

Estudio de membranas cerámico-poliméricas para la implementación en síntesis de metanol

Ignacio Elvira, Javier Lasobras, Jaime Soler, Javier Herguido, Miguel Menéndez

Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG)
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)
Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.
e-mail: gtmiguel@unizar.es

Resumen

Se ha estudiado la viabilidad del uso de membranas poliméricas de polibenzimidazol (PBI) depositadas en un soporte cerámico para separar agua de hidrógeno y dióxido de carbono, con el fin de poder implementarlas en un reactor de membrana para la síntesis de metanol. La extracción del agua o metanol del medio mejora el rendimiento de la reacción al desplazar el equilibrio.

Introducción

En la actualidad los combustibles fósiles aportan la gran mayoría de la energía consumida por los seres humanos. En la búsqueda de combustibles respetuosos con el medio ambiente, el metanol se posiciona como uno de los candidatos dado que se puede obtener a partir de hidrógeno obtenido por fuentes renovables y dióxido de carbono, eliminando así uno de los gases de efecto invernadero. El mayor inconveniente de la hidrogenación de CO₂ es que se trata se una reacción catalítica limitada por el equilibrio. Para solventar ese problema y con el fin de aumentar la conversión y la selectividad a metanol se ha propuesto el uso de reactores de membrana. Con la eliminación de los productos del medio de reacción, siguiendo el principio de Le Châtelier, se consigue desplazar el equilibrio hacia la formación de los mismos [1]. La mayor parte de los investigadores han utilizado membranas de zeolita, pero resulta difícil obtener dichas membranas

Por ello se va a analizar el uso de membranas poliméricas de PBI sobre un soporte de alúmina. Este tipo de membranas supone una opción económica y de mayor facilidad de síntesis, que otro tipo de materiales, para la separación de gases. El uso de PBI se debe a que presenta una mayor estabilidad térmica que la mayoría de los polímeros e incorpora grupos polares que facilitan la adsorción de agua [2].

Experimental

Para el estudio se ha preparado una serie de membranas de PBI de distintas características sobre un soporte cilíndrico de alúmina que tiene una capa fina de 200 nm. Para la síntesis se han preparado disoluciones con diferentes concentraciones de PBI (20%, 30% y 40%wt) en dimetilacetamida (DMAc). El método empleado para depositar la membrana es el “dip-coating” que se basa en sumergir el soporte en una disolución de polímero y retirarlo de la misma a una velocidad controlada. Posteriormente se evapora el disolvente en estufa a 60°C durante 24 h para que quede solo el polímero. Este procedimiento se repite varias veces para reducir el número de defectos.

Una vez preparadas las membranas se mide la permeación de nitrógeno a temperatura ambiente para seleccionar las que son más restrictivas al paso de los gases.

Para hacer los ensayos se ha trabajado con un módulo de membrana colocado en un horno eléctrico. A este se alimenta a un lado de la membrana una mezcla de H₂, CO₂ y H₂O de composición 68:23:9%, y al otro lado Ar como gas de barrido. Los gases de salida pasan por unos condensadores para retener el agua, y posteriormente se analizan en un cromatógrafo de gases.

Los experimentos se han realizado a 160, 180 y 200 °C, y a 6, 16 y 26 bar. Los caudales utilizados han sido de 133 mL (STP)/min a ambos lados de la membrana.

Resultados y discusión

Las permeaciones de N₂ a temperatura ambiente de las membranas preparadas son de 1·10⁻⁵ mol/m²·s·Pa para una disolución del 20%; 8·10⁻⁶ mol/m²·s·Pa para 30% y 4·10⁻⁷ mol/ m²·s·Pa para 40%, en todos los casos con 3 capas de PBI.

En función de los resultados se ha comprobado que cuanto mayor es la concentración del PBI en la disolución, menor es la permeación de los gases. Por lo que para realizar los experimentos se ha elegido la membrana preparada con una disolución al 40%wt de PBI.

En el caso de la temperatura, se realizaron ensayos con la membrana obtenida a partir de la disolución al 40% a una presión de 6 bar y modificando la temperatura entre 160-200°C. Se observa que un aumento en la temperatura de trabajo redonda en una disminución en el factor de separación del agua frente a la de los gases (Figura 1). Los mejores resultados se han obtenido a 160°C

Para el estudio de la influencia de la presión se emplea la temperatura que ha reportado mejores resultados, 160°C. Los experimentos muestran que al incrementar la presión se produce un aumento en el factor de separación del agua frente a los gases (Figura 2). Los mayores factores de separación se han obtenido a 26 bar (H_2O/CO_2 de 5,5 y H_2O/H_2 de 2,5).

Conclusiones

Las membranas de PBI pueden ser una opción para la separación de agua de los gases. Los resultados

obtenidos en los experimentos muestran que la temperatura más baja (160°C) y la presión más alta estudiada (26 bar) permitirían el uso de esta membrana en la reacción de síntesis de metanol, condiciones que además favorecen la formación de metanol.

Viendo que este tipo de membranas tienen potencial, habría que optimizar la síntesis e investigar las condiciones experimentales más apropiadas para esta reacción.

Referencias

- [1] RASO, R., TOVAR, M., LASOBRAS, J., HERGUIDO, J., KUMAKIRI, I., ARAKI, S., MENÉNDEZ, M. Zeolite membranes: Comparison in the separation of $H_2O/H_2/CO_2$ mixtures and test of a reactor for CO_2 hydrogenation to methanol. *Catalysis Today*. 2021, 364, 270-275. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.03.014>.
- [2] SÁNCHEZ, J. MOF-based polymeric membranes for CO_2 capture. Universidad de Zaragoza, 2019. Tesis doctoral.

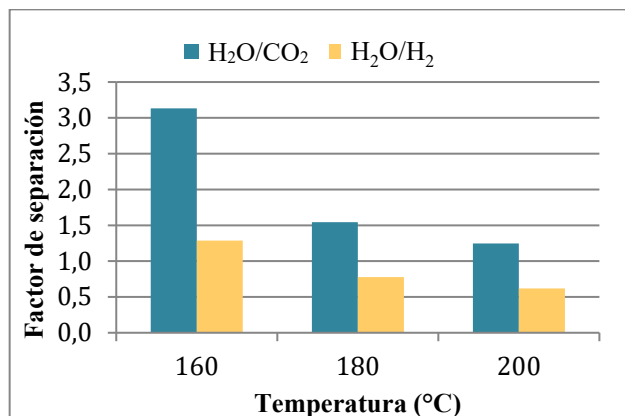


Figura 1. Evolución del factor de separación, del CO_2 y el H_2 respecto al agua, con la temperatura. P= 6 bar

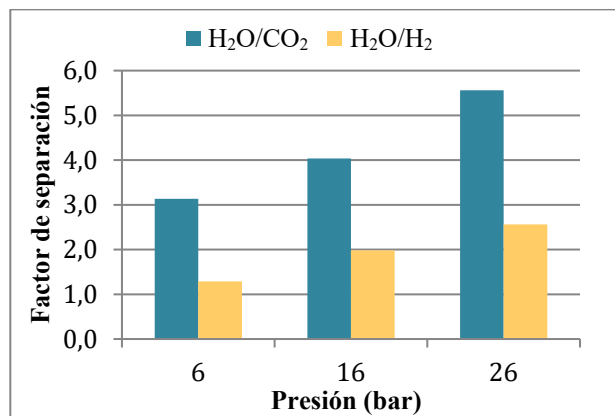


Figura 2. Evolución del factor de separación, del CO_2 y el H_2 respecto al agua, con la presión. T=160°C