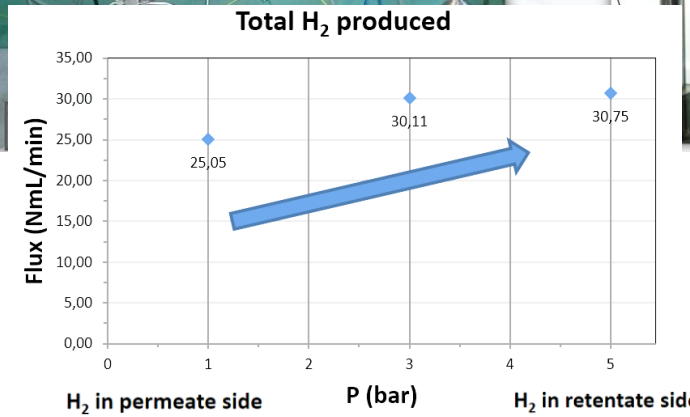
Típicamente, 1.25 L / kg olivas

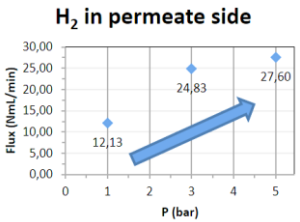
Características principales

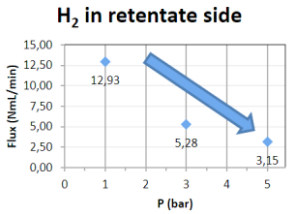
- ✓ Color marrón oscuro
- ✓ Ligeramente ácidas (pH = 5-6)
- ✓ Elevada carga orgánica (COD up to 200 g/L)
- ✓ Elevado contenido en poli-fenoles (0,5-25 g/L)
- ✓ Alto contenido en azúcares y material sólida

Es posible la generación de H_2 de elevada pureza a partir del agua residual OMW en condiciones más favorables a un proceso termoquímico tradicional



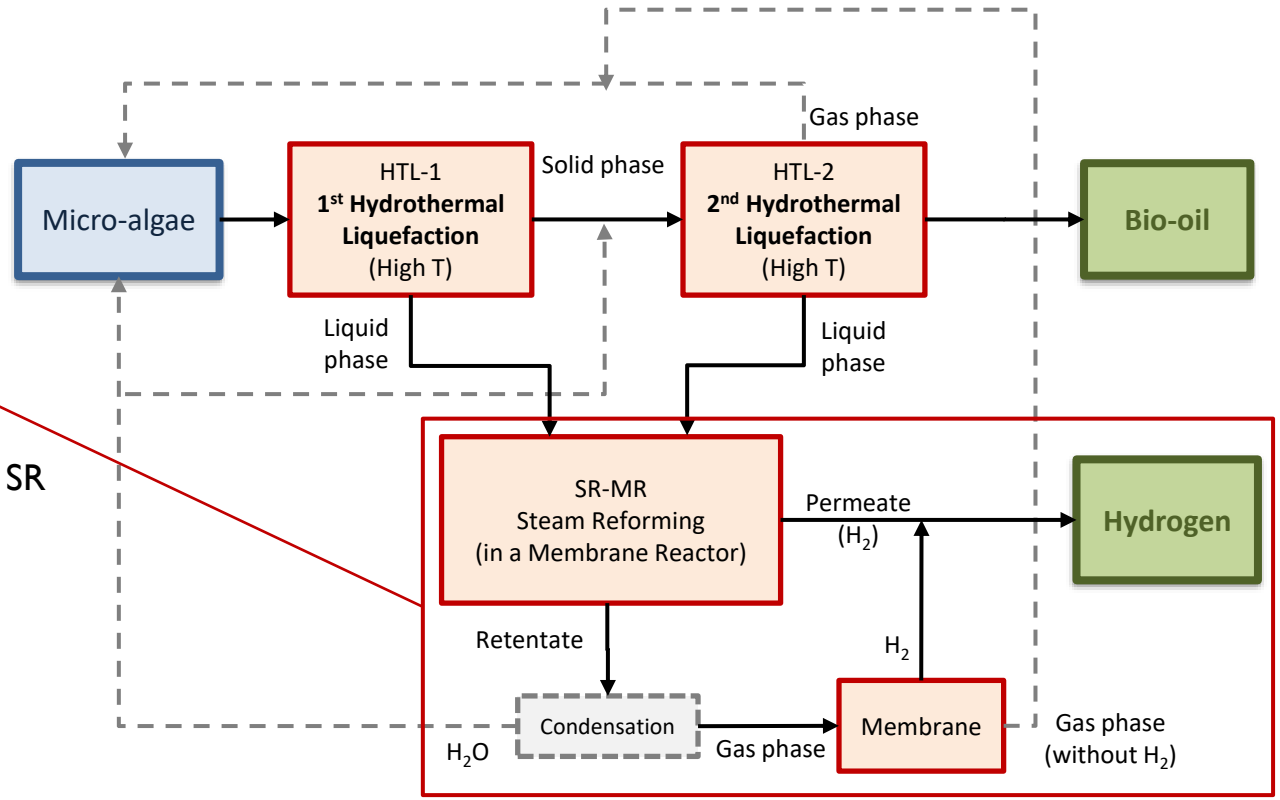






Integración en bio-refinerías

Universidad Rey Juan Carlos



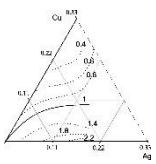
Membranas **PSS-Pd** como:

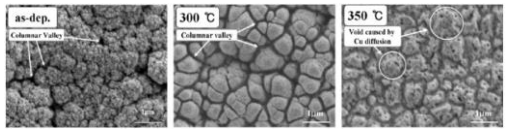
- **Separador** independiente
- **Reactor de membrana** para SR

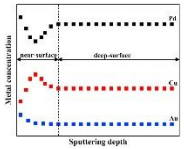
Proyecto en ejecución (2018-2020):

Producción de bio-aceite e hidrógeno a partir de microalgas mediante procesos de licuefacción hidrotérmica y reformado con vapor en reactores de membrana

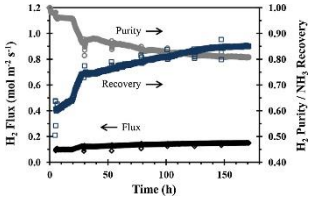
Homogeneidad y reproducibilidad en aleaciones *Pd-X* y *Pd-X-Y*
(composición óptima, condiciones aleación)

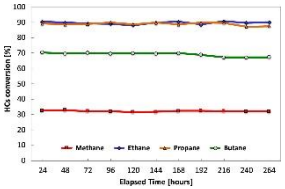




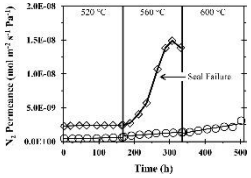


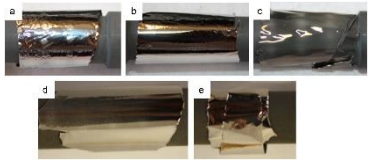
Estabilidad a largos tiempos de operación (demostración)



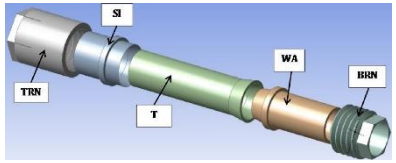


Estabilidad ante determinadas condiciones de operación
(ΔP, ciclos T, CO, H_2O, H_2S...)





Sistema de sellado y estanquidad



Costes de fabricación

Capa selectiva (Pd o aleaciones Pd)

Interfases y capas protectoras

Soportes, especialmente metálicos

Colegio Oficial Químicos de Madrid

Asociación Químicos de Madrid

MESA REDONDA

MEMBRANAS SELECTIVAS DE SEPARACIÓN DE H_2 EN PROCESOS DE CONVERSIÓN TERMOQUÍMICA

MEMBRANAS INORGÁNICAS DE BASE PALADIO PARA PRODUCCIÓN DE H_2 DE ELEVADA PUREZA

Dr. David Alique Amor (Universidad Rey Juan Carlos)

e-mail: david.alique@urjc.es

13 de noviembre de 2018

Colegio Oficial de Químicos de Madrid