

DESARROLLO DE MEMBRANAS CATALÍTICAS PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

Agustina Dalla Fontana^A

^A*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica INCAPE-UNL-CONICET*

Área: Ingeniería

Sub-Área: Otras ingenierías y tecnologías

Grupo: Y

Palabras clave: membranas catalíticas, aleación PdAu, producción de hidrógeno.

INTRODUCCIÓN

El empleo de reactores de membrana (RMs) para la producción de hidrógeno de alta pureza se presenta como una alternativa atractiva, ya que la integración de las etapas de reacción y separación permiten obtener mayores conversiones cuando se los compara con los procesos convencionales. Por este motivo, desde hace varias décadas las membranas en base a Pd y sus aleaciones se presentan como una alternativa viable para su aplicación en este tipo de procesos para la obtención de hidrógeno, teniendo especial consideración su elevada selectividad hacia el hidrógeno (Mendes y col., 2010). Uno de los procesos que ha ganado mayor interés para la producción de hidrógeno es el reformado seco de metano (DRM). Cuando el mismo se lleva a cabo en RMs generalmente el catalizador es empacado del lado del retenido, donde el hidrógeno producido difunde a través del lecho catalítico hacia la superficie de la membrana. El uso de membranas catalíticas permite una remoción más rápida y efectiva del hidrógeno a través de la membrana, debido al contacto directo entre el catalizador y la película selectiva. Se ha reportado que los catalizadores basados en metales nobles son activos para la reacción DRM. Los catalizadores de Ru soportados sobre óxidos mixtos de $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ han demostrado ser activos y estables para la reacción DRM, (Faroldi y col., 2011) El objetivo del presente trabajo es optimizar las condiciones de síntesis de membranas catalíticas, donde la fase activa se deposita sobre la película selectiva de membranas binarias de PdAu.

METODOLOGÍA

Preparación de las membranas de PdAu

Como soportes de las membranas se emplearon discos porosos de acero inoxidable. Los mismos se modificaron con zirconia mediante el método de dip-coating asistido por vacío (Tarditi y col., 2013). La síntesis de las membranas se lleva a cabo mediante la técnica de electroless plating. Para el caso de las membranas de PdAu se deposita en primer lugar el paladio en dos etapas de 60 min y luego el oro en una etapa de 20 min. El procedimiento de síntesis continúa hasta que la membrana sea impermeable al flujo de N_2 a temperatura ambiente y a un ΔP de 10 kPa. Las muestras se calientan luego a 773 K en atmósfera de H_2 para favorecer la formación de la aleación.

Preparación del catalizador

El soporte Ru(0,6%)/La₂O₃(27%)-SiO₂ fue preparado mediante impregnación a humedad incipiente de La sobre SiO₂ y calcinado a 823 K en flujo de aire. Posteriormente se incorporó el Ru mediante la misma técnica, logrando una concentración teórica de 0,6%p/p de Ru (Faroldi y col., 2011).

Deposición del catalizador sobre las membranas

El catalizador fue depositado sobre la superficie de la película de PdAu empleando dip-coating a partir de una suspensión al 10% de Ru(0,6%)/La₂O₃(27%)-SiO₂ en etanol anhidro. Para incrementar la adherencia del catalizador en la superficie de la película, las membranas fueron funcionalizadas con una solución de 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) en tolueno anhidro bajo atmósfera inerte a 383 K durante 1 hora. Luego de esta etapa, las membranas se secaron en atmósfera de nitrógeno y se depositó el catalizador. Una vez completada esta etapa, las membranas fueron secadas en estufa y luego calentadas empleando flujo de inerte hasta 823 K, misma temperatura a la que se redujeron durante 2 horas en atmósfera de H₂.

Caracterización de las muestras

Las imágenes de la superficie externa de las muestras fueron obtenidas empleando un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL, modelo JSM-35C.

Los análisis de XPS se llevaron a cabo en un sistema multi-técnica (SPECS) equipado con una fuente de rayos X dual de Mg/Al y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150. Los datos fueron adquiridos luego del tratamiento en atmósfera de H₂(5%)/Ar a 673K en la pre-cámara del equipo. Para el análisis cuantitativo se consideraron las regiones correspondientes a La 3d, C 1s, O 1s, Si 2p, Ru 3d, Ru 3p, Pd 3d y Au 4f. El tratamiento de datos se efectuó con el programa CasaXPS (Casa Software Ltd, UK).

Las experiencias de permeación de las membranas fueron llevadas a cabo en un dispositivo de permeación diseñado en nuestro laboratorio (Tarditi y col., 2011). Todos los gases fueron introducidos en el permeador mediante controladores de flujo másico. Se utilizó una corriente de N₂ como gas de barrido del lado de permeado. Se permitió variar la presión del lado retenido mientras se mantuvo constante en 100 kPa del lado permeado. El caudal permeado de H₂ ó N₂ fue medido mediante caudalímetros de burbuja. El área de permeación de las membranas fue de 1,2 cm².

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto de la funcionalización con APTES en la adherencia del catalizador

En la **Tabla 1** se presentan a modo de resumen las características principales de las muestras preparadas en este trabajo. En el caso de la membrana MC1 (en la cual se depositó el catalizador mediante dip-coating directamente sobre la superficie de la membrana de PdAu) se pudo observar que, si bien la ganancia en peso luego del secado a 353 K en estufa fue de 15,4 mg, la película depositada no fue estable y se

Tabla 1: Características de las membranas preparadas.

Membrana	APTES	Malla [mesh]	Δm [mg]
MC1	No	-	15,4
MC2	Si	-	7,0
MC3	Si	100	4,7
MC4	Si	200	0,6

desprendió luego de la reducción a 823 K durante dos horas. En vista de esto y con el objetivo de aumentar la adherencia y estabilidad del catalizador en la membrana, se procedió a realizar la funcionalización de la superficie con APTES. El anclaje de la molécula de APTES a la superficie se produce generalmente por enlace covalente con los grupos óxido o hidroxilo de la misma, formados generalmente como resultado de su interacción con el medio, con los grupos hidroxilos terminales del APTES. Los grupos amino terminales (-NH₂) de la molécula de APTES son hidrolizados y pueden enlazarse con el catalizador. La membrana MC2 presentó una ganancia en peso de 6,4 mg, sin evidenciar pérdida de peso luego de la reducción a 823K (**Tabla 1**). Además, se logró obtener una distribución superficial homogénea del catalizador. La correcta funcionalización superficial se corroboró por XPS. Se encontró que la relación superficial N 1s/Pd 3d_{3/2} incrementa de 0,39 a 2,50 para el caso de la membrana sin funcionalizar y funcionalizada con 200 µL de APTES, respectivamente. En cuanto a la estabilidad del APTES frente a la temperatura, no se observaron cambios morfológicos mediante SEM antes y después del calentamiento a 823 K.

Efecto del tamizado del catalizador

Si bien se obtuvo una distribución homogénea, se observó la presencia de algunos aglomerados, como se muestra en la **Figura 1**. Con el objetivo de minimizar el tamaño de estos aglomerados e incrementar la dispersión del catalizador sobre la superficie, se tamizó el sólido como paso previo a su dispersión en etanol anhidro. Para ello se prepararon dos membranas, utilizando sólidos tamizados con dos mallas de 100 y 200 mesh, lo cual permite obtener partículas con tamaño menor a 150 µm y a 74 µm, para la MC3 y la MC4, respectivamente. Las dos membranas fueron modificadas con

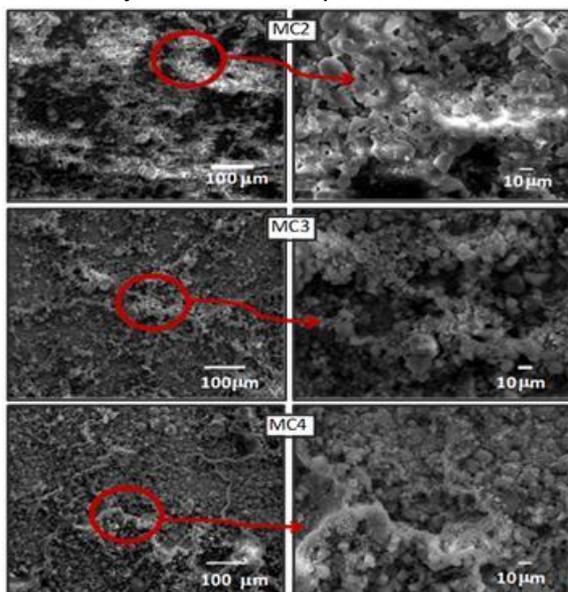


Figura 1: Efecto del tamizado del catalizador en el cubrimiento. Membrana MC2 sin tamizado, MC3 con malla 100 mesh y MC4 malla 200 mesh.

APTES y para la deposición del catalizador se emplearon 8 ciclos de inmersión-secado.

En la **Figura 1** se presentan las imágenes de SEM de la superficie de las membranas MC3 y MC4 obtenidas luego de la deposición del catalizador, seguido de reducción a 823 K en atmósfera de hidrógeno. Puede observarse un cubrimiento uniforme en la membrana MC3, consistente con la mayor ganancia en masa (**Tabla 1**). Al comparar la morfología de las membranas MC2 y MC3 se puede observar una distribución más homogénea con agregados de menor tamaño para el caso de la segunda. La membrana catalítica MC4 presentó un menor cubrimiento a igual número de ciclos de inmersión-secado que la membrana MC3.

Debido a que se desea obtener hidrógeno de elevada pureza mediante el empleo de las membranas catalíticas

es requisito indispensable que la deposición del APTES sobre la superficie no modifique su permo-selectividad. Para evaluar la existencia de este efecto, una membrana de PdAu, fue evaluada antes y después de la funcionalización con APTES. Para ello, las propiedades permo-selectivas fueron medidas a 673 K antes y después

del tratamiento. Esta membrana presentó una permeabilidad de hidrógeno de $1,2 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ m m}^{-2} \text{ Pa}^{-0.5}$, valor que no se modificó luego del tratamiento con APTES. Este valor está en el rango del reportado para membranas de estas características, el cual está constituido por valores entre $0,9\text{-}1,3 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ m m}^{-2} \text{ Pa}^{-0.5}$ a 673 K y 50 kPa (Tarditi y col., 2013). No se detectó flujo de nitrógeno, indicando que la misma está compuesta por una película continua libre de defectos.

Propiedades superficiales de las membranas catalíticas

Tabla 2: Propiedades superficiales de las muestras preparadas.

Muestra	Ru 3d _{5/2} /La 3d _{5/2}	Ru/(La+Si)	Ru 3d _{5/2} [eV]	La 3d _{5/2} [eV]
MC2	0,052	0,0050	280,1	834,8
MC3	0,024	0,0031	280,3	834,9
Polvo (reducido a 673 K)	0,075	0,0065	280,2	834,9

En la **Tabla 2** se presenta la relación atómica Ru 3d_{5/2}/La 3d_{5/2} y Ru/(La+Si) para las membranas MC2 y MC3 en comparación con los datos correspondientes al catalizador en

polvo (CP). La relación Ru 3d_{5/2}/La 3d_{5/2} para las membranas MC2 y MC3 es inferior a la observada en el catalizador en polvo luego del mismo tratamiento a 673 K. Esto podría deberse a una redisolución del Ru al ser dispersado en etanol, lo cual fue corroborado fluorescencia de rayos X (datos no mostrados). Es importante remarcar que, para estas dos muestras, el catalizador no fue calcinado previo a la dispersión en etanol, teniendo en cuenta que para el sistema catalítico Ru/La₂O₃-SiO₂, se ha reportado que si se realiza una calcinación se obtienen una baja velocidad de reacción y desactivación del catalizador (Faroldi y col., 2011). En todas las muestras, la posición correspondiente a la señal de La 3d_{5/2} fue de $834,4 \pm 0,1$ eV, tomando como referencia la posición del C 1s ubicado a 284,6 eV. Esto está en relación con lo reportado previamente para el catalizador en polvo (Faroldi y col., 2011). Luego de la reducción a 673 K, la posición correspondiente a Ru 3d_{5/2} fue para todas las muestras $280,2 \pm 0,1$ eV, indicando que el Ru se encuentra reducido (**Tabla 2**).

CONCLUSIONES

Se lograron sintetizar membranas catalíticas basadas en aleaciones binarias de PdAu, empleando como catalizador Ru(0,6%) soportado sobre un sistema binario La₂O₃(27%)SiO₂. La adherencia del catalizador a la membrana de PdAu se incrementó notablemente gracias a la funcionalización superficial con APTES; lográndose obtener un depósito homogéneo de catalizador.

REFERENCIAS

- Faroldi B. M., Lombardo E. A., Cornaglia L. M.,** 2011. Ru/La₂O₃-SiO₂ catalysts for hydrogen production in membrane reactors. *Catal. Today*, 172, 209-217.
- Mendes D., Chibante V., Zheng J.-M., Tosti S., Borgognoni F., Mendes A., Madeira L. M.,** 2010. Enhancing the production of hydrogen via water-gas shift reaction using Pd-based membrane reactors. *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 12596-12608.
- Tarditi A. M., Braun F., Cornaglia L. M.,** 2011. Novel PdAgCu ternary alloy: Hydrogen permeation and surface properties. *Appl. Surf. Sci.*, 257, 6626-6635.
- Tarditi A. M., Gerboni C., Cornaglia L. M.,** 2013. PdAu membranes supported on top of vacuum-assisted ZrO₂-modified porous stainless-steel substrates. *J. Membrane Sci.*, 428, 1-10.