

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL
LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**



Tesis presentada como parte de los requisitos de la
Universidad Nacional del Litoral para la obtención del
Grado Académico de: **Doctor en Ingeniería Química**

En el campo de: **Desarrollo de materiales**

Título de la tesis: **Síntesis y caracterización de membranas
compuestas para su aplicación en reactores de producción de
hidrógeno.**

Institución donde se realizó: **Instituto de Investigaciones en Catálisis y
Petroquímica (INCAPE, UNL – CONICET)**

Autora: **Ing. María Laura Bosko**

Directora: **Ing. Laura M. Cornaglia**

Co-Director: **Ing. Eduardo A. Lombardo**

Miembros del Jurado: **Dr. José Marchese**

Dr. Oscar de Sanctis

Dr. Roberto Arce

*Si supiera que el mundo se acaba mañana,
yo, hoy todavía, plantaría un árbol.
Martin Luther King*

ÍNDICE

RESUMEN	viii
AGRADECIMIENTOS	ix
CAPITULO 1	2
Introducción	2
1.1 El hidrógeno como vector de energía	2
1.2 Membranas selectivas al hidrógeno	3
Membranas de Pd y sus aleaciones	5
Membranas inorgánicas	6
Membranas de metales puros	6
Membranas de aleaciones cristalinas	7
Membranas amorfas	7
Membranas microporosas de carbón	8
Membranas cerámicas con transporte iónico	8
Membranas poliméricas	8
1.3 Membranas compuestas de Pd y sus aleaciones	9
Sustrato poroso	9
Modificación del sustrato	10
Síntesis hidrotérmica de zeolita NaA (ZNaA)	11
Recubrimiento por inmersión (dip coating)	12
Síntesis de las membranas compuestas de paladio y aleaciones	13
Mecanismos generales de permeación	15
Modelo dusty gas	15
Permeanza de un gas i en un medio poroso	17
Mecanismo Knudsen	17
Mecanismo viscoso (Poiseuille)	18
Mecanismo de difusión-solución	19
Desviaciones a la ley de Sievert	19
Permeabilidad de H_2	21
Permeanza de H_2	22
Selectividad ideal	23
1.4 Aplicación en reactores de membranas	23
1.5 Objetivos	28
1.6 Bibliografía	29

CAPITULO 2	38
Metodología experimental	38
2.1 Síntesis de membranas compuestas de Pd y Pd-Ag	38
Soporte poroso	38
Acondicionamiento del sustrato	39
Alternativa A	39
Alternativa B	39
Deposición del compuesto intermedio	40
Síntesis hidrotérmica de zeolita NaA	40
Deposición por inmersión (dip coating) de α y γ alúminas y zeolita NaA	41
Deposición de la película metálica	42
Activación	42
Deposición metálica autocatalítica	43
Deposición de paladio	44
Deposición secuencial de paladio y plata	44
Condiciones de síntesis	44
2.2 Tratamientos térmicos de las membranas de Pd y Pd-Ag	46
2.3 Aplicación en reactor de membrana	48
2.4 Caracterización de las membranas	49
Difracción de rayos X (DRX)	49
Microscopía electrónica de barrido (SEM)	51
Espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDS)	52
Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	52
Análisis cuantitativo	53
2.5 Bibliografía	55
CAPITULO 3	57
Membranas compuestas de paladio con zeolita NaA como modificador del sustrato	57
3.1 Sustrato modificado	57
Acondicionamiento del sustrato	57
Síntesis de zeolita NaA (ZNaA)	57
Siembra de núcleos	57
Síntesis hidrotérmica (SH)	58
Caracterización	59
Difracción de rayos X (DRX)	59
Microscopía electrónica de barrido (SEM)	60
Espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDS)	62
Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	63
Medidas de permeación de N_2	63

Contenido

3.2 Membranas compuestas de paladio	65
Deposición metálica	65
Proceso de activación	65
Alternativa a	65
Alternativa b	66
Deposición autocatalítica	66
Tratamientos térmicos	68
Caracterización	69
Difracción de rayos X (DRX)	69
Microscopía electrónica de barrido (SEM)	69
Espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDS)	72
Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	72
Medidas de permeación	74
3.3 Análisis comparativo con membranas reportadas en la literatura	77
3.4 Conclusiones	79
3.5 Bibliografía	80
CAPITULO 4	83
Membranas compuestas de Paladio con sustrato modificado mediante recubrimiento por inmersión	83
4.1 Sustrato modificado	83
Acondicionamiento del sustrato	83
Deposición mediante recubrimiento por inmersión	83
Mezclas de alúminas	84
Pre-activación de los mezclas B y C	84
Preparación de las suspensiones	84
Recubrimiento del sustrato	84
Caracterización	85
Difracción de rayos X (DRX)	85
Microscopía electrónica de Barrido (SEM)	86
Espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDS)	88
Medidas de permeación de N ₂	88
4.2 Membranas compuestas de paladio	89
Deposición metálica	89
Proceso de activación	89
Deposición autocatalítica	89
Tratamientos térmicos	90
Caracterización	91
Difracción de rayos X (DRX)	91
Microscopía electrónica de barrido (SEM)	92
Espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDS)	93
Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	93
Medidas de permeación	94

Contenido

4.3 Análisis comparativo con membranas reportadas en la literatura	96
4.4 Conclusiones	99
4.5 Bibliografía	100
CAPITULO 5	102
Membranas compuestas de Pd-Ag con sustrato modificado mediante recubrimiento por inmersión	102
5.1 Sustrato modificado	102
Acondicionamiento del sustrato	102
Deposición mediante recubrimiento por inmersión	103
Deposición de (α y γ) alúminas	103
Deposición de ZNaA	103
Preparación de las suspensiones	103
Recubrimiento del sustrato	104
Medidas de permeación de N ₂	104
5.2 Membranas compuestas de paladio-plata	106
Deposición metálica	106
Proceso de activación	106
Deposición autocatalítica	106
Tratamientos térmicos	108
Caracterización	109
Difracción de rayos X (DRX)	109
Microscopía electrónica de barrido (SEM)	113
Espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDS)	116
Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	119
Variación de la energía libre de Gibbs de segregación	121
Efecto de la difusión de H ₂ sobre la segregación de la Ag	123
Medidas de permeación	124
Membranas tratadas a 500°C	124
Membranas tratadas a 550°C	126
5.3 Análisis comparativo con membranas reportadas en la literatura	128
5.4 Conclusiones	130
5.5 Bibliografía	131
CAPITULO 6	134
Membranas compuestas de Pd-Ag con deposiciones metálicas cortas	134
6.1 Sustrato modificado	134
Medidas de permeación de N ₂	134

Contenido

6.2 Membranas compuestas de paladio-plata	135
Deposición metálica	135
Tratamientos térmicos	137
Caracterización	138
Difracción de rayos X (DRX)	138
Microscopía electrónica de barrido (SEM)	141
Espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDS)	144
Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	146
Medidas de permeación	148
6.3 Análisis comparativo con membranas reportadas en la literatura	150
6.4 Conclusiones	152
6.5 Bibliografía	153
CAPITULO 7	155
Mecanismo de transporte de hidrógeno en membranas compuestas de Pd y Pd-Ag	155
7.1 Introducción	155
7.2 Flujos de H₂ y N₂ en membranas compuestas	155
7.3 Determinación de las contribuciones viscosa, Knudsen, y Sievert	159
Datos experimentales	159
Método de cálculo	160
7.4 Procesamiento de datos experimentales	166
Pd/NaA80-SH1-vac/PSS	166
PdAg-20/ α - γ -Al ₂ O ₃ -Pd/PSS*	168
Tratamiento térmico a 500°C	168
Tratamiento térmico a 550°C	171
Datos de otras membranas sintetizadas	174
7.5 Análisis comparativo con membranas reportadas en la literatura	174
Membranas de Pd	175
Membranas de Pd-Ag	176
7.6 Conclusiones	179
7.7 Bibliografía	180

CAPITULO 8	183
Membranas compuestas de Pd y Pd-Ag empleadas en la reacción de reformado seco de CH₄	183
8.1 Membranas de Pd-Ag con sustrato modificado mediante recubrimiento por inmersión	184
Evaluación en el RM	184
Caracterización de las membranas	188
Difracción de rayos X	188
Microscopía de barrido electrónico (SEM)	189
Espectroscopia de rayos X dispersiva en energía (EDS)	192
Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	194
8.2 Membrana de PdAg con deposiciones metálicas cortas	195
Evaluación en el RM	195
Caracterización de la membrana	198
Difracción de rayos X	198
Microscopía electrónica de barrido (SEM)	199
Espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDS)	201
8.3 Membrana Pd/NaA-SH1-vac/PSS	202
Evaluación	202
8.4 Comparación entre reactores de membranas propios	206
8.5 Conclusiones	207
8.6 Bibliografía	208
CAPITULO 9	210
Conclusiones y perspectivas futuras	210
9.1 Conclusiones generales	210
9.2 Perspectivas futuras	211
ANEXO I	214
Sistemas cristalinos	214
AI.1 Los índices de Miller	216
AI.2 Distancia interplanar (d)	217
AI.3 El paladio y la plata	218
AI.4 Bibliografía	220

Contenido

Anexo II	221
Nomenclatura	221
AII.1 Parámetros generales	221
AII.2 Parámetros relacionados con el transporte de materia	221
AII.3 Parámetros relacionados con técnicas de caracterización	222

RESUMEN

El objetivo de esta tesis fue contribuir en uno de los grandes retos de las últimas décadas, como es el desarrollo de la economía del hidrógeno. Para este propósito, se profundizó en el estudio de las membranas compuestas de Pd y sus aleaciones.

Durante el desarrollo de esta tesis, se sintetizaron, caracterizaron y evaluaron membranas compuestas de Pd y Pd-Ag soportadas en sustrato poroso (316 L). Por otro lado, se destaca su empleo en un reactor de membrana (RM) para la producción de hidrógeno mediante la reacción de reformado seco de metano.

Para la preparación de las membranas, fue indispensable modificar la rugosidad del sustrato poroso (acero inoxidable 316 L). Con este propósito, se desarrollaron y optimizaron dos técnicas: la síntesis hidrotérmica in situ de zeolita NaA (ZNaA), y el recubrimiento por inmersión de α y γ Al_2O_3 pre-activadas (ó ZNaA) con intercalación de deposiciones cortas de Pd, para mejorar la adherencia del modificador al acero poroso. Las deposiciones de paladio y plata, se llevaron a cabo mediante la técnica conocida como deposición metálica autocatalítica (electroless plating). La aplicación de vacío, fue una herramienta muy valiosa, empleada en las distintas etapas de la síntesis, tanto del modificador del sustrato como de la película metálica.

Las membranas sintetizadas se caracterizaron abordando distintos aspectos. Difracción de rayos X (DRX) se empleó para analizar la formación de aleaciones cristalinas en las películas depositadas durante el templado, como así también la deposición de los compuestos modificadores del sustrato. Para el análisis de la morfología de las membranas compuestas se empleó la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) y el perfil de concentración del metal y de los componentes del modificador del soporte poroso se analizó por espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDS). Las características superficiales de las membranas se estudiaron mediante la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

El transporte de hidrógeno en las membranas compuestas se estudió considerando un modelo de transferencia de materia y una membrana compuesta por varias capas en serie. La contribución del mecanismo de difusión-solución pudo aislarse permitiendo una mejor comparación entre las membranas.

La zeolita NaA fue un modificador efectivo del sustrato. La membrana compuesta de Pd-Ag, con zeolita NaA como modificador, depositado mediante recubrimiento por inmersión, presentó una permeancia de H_2 de $6,9 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-0,5}$ a 450°C con una selectividad comprendida entre 400 y 800. Esta membrana se mantuvo a elevadas temperaturas durante más de 500 horas.

La membrana desarrollada en esta tesis que presentó las mejores propiedades fue la membrana de Pd de $20 \mu\text{m}$ de espesor, cuyo soporte se modificó mediante síntesis hidrotérmica de zeolita NaA. Esta mostró una permeancia de H_2 y una selectividad ideal H_2/N_2 igual a $11,1 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-0,5}$ y 1165, respectivamente, a 450°C y 100 kPa, además de una buena estabilidad térmica. Su aplicación en un reactor de membrana, permitió obtener un incremento de la conversión de metano del 98% a 450°C . Bajo estas condiciones, la selectividad de permeación H_2/CH_4 fue de 197 y la recuperación de H_2 alcanzó un valor de 72%.

AGRADECIMIENTOS

Ante todo, deseo expresar mi sincera gratitud hacia mi directora la Ing. Laura M. Cornaglia, por ser una guía científica excelente, un gran soporte durante el desarrollo de esta tesis y ante todo por su gran calidad humana. Por otro lado, a mi co-director el Prof. Ing. Eduardo A. Lombardo, quien posee cualidades indispensables e inmejorables para llevar a delante este gran grupo de investigación y por ser un gran referente científico.

No puedo dejar de nombrar, a mis compañeros del lab (Albana, Anita, Eze, John, Ramiro, Caro, Juan Manuel, Juampi C., Betina, Hernán, Sole, Leti, Juan Pablo, Inés y Fernando) y a los más experimentados como son: el Dr. Cabe, M. Alicia, Laury, Vivi, Alicia, Claudio, Bety y Elsa. Especialmente deseo resaltar la colaboración del Dr. John Múnera por las medidas experimentales en el RM. Recordando todos estos años, debo nombrar a San Pietro y Coria y agradecerles toda su cordialidad y su vasta experiencia en las áreas que les competen. Agradezco la cordial colaboración de Juan Carlos, Malú, Carolina y Laura, del Departamento de Ingeniería en Alimentos, Cátedra de Microbiología.

A la Facultad de Ingeniería Química de la UNL simplemente gracias, por segunda vez me permite cumplir un sueño sin límites. Por otro lado, agradezco el aporte financiero de la ANPCyT y CONICET que han hecho posible este doctorado. Debo nombrar además, a todo el personal del ex Ceride que tuve la suerte de conocer, en especial agradecer la labor y dedicación del Ing. Fabio Fontanarrosa, para la obtención de micrografías SEM y medidas de EDS. También debo destacar el gran desempeño del Sr. Saavedra perteneciente al taller mecánico.

Mi adorable familia corona los agradecimientos, es la fuerza impulsora que la vida me ha brindado. A mis padres Pedro y Dolores, eternamente agradecida por ser los pilares que forjaron mi esencia y por velar día a día por mí. A mis hermanos, Carlos y la flaca, y a mi tía “Chuchi” que siempre me acompañan y colaboran con mi vida. A Dios le doy gracias por mi hija Milagros, ese solcito que ilumina mis ojos y me llena de orgullo, y a la Vida por haber puesto en mi camino a cuatro hermosos y adorables niños. Finalmente, a mi amado esposo Daniel, le expreso toda mi gratitud por su existencia, su gran paciencia, su amistad, y su dulce y noble amor.

ETERNAMENTE GRACIAS.

María Laura.

CAPITULO 1

Introducción

*El hombre encuentra a Dios
detrás de cada puerta que la ciencia logra abrir.
Albert Einstein*

CAPITULO 1

Introducción

1.1 El hidrógeno como vector de energía

El concepto de una economía de hidrógeno, donde el hidrógeno se usa como el principal transportador de energía, ha sido muy popular en las últimas décadas entre futuristas y políticos. El potencial del hidrógeno se conoce hace más de dos siglos, sin embargo el vapor y más tarde el petróleo aportaron hasta ahora la energía requerida en las máquinas de todo el mundo. En la actualidad, muchos países están considerando seriamente las implicaciones de un cambio hacia la economía del hidrógeno. El creciente interés en hidrógeno está dado por su potencial para sortear los dos principales retos que enfrentan las principales economías, como son lograr la independencia energética (H_2 presente en todo el planeta) y minimizar el impacto ambiental [1]. En este escenario, el hidrógeno se producirá a partir de recursos hidroeléctricos y geotérmicos y se alimentará a celdas de combustible para aplicaciones estacionarias (viviendas, empresas) y móviles (autos, colectivos, barcos de pesca, etc), en condiciones de elevada pureza [1]. Las celdas de combustibles de hidrógeno, son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química en electricidad, diseñados para reabastecer en forma continua los reactivos consumidos, tanto el combustible (H_2) como el O_2 . Las principales ventajas que presentan las celdas de combustible de membrana de electrolito-polímero (PEM) frente a otras, son una alta compactibilidad y un alto rendimiento. Su principal desventaja es la alta pureza de hidrógeno (< 10 ppm CO) que requieren para evitar el envenenamiento del catalizador del ánodo [2].

Hay cuatro tecnologías necesarias a desarrollar en forma efectiva antes de que la economía del hidrógeno pueda realizarse [1]. (1) Rutas más eficientes de producción de hidrógeno. (2) Estrategias novedosas de purificación. (3) Mejora en el almacenamiento e infraestructura de distribución del hidrógeno en forma segura. (4) Aumento la eficiencia de las celdas de combustible.

El hidrógeno presenta muchas alternativas para su producción. Este elemento, combinado a otros, es el más abundante del planeta, pudiendo extraerse del agua, de la biomasa o de hidrocarburos. Puede producirse mediante la electrolisis del agua empleando como fuente primaria de energía la energía nuclear o vía electricidad derivada de fuentes renovables como son el viento y la energía solar. El reformado de gas natural es el mayoritariamente empleado en la actualidad. El reformado de alcoholes como metanol, etanol y glicerol es una alternativa interesante. Los últimos dos alcoholes provendrían de fuentes renovables, etanol de fermentación de biomasa y glicerol como subproducto del biodiesel. Otras vías son la gasificación de biomasa y de carbón. En estos casos al igual que en el reformado de alcoholes se obtienen gases con alto contenido de CO y agua, se requiere como etapa posterior llevar a cabo la reacción de gas de agua para eliminar el CO y al mismo tiempo aumentar la producción de hidrógeno.

Para la purificación de hidrógeno, los procesos que utilizan membranas están considerados muy promisorios para obtener hidrógeno de alta pureza. Consecuentemente, el empleo de procesos catalíticos acoplados a la unidad de separación a través membranas ha cobrado mayor importancia. Un reactor de membrana, permite alcanzar conversiones más altas que las de proceso tradicional operando a la misma temperatura, o trabajar a menores temperaturas con el consecuente ahorro de energía.

1.2 Membranas selectivas al hidrógeno

En la actualidad se estudian diversas alternativas para el desarrollo de membranas selectivas al hidrógeno, entre las cuales se pueden citar: membranas inorgánicas (Nb, Ta, V), membranas poliméricas, y membranas de paladio. Si bien las dos primeras se presentan como una alternativa atractiva desde el punto de vista económico, aún deben sortear muchas dificultades para competir con las membranas de Pd y sus aleaciones.

Las membranas de paladio han sido objeto de un interés creciente debido a la propiedad de este metal de permear selectivamente el hidrógeno. Además, aleado con

Ag o Cu presenta buena estabilidad mecánica. Utilizando membranas autoportantes de Pd-Ag se ha demostrado que es factible producir H₂ ultrapuro por reformado seco de gas natural [3-5]. Sin embargo, es necesario reducir el elevado costo de estas membranas autoportantes, cuyo espesor es de ~ 50 μm. Por ello, el interés de producir membranas compuestas con un espesor menor de aleación de Pd depositado sobre tubos porosos cerámicos ó de acero inoxidable [6-9].

La principal ventaja de las membranas compuestas es que poseen una estructura que permite más altos flujos de permeación, mejores propiedades mecánicas que las membranas densas y requieren menos Pd. El paladio forma aleación con metales del grupo IB, como por ejemplo Ag y Cu. Las aleaciones de Pd-Cu forman una fase cúbica centrada en el cuerpo (*bcc*) pueden operar a temperaturas más bajas que la fase de paladio pura que es centrada en las caras (*fcc*) y presentan más alta permeabilidad al hidrógeno. Para las aleaciones de Pd-Ag se ha comprobado que un contenido de plata entre 23 y 32 % permite obtener flujos más altos de H₂ [10-11]. Por debajo de 300°C, el paladio puro forma el hidruro el cual produce un resquebrajamiento como resultado de la expansión de la red. En las aleaciones de Pd esta dificultad es salvada, ya que tanto las de Cu ó Ag con estructuras (*bcc*) ó (*fcc*) no forman el hidruro a temperatura ambiente. Al formar una aleación se aumenta la operabilidad de las membranas de Pd, aumentando la estabilidad térmica y química.

Las membranas compuestas con películas de aleaciones de paladio pueden obtenerse empleando diferentes métodos. La deposición autocatalítica (electroless plating) es el método más usado debido a la alta actividad que presenta el paladio para esta reacción, además de su simplicidad, bajo costo y porque permite obtener depósitos uniformes sobre superficies complejas.

Las películas de aleaciones de Pd preparadas por “electroless plating” deben someterse a un tratamiento térmico a altas temperaturas, para obtener un contenido metálico uniforme en la película. Debe utilizarse una temperatura lo suficientemente alta para promover la completa difusión intermetálica en un plazo razonable de tiempo. Diferentes autores han reportado temperaturas para este tratamiento entre 500 y 900 °C.

La elección de un sustrato estable y con tamaño de poros adecuado es de crucial importancia. El acero inoxidable parece ser un sustrato prometedor para el desarrollo de membranas tecnológicas debido a su menor fragilidad y mayor facilidad de acoplamiento al resto del sistema. Sin embargo, se ha observado interdifusión atómica entre los metales pertenecientes a la película y al sustrato de acero inoxidable. La difusión de átomos de Fe reduce la permeabilidad del hidrógeno [12]. Por otra parte el control de la composición de la película depositada sigue siendo un problema no resuelto. Para inhibir la reacción en la interfase de las capas vecinas y reducir el tamaño de poro del sustrato metálico (>200 nm) se han empleado películas de nitruro de titanio, SiO₂, ZrO₂, CeO₂ y alúmina [9,13-15]. Por su pequeño tamaño de poro y bajo costo la zeolita NaA (ZNaA) podría ser una alternativa competitiva para cumplir con estos objetivos.

El método de preparación más usado es generar in situ la zeolita por síntesis hidrotérmica bajo la presión autogenerada [16]. El sembrado de cristales de zeolita coloidales [16,17] y/o el uso de fuerza centrífuga para lograr la continua renovación del gel en contacto con el soporte, han sido investigados con el fin de controlar la formación de membranas continuas y uniformes. La obtención de membranas de zeolitas de buena calidad es un problema aún no resuelto.

Los criterios fundamentales para determinar la eficiencia de las membranas selectivas al hidrógeno son: (a) elevado flujo de H₂, (b) alta selectividad, (c) larga vida útil, (d) y bajos costos [18]. En busca de optimizar cada uno de estos parámetros, se han propuesto diversos tipos de membranas, las cuales pueden brevemente clasificarse en:

- Membranas de Pd y sus aleaciones: densas o autoportantes y compuestas.
- Membranas inorgánicas: metal puro, aleaciones cristalinas, amorfas, microporososas de carbón, cerámicas con transporte iónico.
- Membranas poliméricas.

Membranas de Pd y sus aleaciones

La alta capacidad de permear hidrógeno de estas membranas, reside en la elevada solubilidad de hidrógeno y una relativamente baja energía de activación de la

difusión del hidrógeno atómico. Uno de los principales inconvenientes es que el Pd tiende a formar hidruros, éstos a su vez, presentan transiciones de la fase $\alpha \rightarrow \beta$ a temperaturas inferiores a los 300°C y a presiones por debajo de los 2 MPa [19]. La fase β posee una constante de red un 3% mayor a la fase α , la nucleación y crecimiento de esa fase originan tensiones en el metal y por ende el resquebrajamiento de la membrana. El empleo de aleaciones con ciertos metales como Ag [9,15-17,20-25], Ni [19,22,26] ó Cu [9,27-29] reducen este efecto. Por otro lado, se ha observado que la presencia de Cu en la membrana aumenta la resistencia al envenenamiento por H₂S [9,29].

Las membranas pioneras reportadas fueron las autoportantes de Pd y Pd-Ag, en las cuales fue factible obtener hidrógeno ultrapuro, mediante reformado seco de metano [5] entre otras reacciones. Sin embargo, es necesario reducir el espesor de la membrana (50–100 μm), a fin de disminuir su costo excesivo. Por ende, las membranas compuestas [30] con un bajo espesor metálico son las más promisorias. En éstas el Pd y sus aleaciones se depositan sobre un soporte poroso, pudiendo ser cerámico [28,31,32] ó de aceros especiales [7,15,25,27,33,34].

Membranas inorgánicas

En los últimos años ha sido foco de investigación la síntesis de membranas inorgánicas sin Pd en busca de lograr costos más competitivos. A continuación se hará una breve descripción de las principales membranas inorgánicas.

Membranas de metales puros

Las propiedades destacables de los metales del Grupo V(Nb, Ta, V) son la alta solubilidad de hidrógeno y las bajas energías de activación de la difusión, conduciendo a elevadas permeaciones. Sin embargo, el empleo de estas membranas está muy limitado pues presentan baja actividad catalítica para la disociación y reasociación del hidrógeno; además la disociación se afecta por la formación de óxidos muy compactos. Por otro lado, las entalpías de formación de sus hidruros son negativas, indicando que es probable la formación estable de los mismos. Por ende, estos metales son más susceptibles al resquebrajamiento que el Pd [18].

Membranas de aleaciones cristalinas

Están constituidas por aleaciones de metales de los Grupos IV (Zr, Ti, Hf) y V (Nb, Ta, V) [18] con Ti, Co, Cr y Al. El propósito de emplear estas aleaciones es mejorar las propiedades físicas (vida útil, resistencia a la degradación) respecto al metal puro manteniendo la estructura requerida para obtener altas permeaciones de H₂ [18,35,36]. Estos metales al igual que el paladio tienden a formar hidruros, sin embargo, adicionando ínfimas cantidades de metales de transición tales como Zr, Mo, Ru y Rh se modifica la estabilidad de los hidruros, evitando el resquebrajamiento de la membrana [18]. Por otro lado, incorporando elementos tales como Cu, Ni, Ag o Fe es posible reducir la susceptibilidad superficial de la película a impurezas gaseosas (H₂S, CO, H₂O) [18].

No obstante, en estas membranas aparecen ciertos fenómenos que influyen negativamente en la difusión del hidrógeno. En primer lugar se ha observado que la interacción del hidrógeno con defectos estructurales o químicos del metal, induce el fenómeno conocido como “entrampado” (trapping) y se convierte en un factor negativo a concentraciones de hidrógeno bajas. Tales interacciones tienden a reducir la difusión del hidrógeno directamente a partir de la inmovilización del mismo ó indirectamente por la degradación de la matriz metálica [18].

Membranas amorfas

Las membranas selectivas al hidrógeno basadas en metales amorfos se sintetizan a partir de elementos económicos, como pueden ser Zr, Ni, Nb, Cu y Al [35]. Las membranas basadas en metales amorfos generalmente son más atractivas, que sus homólogos cristalinos ya que frecuentemente exhiben propiedades superiores [36]. Normalmente presentan mayor solubilidad al hidrógeno, resistencia y ductibilidad, con una estructura más abierta [18]. Esto le permite ser más resistentes a la corrosión y a fallas asociadas con el resquebrajamiento. Además algunas aleaciones amorfas poseen una elevada actividad catalítica debido a su estructura electrónica, alta densidad de sitios activos de baja coordinación y su homogeneidad química. Estas membranas, sin embargo tienden a cristalizar luego de estar expuestas durante tiempos prolongados a elevadas temperaturas (> 500°C) [18]. La aplicación de aleaciones amorfas para

separación de H₂ estaría limitada a procesos de bajas temperaturas, con el inconveniente de que en estas condiciones la permeación de hidrógeno se ve desfavorecida.

Membranas microporosas de carbón

Se preparan mediante la pirólisis de una gran variedad de precursores orgánicos, pueden ser autosoportadas o depositarse sobre sustratos porosos [35,37]. Presentan selectividades teóricas superiores a 100, operan en ambientes no oxidantes [35] a elevadas temperaturas, llegando incluso a 900°C. Las principales desventajas son la fragilidad inherente de estos materiales, como también la difícil y costosa fabricación [35,37]. Las películas deben ser ultrafinas (nm) para obtener altas permeaciones, estas membranas son frágiles, susceptibles a la formación de imperfecciones y requieren depositarse sobre soportes porosos uniformes y lisos [37]. Por otro lado, el comportamiento de estas membranas puede afectarse severamente si la corriente gaseosa de alimentación contiene trazas orgánicas o vapores fuertemente adsorbibles tales como H₂S, NH₃ o clorofluorcarbonados (CFCs) [35].

Membranas cerámicas con transporte iónico

En este caso el hidrógeno se transporta en forma iónica. Se pueden obtener elevadas permeaciones, sólo si estas membranas poseen electrolitos con alta conductividad electrónica y protónica, lo cual incrementa su complejidad [37]. Los materiales más promisorios para sintetizarlas, se obtienen mediante una mezcla de óxidos metálicos a partir de un metal alcalinotérreo (Ba, Sr, Ca), un elemento de tierras raras (Ce, La, Pr, Tb, Th) y un metal de transición del primer período (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu). Sin embargo, se conoce actualmente que dichas estructuras están limitadas para estas aplicaciones, debido a que no presentan conductividad electrónica. Por otro lado, las perovskitas presentan una baja estabilidad química en medioambientes que contienen altas concentraciones de CO₂ [37].

Membranas poliméricas

Las membranas poliméricas son densas y pueden ser vítreas o gomosas. Las primeras presentan altas selectividades y bajos flujos, mientras que las últimas poseen

altos flujos pero selectividades inferiores. En la literatura se han reportado membranas poliméricas que se emplean para separar hidrógeno de mezclas gaseosas que contienen N_2 , CO o hidrocarburos. Las principales limitaciones son: bajas temperaturas de operación, baja resistencia mecánica, y sensibilidad a ciertos químicos como HCl, SO_x y CO_2 [35].

En resumen, los distintos tipos de membranas aún requieren un vasto desarrollo de los métodos de síntesis y tecnologías asociadas. No obstante, las membranas compuestas de Pd son las más promisorias debido a que poseen elevados flujos de hidrógeno, altas selectividades, elevada estabilidad química y térmica y costos de fabricación accesibles.

1.3 Membranas compuestas de Pd y sus aleaciones

Las membranas compuestas se sintetizan a partir de la deposición de la película metálica de Pd y sus aleaciones, sobre un sustrato poroso (acero inoxidable ó cerámico). La descripción de este tipo de membranas será el eje principal de esta sección.

La naturaleza del sustrato poroso, el tamaño de poros del mismo, la interdifusión metálica a elevadas temperaturas, el método de síntesis empleado, como pueden ser electroless plating, CVD, magnetron sputtering, y otros, las condiciones del tratamiento térmico, son temas que se abordarán para llevar a cabo un análisis completo de las membranas compuestas de Pd y sus aleaciones selectivas al hidrógeno.

Sustrato poroso

Materiales porosos tales como cerámicos, vítreos y aceros especiales se emplearon exitosamente como soportes de membranas de paladio. Los soportes cerámicos son robustos, estables químicamente y pueden emplearse a mayores temperaturas. No obstante, los aceros inoxidables porosos (PSS) se han empleado ampliamente como sustratos de las membranas compuestas basadas en Pd [9,15,19,20,25,26,38,39]. Este material es un candidato promisorio debido a varias ventajas tales como: bajo costo [19,26]; buena resistencia mecánica [23,9], al craqueo

[27,33] y a la corrosión [19]; altas temperaturas y presiones de operación; fácil fabricación [7,9,23,33], procesamiento [27], mantenimiento [23] y reparación [23]. En adición, las membranas compuestas de Pd soportadas en acero inoxidable se sueldan fácilmente [9,33] en los extremos con el mismo material no poroso, y pueden por lo tanto ser ensambladas e integradas fácilmente en dispositivos complejos [33].

Se ha demostrado que las modificaciones mecánicas y químicas del soporte, previas a la deposición metálica, afectan las propiedades del mismo, inclusive pueden reducir la porosidad de la capa externa [33]. Por otro lado, se ha estudiado el efecto del tamaño de poros del sustrato en la obtención de una película impermeable a la difusión de nitrógeno. Ma y colaboradores sugieren que para sintetizar una película altamente selectiva al hidrógeno, mediante deposición autocatalítica, el espesor debe ser al menos 3 veces superior al mayor diámetro de poros del sustrato de acero inoxidable [40].

Modificación del sustrato

Cuando las membranas están expuestas a elevadas temperaturas durante el tratamiento térmico y operación, puede producirse la difusión intermetálica entre los componentes del sustrato y la película metálica [8,20,27]. Este fenómeno es indeseable pues disminuye la permeación del hidrógeno. Para suprimirlo se ha propuesto introducir una capa intermedia entre el soporte poroso de acero inoxidable y la película metálica.

La difusión de los componentes del soporte en el paladio se torna considerable cerca de los 550°C, puesto que son valores cercanos a las temperaturas Tamman. Esta temperatura es aproximadamente la mitad de la temperatura de fusión, considerando la escala absoluta de temperatura (K). Para el PSS, la temperatura Tamman está comprendida entre 550° y 560°C y para el paladio su valor es igual a 640°C. A estas temperaturas las vibraciones térmicas son considerables, incrementando la movilidad de los átomos metálicos y su capacidad para difundir [40].

En la bibliografía se han reportado diversos materiales como barrera difusiva entre los cuales pueden citarse: óxido de Fe generado in situ [9,39,41], alúmina [39], TiN [8,20], sílica coloidal [6,27,38], Ag [15] Pd/Ag poroso [12,42], titanía [14] y zirconia [14,43].

La zeolita NaA es un candidato muy promisorio para emplear como compuesto intermedio entre la película metálica y el sustrato poroso debido a su estabilidad química, elevada adherencia, bajo costo, y sencillo equipamiento requerido para su síntesis. Ésta se realiza a temperaturas entre 80-90°C sin necesidad de emplear autoclaves. Por otro lado, no es necesario un compuesto orgánico “estructurante” para organizar la estructura interna y lograr un crecimiento orientado de los cristales. Por eso se discute a continuación la síntesis de este tipo de silicoaluminatos cristalinos.

Síntesis hidrotérmica de zeolita NaA (ZNaA)

En la literatura se reportaron varios trabajos sobre la síntesis, evaluación y caracterización de membranas compuestas de zeolitas, en este caso los espesores deseados son considerables de ~ 5-25 μm [16,44-49]. Estas investigaciones están orientadas al desarrollo de membranas de zeolita para su empleo en aplicaciones catalíticas, separación [44] y procesos de pervaporación [49]. Poseen un alto potencial para separar mezclas que son difíciles de realizar mediante técnicas tradicionales como destilación, extracción y cristalización. Permiten la separación de mezclas cercanas a la ebullición, azeótropos y compuestos sensibles térmicamente [50]. En nuestro grupo de investigación se sintetizaron membranas compuestas de zeolita ZSM-5, para la separación de p-xileno de sus otros isómeros [51].

La deposición de estos materiales se realiza mediante síntesis hidrotérmica in situ, preferentemente con crecimiento secundario [16,44,52]. En este proceso el soporte poroso se sumerge en la solución de síntesis, y la película se forma por cristalización directa [53].

El crecimiento secundario (sembrado de semillas de zeolita) exhibe varias ventajas, tales como mejor control sobre la microestructura (espesor, orientación), y disminución del tiempo de cristalización [46,53]. En adición, este método asegura el crecimiento preferencial de los cristales de zeolita en el soporte y no en la solución, además restringe la eventual transformación de fases de los cristales [46].

La siembra y la síntesis hidrotérmica pueden estar asistidas mediante vacío para contrarrestar la influencia negativa de la gravedad, la cual origina gradientes de

densidad, produciendo películas zeolíticas de espesores no uniformes [46,53]. La aplicación de vacío induce el ingreso de los cristales de zeolitas a los poros del sustrato, permitiendo una mayor adherencia de los mismos al sustrato. Santamaría y colaboradores [16] han empleado la fuerza centrífuga con el propósito de modificar el tamaño y la morfología de los cristales, lograr un buen grado de intercrecimiento de los mismos, y obtener una capa uniforme de zeolita. No obstante, la aplicación de estas membranas para la separación de gases está aún hoy en escala laboratorio [47], debido a la no viabilidad económica e incompleto desarrollo de la tecnología asociada [52].

Para emplear la zeolita NaA como modificador del sustrato, deben ajustarse las condiciones de síntesis de forma tal de favorecer el ingreso de este material al sistema poroso del sustrato, a fin de reducir la rugosidad original del mismo. La zeolita NaA y otros materiales (óxidos) pueden depositarse mediante la técnica conocida como recubrimiento por inmersión (dip coating).

Recubrimiento por inmersión (dip coating)

El dip coating, es una técnica muy empleada para el recubrimiento de superficies metálicas y cerámicas porosas. La naturaleza de la superficie a recubrir, como así también el espesor deseado de la película a depositar determinan la concentración de todos los componentes de la fase líquida [54]. El tamaño de las partículas suspendidas, en el caso de cubrimiento de monolitos con diferentes óxidos, tiene una gran influencia en la adhesión al sustrato como demostró Agrafiotis et al. [55]. Este método ha sido empleado para modificar sustratos porosos de acero inoxidable. Lim y colaboradores [56], prepararon membranas delgadas de Pd compuestas sobre acero inoxidable 316 L poroso. El sustrato poroso fue modificado con alúmina a fin de alisar la superficie, disminuir el tamaño de poros del sustrato y prevenir la interdifusión entre la película de Pd y el sustrato a elevadas temperaturas. La capa de alúmina se depositó en dos etapas, la primera permitió que las partículas se depositaran en las entradas de los poros y en las áreas bajas de la superficie externa del soporte poroso, disminuyendo así la rugosidad del sustrato. En la segunda etapa de recubrimiento, la rugosidad del sustrato disminuyó aún más, alcanzando valores $< 1 \mu\text{m}$. Broglia et al. [57] obtuvieron membranas compuestas de paladio empleando un soporte de acero inoxidable modificado con

γ -alúmina. El proceso de preparación involucró la limpieza del soporte de acero inoxidable poroso, la deposición de una doble película de γ - Al_2O_3 en la superficie externa del soporte mediante recubrimiento por inmersión, seguido de un secado y una calcinación, activación del soporte modificado y deposición de Pd mediante electroless plating.

Síntesis de las membranas compuestas de paladio y aleaciones

Los métodos que pueden citarse para la deposición metálica son deposición de química vapor (CVD) [19,35,38], sputtering [19], electrodeposición con vacío [8,19,26,35], y deposición autocatalítica (electroless plating) [21,25,29,33,39].

Esta última técnica es una de las más empleadas debido a su simplicidad operativa y de equipamiento, bajo costo y uniformidad de los depósitos obtenidos [20,24,25,31,33]. La deposición se produce por una reacción autocatalítica, en la cual el Pd^{+2} que está presente en un complejo soluble se reduce por acción de un agente reductor, depositándose como Pd metálico sobre el soporte poroso [20,58,59,43].

Previo a la deposición autocatalítica deben generarse los núcleos de Pd, para obtener una película uniforme como así también reducir el período de inducción, el cual es de 15 a 30 minutos cuando no hay núcleos presentes [58-60]. Este proceso se conoce como activación [12,33,61,62]. Ciertos estudios sugirieron que la activación uniforme de la superficie, con núcleos de Pd, elimina efectivamente el período de inducción y mejora la eficiencia de la deposición [60]. El método convencional de activación consiste en sucesivos ciclos de inmersión del sustrato en una solución ácida de SnCl_2 (agente reductor) y luego en una solución ácida de PdCl_2 [33].

Algunos autores han planteado rutas alternativas para la activación empleando acetato de paladio [24,28,29,31,32,61] o hexafluoracetilacetato de Pd en lugar de Sn. Estas propuestas surgieron para evitar la presencia de Sn, en la interfase entre el sustrato y la película metálica, puesto que afecta notoriamente la estabilidad de las membranas a altas temperaturas [61]. Yeung y Cheng compararon el empleo del agente reductor tradicional, hidracina (H_2NNH_2), con hipofosfito [59]. Pues en presencia del primero la

velocidad de deposición metálica disminuye notoriamente con el tiempo, además el hipofosfito presenta la ventaja de originar depósitos más uniformes. Sin embargo la oxidación del hipofosfito produce hidrógeno, originando defectos en la membrana. Actualmente varios grupos optan por adicionar hidracina en dos etapas [59]. Para la síntesis de aleaciones de Pd, con porcentajes atómicos óptimos [9,21,22,28], se emplea usualmente la técnica anteriormente citada.

La formación de la aleación es la resultante de una interdifusión atómica a temperaturas elevadas cercanas a las temperaturas Tamman. El paladio y la plata por ejemplo, poseen puntos de fusión de 1552° y 961°C (1825 y 1234 K), correspondiendo a temperaturas Tamman alrededor de 640° y 344°C respectivamente. Esto permite sugerir que los átomos de Ag vibran y migran significativamente en la matriz del paladio, resultando en una interdifusión de Pd y Ag después de un prolongado tiempo de tratamiento térmico [20].

Se ha investigado el efecto de la co-deposición [23,24,60] y la deposición secuencial [20-22,25,39] en la formación de las aleaciones. En el primer caso se requieren condiciones moderadas de temperatura [24,60]; en el segundo se deben someter las membranas a tratamientos térmicos extremos. Las atmósferas empleadas para la formación de la aleación en ambas alternativas son inertes [8,9,15,39] y reductoras [20,24,25,29,31,32,60].

La co-deposición de Pd-Ag fue investigada por varios grupos y se ha demostrado que el Pd y la Ag compiten por los mismos sitios de nucleación [24,60]. La plata tiende a enmascarar las partículas activas de Pd, imposibilitando la posterior deposición de este metal. Se ha comprobado que la concentración del agente reductor, su naturaleza [59,60] y la concentración inicial de Pd y Ag [60] afectan la velocidad de deposición metálica en el sustrato. Estos parámetros deben tenerse en cuenta para obtener la aleación en la proporción atómica deseada [24][60].

Ciertos estudios sugieren que los metales se depositan en forma preferencial, la Ag tiende a depositarse en zonas accesibles, y el Pd sin embargo logra ingresar al interior de los poros atravesando caminos tortuosos [9,12,21,42]. Además, se ha observado que la topología de la película, depende de los metales depositados en la

misma. La Ag depositada en Pd origina superficies rugosas heterogéneas, las partículas de Ag tienden a formar islas, las cuales crecen en dirección normal a la superficie. En cambio la deposición de Cu en Pd genera superficies uniformes cubiertas de aglomerados esféricos de Pd/Cu [9].

Mecanismos generales de permeación

La difusión de los gases en las membranas compuestas de paladio y sus aleaciones se producen por tres mecanismos: difusión-solución (ley de Sievert), Knudsen y viscoso. El mecanismo difusión-solución es propio de la difusión del hidrógeno en forma atómica a través de la película metálica. Sólo si existen defectos (poros) en la película podrá observarse la contribución de otros mecanismos a la difusión. A continuación se describirá un modelo general para un sistema poroso (Dusty gas) que contempla estos mecanismos y sus casos particulares (Knudsen y viscoso). Luego se describirá detalladamente el mecanismo de difusión-solución para la difusión de H₂ en la película densa.

Modelo dusty gas

Es mundialmente aceptado que la difusión de gases en un medio poroso, para un gran rango de tamaños de poros, puede ser en forma sencilla expresada empleando el modelo de dusty Gas [63,64]. Este modelo se basa en la combinación de las ecuaciones de Stefan-Maxwell y la transferencia de materia en sólidos porosos [65,66]. La principal ecuación de este modelo es capaz de predecir el flujo molar en un sistema multicomponente (n componentes).

$$-\frac{P}{RT}\nabla x_i - \frac{x_i}{RT}\left(1 + \frac{B_0^e}{D_{k,i}^e}p\right)\nabla P = \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{x_j J_i^{sp} - x_i J_j^{sp}}{D_{ij}^e} + \frac{J_i^{sp}}{D_{K,i}^e}, \quad i = 1, n \quad (1.1)$$

$$D_{K,i}^e = \frac{4}{3}k_0^e \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (1.2)$$

$$D_{ij}^e = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{ij} \quad (1.3)$$

$$B_0^e = \frac{d_p^2}{8} \quad (1.4)$$

$$k_0^e = \frac{8B_0^e}{d_p} \quad (1.5)$$

$J_i^{sp}(T)$ = flujo molar del componente i en un sistema poroso (sp) [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$].

P = presión [Pa].

x_i = fracción molar del componente i [adimensional].

η = viscosidad [Pa s].

B_0^e = constante de permeabilidad [m^2].

k_0^e = parámetro Knudsen [m].

D_{ij}^e = coeficiente de difusión binaria [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$].

$D_{K,i}^e$ = coeficiente de difusión Knudsen [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$].

d_p = diámetro de poro [m].

T = temperatura [K].

R = constante universal de los gases [$8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$].

M_i = peso molecular del componente i [g mol^{-1}].

ε = porosidad del medio [adimensional].

τ = tortuosidad [adimensional].

Tres mecanismos de transporte se contemplan en este modelo [67]:

Difusión molecular.

Difusión Knudsen.

Flujo viscoso.

El lado izquierdo cuantifica las fuerzas impulsoras formadas por la presión parcial y la diferencia de presión total a través del medio poroso. El primer término en el lado derecho tiene en cuenta interacciones entre las moléculas en fase gas. El segundo término considera la resistencia entre las moléculas en la fase gas y el sólido asumiendo que consiste de moléculas de polvo distribuidas regularmente fijadas en el espacio. El coeficiente de difusión binaria puede estimarse empleando la ecuación de Chapman-Enskog [68]. Los tres parámetros de la membrana del modelo DGM, son el parámetro Knudsen k_0^e , la constante de permeabilidad B_0^e y la relación entre la porosidad y la tortuosidad ε/τ . Estos parámetros se determinan experimentalmente. Si un gas simple difunde, con un perfil de presión lineal a través del sistema poroso, el modelo de dusty Gas puede reducirse a la siguiente expresión:

$$J_i^{sp}(T) = -\frac{1}{RT} \left(\frac{4}{3} k_0^e \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} + \frac{B_0^e}{\eta_i} P \right) \nabla P \quad (1.6)$$

Antes de mostrar los casos límites de transporte de este modelo: difusión Knudsen y flujo viscoso, es importante definir un parámetro útil asociado al flujo del gas i que es la permeanza, en las siguientes líneas se muestra su expresión.

Permeanza de un gas i en un medio poroso

La permeanza de un gas i en un medio poroso K_i^{sp} es el flujo normalizado con la presión, y se define como el flujo del gas i por unidad de fuerza impulsora, Ecuación (1.7).

$$K_i^{sp}(T) = \frac{J_i^{sp}(T)}{\Delta P} \quad (1.7)$$

$K_i^{sp}(T)$ = permeanza del componente i en un sistema poroso (sp) [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$].

Mecanismo Knudsen

La difusión Knudsen se manifiesta cuando la densidad gaseosa es baja, por lo que las colisiones entre las moléculas gaseosas pueden ignorarse comparadas con las colisiones de las moléculas con las paredes del medio poroso. Este mecanismo predomina cuando los tamaños de los poros son menores al recorrido medio de la molécula de gas. La expresión que representa la permeación cuando este mecanismo predomina, considerando geometría plana, se muestra en la Ecuación (1.8).

$$J_i^{K,sp}(T) = \alpha_i^{sp}(T) \cdot \Delta P \quad (1.8)$$

$$\Delta P = P_a - P_b \quad (1.9)$$

$$\alpha_i^{sp}(T) = \frac{2}{6} \sqrt{\frac{8}{\pi}} \frac{\varepsilon \mu_k d_p}{L_{sus} \sqrt{RT M_i}} \quad (1.10)$$

$$\mu_k = \frac{1}{(\tau \cdot \theta_k)} \cong \frac{1}{\tau} \quad (1.11)$$

$J_i^{K,sp}(T)$ = flujo molar Knudsen del componente i en el sistema poroso (sp) [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$].

$\alpha_i^{sp}(T)$ = coeficiente Knudsen del componente i en un sistema poroso (sp) [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$].

ΔP = diferencia de presión aplicada [Pa].

P_a = presión aguas arriba [Pa].

P_b = presión aguas abajo [Pa].

μ_K = factor geométrico para la difusión Knudsen [adimensional] [33].

θ_K = factor de reflexión [adimensional], función de la rugosidad de las paredes del poro, en superficies lisas $\theta_K = 1$ [33].

L_{sus} = espesor del sustrato [m].

Mecanismo viscoso (Poiseuille)

La difusión Poiseuille (viscosa ó “bulk”) se produce cuando el gas actúa como un líquido continuo con un gradiente de presión, y las colisiones molécula-molécula dominan sobre las colisiones con las paredes. La difusión viscosa se manifiesta cuando el tamaño de poros es mayor que la distancia media recorrida por las moléculas. Habitualmente, lo que se observa es una contribución mixta de ambos mecanismos. Para este mecanismo de difusión, en la Ecuación (1.12) se muestra la expresión que la representa.

$$J_i^{V,sp}(T) = \beta_x^{sp}(T) \hat{P} \cdot \Delta P \quad (1.12)$$

$$\hat{P} = \frac{P_a + P_b}{2} \quad (1.13)$$

$$\beta_i^{sp}(T) = \frac{1}{32} \cdot \frac{\varepsilon \mu_v d_p^2}{L_{subs} \eta_i(T) RT} \quad (1.14)$$

$$\mu_v = \frac{1}{\tau} \quad (1.15)$$

$J_i^{V,sp}(T)$ = flujo molar viscoso del componente i en el sistema poroso (sp) [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$].

$\beta_i^{sp}(T)$ = coeficiente viscoso del componente i en un sistema poroso (sp) [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-2}$].

\hat{P} = presión media [Pa].

μ_v = factor geométrico para la difusión viscosa [adimensional] [33].

$\eta_i(T)$ = viscosidad cinemática del componente i [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$].

Mecanismo de difusión-solución

El transporte del hidrógeno en una membrana metálica densa ocurre por el mecanismo “solución-difusión” que involucra las siguientes etapas: (1) difusión de las moléculas de hidrógeno hacia la superficie de la membrana; (2) quimisorción disociativa del hidrógeno molecular en la superficie de la membrana; (3) disolución del hidrógeno atómico en el metal; (4) difusión del hidrógeno atómico en la película metálica; (5) transporte del hidrógeno atómico desde metal hacia la superficie (6) desorción asociativa del hidrógeno y (7) difusión del hidrógeno molecular en la corriente gaseosa. Este mecanismo es conocido como solución-difusión [7,18,23,26,28,35]. La Ecuación (1.16) es generalmente aceptada, para representar el flujo de hidrógeno que difunde en las películas densas de paladio.

$$J_{H_2}^{Sievvert}(T) = \frac{Q(T)}{L} \Delta P^{0,5} \quad (1.16)$$

$$\Delta P^{0,5} = P_{H_2,ret}^{0,5} - P_{H_2,per}^{0,5} \quad (1.17)$$

$J_{H_2}^{Sievvert}(T)$ = flujo de H₂ (Sievert) [mol m⁻² s⁻¹].

$Q(T)$ = permeabilidad de H₂ (Sievert) [mol m m⁻² s⁻¹ Pa^{-0,5}].

L = espesor de la membrana [m].

$P_{H_2,ret}$ = presión de hidrogeno del lado retenido (aguas arriba) [Pa].

$P_{H_2,per}$ = presión de hidrogeno del lado permeado (aguas abajo) [Pa].

$\Delta P^{0,5}$ = [diferencia de presión aplicada]^{0,5} [Pa]^{0,5}.

Si el flujo de H₂ en la membrana se describe mediante esta ecuación, puede decirse que se cumple la ley de Sievert. Esto es válido normalmente, en películas de Pd con espesores > 10 μm [41]. Se ha demostrado, en este caso, que la etapa limitante es la difusión atómica del hidrógeno en la película metálica [6,19,26,27,31], y se ha deducido que la resistencia de la película metálica es proporcional a su espesor [26].

Desviaciones a la ley de Sievert

En muchas ocasiones se observan desviaciones a la ley de Sievert, estas variaciones deben contemplarse en un modelo más general. El mismo debe explicar con precisión el transporte en membranas delgadas; como así también complicaciones

relacionadas con los límites de grano; contaminaciones de la estructura cristalina; reacciones superficiales; resistencias elevadas de transporte externo de materia; y presencia de defectos en la película [18,28,41]. Una ecuación simple para el flujo de hidrógeno, que mantiene la forma de la expresión anterior, aplicable en estas circunstancias se muestra en la Ecuación (1.18).

$$J_{H_2}(T) = \frac{Q_n(T)}{L} \Delta P^n \quad (1.18)$$

$$\Delta P^n = P_a^n - P_b^n \quad (1.19)$$

$\Delta P^n = [\text{diferencia de presión aplicada}]^n [\text{Pa}]^n$.

El exponente de la presión n puede considerarse un elemento diagnóstico de la calidad de las membranas; valores de dicho exponente diferentes a 0,5 manifiesta desviaciones a la ley de Sievert. A modo de ejemplo, a continuación se citan ciertas membranas que no cumplen con esta ley.

Las membranas compuestas presentan frecuentemente defectos, que pueden estar en el orden de los mesoporos y/o macroporos. Si el tamaño de poros es del mismo orden de magnitud que el camino libre medio de los gases (mesoporos), el flujo Knudsen está presente, y el exponente de la presión n toma valores cercanos a 1 [28]. Otro parámetro indicativo de este flujo es la selectividad teórica Knudsen, cuya expresión resultante es inversa a la relación de las raíces cuadradas de los pesos moleculares del H_2 y N_2 (u otro gas inerte). Si la selectividad real se aproxima a la teórica Knudsen, esta contribución es la principal. Si este mecanismo controla la difusión, se observa que el flujo resultante es directamente proporcional con ΔP inversamente proporcional con \sqrt{T} [19].

Si en cambio, el tamaño de poros es considerablemente más grande que el camino libre medio surge el flujo viscoso, y el valor de n se aproxima a 2 [28]. Cuando predomina este mecanismo, la difusión de los gases se produce a través de macroporos. El flujo viscoso usualmente se observa en los sustratos porosos originales, o levemente modificados. En esta situación, las selectividades están por debajo de la teórica de

Knudsen, y los flujos son directamente proporcionales a ΔP^2 e inversamente a la temperatura [8,19].

En el caso particular de las membranas ultrafinas ($L < 2 \mu\text{m}$) la etapa controlante ya no es la difusión de hidrógeno en la película sino los procesos superficiales, por ejemplo la quimisorción de H_2 en la superficie de la membrana. En este caso, el exponente n tiende a 1 [7,15,18,19,26,27]. Esta variación puede originarse por la presencia de límites de grano, en cuya superficie el hidrógeno puede moverse rápidamente, produciendo una difusividad mucho mayor que la presente en materiales volumétricos. Para granos finos con alta área superficial puede esperarse un comportamiento similar [26].

Algunos investigadores han sugerido que en presencia de altos flujos, en membranas muy delgadas a altas temperaturas, la desorción molecular se vuelve la resistencia dominante. En tales casos, el exponente de la presión varía de 0.5 a 0 [28].

Ma y colaboradores sostienen que las desviaciones a la ley de Sievert no se relacionan con la presencia de poros e imperfecciones en la película metálica, en membranas con espesores entre 20–30 μm cuyas selectividades superan los 400 [41]. Este grupo analizó y estudió posibles causas de estas variaciones. Ellos sostienen que valores de n superiores a 0,5 a temperaturas entre 250°C - 400°C pueden deberse a: isotermas de adsorción de hidrógeno no lineales; la adsorción de contaminantes (EDTA, amoníaco, sales inorgánicas) en la superficie; posible resistencia a la transferencia de materia en el soporte; diminutos tamaños de grano; y formación de islas pequeñas.

Permeabilidad de H_2

La permeabilidad del hidrógeno Q se define como un flujo por unidad de fuerza impulsora por unidad de espesor de la membrana [30]. En la (1.20 se muestra la expresión que la representa. Por otro lado, la influencia de la temperatura sobre la permeabilidad, se puede describir mediante la ecuación de Arrhenius, Ecuación (1.21). Teniendo en cuenta esta funcionalidad puede obtenerse una nueva expresión para flujo de hidrógeno, Ecuación (1.22).

$$Q(T) = \frac{J_{H_2}^{Sievvert}(T)}{[\Delta P^{0,5} / L]} \quad (1.20)$$

$$Q(T) = Q_0 \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad (1.21)$$

$$J_{H_2}^{Sievvert}(T) = \frac{Q_0}{L} \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \Delta P^{0,5} \quad (1.22)$$

Q_0 = factor pre-exponencial de la permeabilidad de H₂ (Sievvert) [mol m m⁻² s⁻¹ Pa^{-0,5}].

E_a = energía de activación [kJ mol⁻¹].

La permeabilidad de hidrógeno a través de un metal también puede expresarse como función de la difusividad D y la solubilidad S , Ecuación (1.23) [69].

$$Q(T) = D(T)S(T) \quad (1.23)$$

$D(T)$ = difusividad [m² s⁻¹].

$S(T)$ = solubilidad [mol m⁻³ Pa^{-0,5}].

Permeanza de H₂

La permeanza o flujo normalizado con la presión del H₂ $K_{H_2}^{Sievvert}$ [30] se define como el flujo por unidad de fuerza impulsora, Ecuación (1.24). Este parámetro muestra una dependencia tipo Arrhenius con la temperatura, Ecuación (1.25). Si se incluye esta funcionalidad en el flujo de hidrógeno se obtiene una nueva expresión que se muestra en la Ecuación (1.26).

$$K_{H_2}^{Sievvert}(T) = \frac{J_{H_2}^{Sievvert}(T)}{\Delta P^{0,5}} \quad (1.24)$$

$$K_{H_2}^{Sievvert}(T) = K_0 \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad (1.25)$$

$$J_{H_2}^{Sievvert}(T) = K_0 \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \Delta P^{0,5} \quad (1.26)$$

$$K_0 = \frac{Q_0}{L}$$

$K_{H_2}^{Sievvert}(T)$ = permeanza de hidrógeno (Sievvert) [mol m⁻² s⁻¹ Pa^{-0,5}].

K_0 = factor pre-exponencial de la permeanza de hidrógeno (Sievert) [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-0.5}$].

De las expresiones anteriores puede deducir Q_0 , K_0 y E_a son parámetros propios de cada membrana, y Q y K son dependientes de la temperatura.

Selectividad ideal

La selectividad ideal se define como la relación entre los flujos de hidrógeno y un gas inerte empleando los gases puros, en iguales condiciones de temperatura y presión, Ecuación (1.27) [19].

$$\text{Selectividad ideal (A/B)} = \frac{J_A}{J_B} \Bigg|_{T,P,\text{puros}} \quad (1.27)$$

Cabe destacar que los parámetros esenciales para evaluar la calidad de las membranas compuestas de paladio y de sus aleaciones son: selectividad ideal; permeanza; flujo y estabilidad (vida útil).

Los valores de selectividad y permeanza de hidrógeno a elevadas temperaturas (300 – 600°C) han sido comparados parcialmente en algunas publicaciones [6,23,35]. En las mismas puede notarse que los valores característicos de permeanza de H_2 en membranas compuestas de Pd, se encuentran entre $10^{-3} - 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-0.5}$, y la selectividad puede presentar valores desde 50 hasta ∞ . La selectividad infinita se ha alcanzado con membranas en base de Pd autoportantes y en las compuestas libres de defectos.

1.4 Aplicación en reactores de membranas

Como se comentó en la Pág. 3 el hidrógeno puede obtenerse a partir de diversas reacciones de reformado entre las cuales se pueden citar: el reformado de vapor de metano, el reformado de alcoholes (etanol, metanol), y el reformado seco de metano, entre otras.

En la actualidad, alrededor del 80 - 85% de la demanda de hidrógeno se suministra vía el reformado de vapor de gas natural [70] debido al incremento en la producción de gas natural constituido principalmente de metano. Como el CH_4 es un hidrocarburo muy estable, temperaturas de reacción de ca. 800°C se requieren para dar lugar a la reacción endotérmica, Ecuación (1.28). El monóxido de carbono producido es luego convertido con vapor a dióxido de carbono e hidrógeno mediante una reacción levemente exotérmica, Ecuación (1.29). La reacción global es endotérmica, Ecuación (1.30), por lo tanto, son necesarias altas temperaturas para obtener elevadas conversiones de metano a hidrógeno.



Recientemente, la investigación se ha focalizado en reducir la polución ambiental, y por eso se presta mucha atención en producir hidrógeno a partir de reacciones de reformado que no deriven de combustibles fósiles [71]. Entre las diferentes fuentes renovables, el metanol y el bio-etanol son candidatos promisorios. El metanol presenta las ventajas de poseer una alta relación H/C, además su reformado (MSR) requiere niveles moderados de temperatura y está libre de óxidos de sulfuro [72]. Por otro lado, el bio-etanol, producido por fermentación de la biomasa es una buena elección debido a su alto contenido de hidrógeno, su baja toxicidad y principalmente por ser prácticamente neutro al CO_2 , ya que el dióxido de carbono producido en el proceso es consumido para el crecimiento de la biomasa [73]. Además, los reformados de ambos alcoholes presentan frente al reformado de gases ciertas ventajas [74] entre las cuales puede incluirse: facilidad de manejo y transporte, bajo costo. Sin embargo, en la actualidad el empleo de estos alcoholes debe sortear la desventaja principal que presentan estos reformados que es la alta concentración de CO en los productos de reacción, intolerables para la alimentación de H_2 en las celdas de combustibles. En la Ecuación (1.31) se muestra el reformado de metanol y en la Ecuación (1.32) el reformado de etanol. La principal diferencia entre el reformado de estos alcoholes son

los tipos de catalizadores usados y la distribución de productos en los dos sistemas de reacción. Para la reacción MSR los catalizadores usados principalmente están basados en Cu.



Otra alternativa atractiva para la obtención de hidrógeno es la reacción de reformado seco, Ecuación (1.33), pues emplea como reactivos dos gases que producen el efecto invernadero.



Como el metano es químicamente estable y la reacción es endotérmica, se requieren altas temperaturas de reacción para que la conversión alcanzada sea aceptable. El empleo de reactores de membranas selectivas al hidrógeno permitiría salvar esta limitación, alcanzando altas conversiones de metano a temperaturas intermedias, debido al desplazamiento del equilibrio hacia los productos por la eliminación del hidrógeno en forma continua de la zona de reacción. Por otro lado, si el hidrógeno producido está libre de CO, sería factible su empleo directo en celdas de combustible (tipo PEM).

El uso de reactores de membranas para incrementar la conversión de reacciones reversibles mediante la separación de uno de los productos gaseosos, ha sido ampliamente estudiado. Criscuoli et al. [75] realizaron un análisis comparativo del empleo de membranas de paladio y membranas cerámicas mesoporosas para la reacción de vapor de agua. Determinaron que las membranas basadas en paladio presentan un alto rendimiento debido esencialmente a la elevada selectividad de permeación de hidrógeno y elevados flujos de H₂. Oklany et al. [76] simularon el reformado de vapor de metano usando reactores de membranas catalíticas para dos tipos de membranas: membranas compuestas de Pd-Ag y membranas microporosas, encontrando que los mejores rendimientos se alcanzaron en las membranas metálicas.

El efecto de parámetros tales como, temperatura, presión, velocidad espacial, flujo de gas de barrido, como así también velocidad de permeación y reacción en el rendimiento de los RMs ha sido considerado por muchos autores [77]. Houghes [78] sostiene que es necesario realizar un balance entre las velocidades de alimentación, de reacción y permeación para un óptimo comportamiento del reactor de membrana. La relación $r_{CH_4}/r_{H_2}^{permeación}$ debe tomar valores entre 0,1 y 10 [78-80]. Este parámetro tiene en cuenta la habilidad del reactor de convertir metano y transportar hidrógeno. Oyama et al. [77] presentaron un coeficiente de nivel de operación (OLC), definido como la relación entre las velocidades de permeación y formación de producto, como una herramienta útil para correlacionar y calificar el comportamiento de los reactores de membranas.

La aplicación de membranas en RMs para la reacción de reformado seco de metano ha sido extensamente investigada, se reportaron diversos tipos de membranas y catalizadores. Pueden citarse varios ejemplos, tales como: membranas compuestas de Pd sobre materiales cerámicos empleando catalizadores de Pt, Ru, Pd, Rh, Ir/ Al_2O_3 [81]; una membrana de silica/mulita ($3 Al_2O_3-2 SiO_2$) con Pt/ Al_2O_3 como catalizador [82]; una membrana de Pd-Ag autosoportada empleando catalizadores de Pt, Rh y Ru soportados en lantana y sílica [3-5], una membrana de paladio empleando acero inoxidable poroso como sustrato y catalizador de Ni [83] una membrana de alúmina con deposición de Ru como catalizador [84]; y una membrana de SiO_2/Al_2O_3 y catalizador de Rh/ Al_2O_3 [85]. Todas las publicaciones muestran un incremento en la conversión de metano cuando se extrajo H_2 del medio de reacción, a pesar que solo Lee et al. [85], Lombardo, Cornaglia y colaboradores [3-5] y Ferreira-Aparicio et al. [83] emplearon membranas altamente selectivas.

El catalizador empleado juega un rol primordial, Kikuchi y Chen [81] usaron catalizador de Ni comercial y catalizadores de Ru, Pd, Ir y Pt soportados en un reactor de membrana permeable al hidrógeno. En todos los casos ellos encontraron deposición abundante de carbón. Estos autores concluyeron que el reactor de membrana efectivamente promueve el reformado de CO_2 .

En nuestro grupo se han desarrollado catalizadores de metales nobles soportados en óxidos basados en La [86] que fueron estables y presentaron baja deposición de carbón a 550° C en un reactor de membrana [4]. Cornaglia y colaboradores [5] estudiaron el efecto de diferentes cargas de Ru soportado en óxido de lantano sobre la actividad catalítica hacia la producción de hidrógeno a través del reformado seco de metano. Empleando un reactor de membrana de Pd-Ag obtuvieron conversiones superiores a los valores de equilibrio y una disminución de la diferencia entre las conversiones de CH₄ y CO₂ con el incremento del gas de arrastre. Los catalizadores fueron muy estables bajo las condiciones de reacción, se detectaron trazas de grafito solamente mediante espectroscopia laser Raman (LRS), sin embargo estas trazas no pusieron en riesgo la estabilidad de la membrana. En el caso de Rh y Ru soportados en La₂O₃ la fuerte interacción metal soporte fue la causa de su alta estabilidad. La menor interacción metal-soporte observado en Rh/La₂O₃-SiO₂ fue suficiente para mantener la estabilidad del sólido. Los catalizadores más efectivos presentaron altos flujos de permeación de H₂ y la recuperación del hidrógeno alcanzó el 80 %, cuando se empleó una relación CO₂/CH₄ = 1 y altos flujos de gas de arrastre.

1.5 Objetivos

El objetivo de esta Tesis es desarrollar membranas compuestas de Pd y Pd-Ag selectivas al hidrógeno, con altos flujos de permeación y explorar su aplicación en reactor de membrana para obtener hidrógeno puro mediante la reacción de reformado seco de metano.

Los objetivos específicos son:

-Sintetizar membranas compuestas de Pd y Pd-Ag depositadas en sustratos metálicos porosos con altos flujos de permeación tratando de maximizar la selectividad al hidrógeno.

-Investigar la deposición de materiales cerámicos microporosos, que actúen como reductor del tamaño del poro en la estructura metálica porosa del soporte y como barrera difusiva. Para ello se emplean técnicas tales como síntesis hidrotérmica de zeolitas in situ y recubrimiento por inmersión con zeolitas y otros óxidos cerámicos.

-Optimizar los métodos de deposición de los modificadores del sustrato y del paladio y la plata.

- Desarrollar una mejor comprensión de las interacciones entre el Pd, la capa intermedia y el soporte aplicando técnicas moleculares para caracterizar el comportamiento fisicoquímico de las películas depositadas.

-Investigar la efectividad de los diferentes modificadores del sustrato y sus efectos sobre la permeación de H₂.

-Estudiar la estabilidad térmica de las membranas compuestas a elevadas temperaturas (450-550°C).

-Utilización de las mejores membranas sintetizadas para obtener hidrógeno puro a partir del reformado seco de metano.

1.6 Bibliografía

- [1] G.Q. Lu, J.C. Diniz da Costa, M. Duke, S. Giessler, R. Socolow, R.H. Williams, T. Kreutz, Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective, *J. Colloid Interface Sci.* 314 (2007) 589.
- [2] F. Gallucci, A. Basile, Pd–Ag membrane reactor for steam reforming reactions: A comparison between different fuels, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 1671.
- [3] J. Múnera, S. Irsuta, L. Cornaglia, E. Lombardo, CO₂ reforming of methane as a source of hydrogen using a membrane reactor, *Appl. Catal., A* 245 (2003) 383.
- [4] S. Irusta, J. Múnera, C. Carrara, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, A stable, novel catalyst improves hydrogen production in a membrane reactor, *Appl. Catal., A* 287 (2005) 147.
- [5] B.Faroldi, C. Carrara, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, Production of ultrapure hydrogen in a Pd-Ag membrane reactor using Ru/La₂O₃ catalysis, *Appl. Catal., A* 319 (2007) 38.
- [6] K.S. Rothenberger, A.V. Cugini, B.H. Howard, R.P. Killmeyer, M.V. Ciocco, B.D. Morreale, R.M. Enick, F. Bustamante, I.P. Mardilovich, Y.H. Ma, High pressure hydrogen permeance of porous stainless steel coated with a thin palladium film via electroless plating, *J. Membr. Sci.* 244 (2004) 55.
- [7] C. Su, T. Jin, K. Kuraoka, Thin palladium film supported on SiO₂-modified porous stainless steel for a high-hydrogen-flux membrane, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 3053.
- [8] S.-E. Nam, K. Lee, Preparation and Characterization of Palladium Alloy Composite Membranes with a Diffusion barrier for hydrogen separation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 100.
- [9] Y.H. Ma, B.C. Akis, M.E. Ayturk, F. Guazzone, E.E. Engwall, I.P. Mardilovich, Characterization of intermetallic diffusion barrier and alloy formation for Pd/Cu and Pd/Ag porous stainless steel composite membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 2936.
- [10] V.M. Gryaznov, Metal Containing Membranes for the Production of Ultrapure Hydrogen and the Recovery of Hydrogen Isotopes, *Sep. Purif. Methods* 29 (200) 171.

- [11] S. Uemiya, T. Matsuda, E. Kikuchi, Hydrogen permeable palladium-silver alloy membrane supported on porous ceramics, *J. Membr. Sci.* 56 (1991) 315.
- [12] M.E. Ayturk, E.E. Engwall, Y.H. Ma, Microstructure analysis of the intermetallic diffusion-induced alloy phases in composite Pd/Ag/porous stainless steel membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 4295.
- [13] H. Gao, J.Y.S. Lin, Y. Li, B. Zhang, Electroless plating synthesis, characterization and permeation properties of Pd–Cu membranes supported on ZrO₂ modified porous stainless steel, *J. Membr. Sci.* 265 (2005) 142.
- [14] Y. Huang, R. Dittmeyer, Preparation and characterization of composite palladium membranes on sinter-metal supports with a ceramic barrier against intermetallic diffusion, *J. Membr. Sci.* 282 (2006) 296.
- [15] J. Tong, R. Shirai, Y. Kashima, Y. Matsumura, Preparation of a pinhole-free Pd–Ag membrane on a porous metal support for pure hydrogen separation, *J. Membr. Sci.* 260 (2005) 84.
- [16] F. Tiscareño-Lechuga, C. Téllez, M. Menéndez, J. Santamaría, A novel device for preparing zeolite-A membranes under a centrifugal force field, *J. Membr. Sci.* 212 (2003) 135.
- [17] L.C. Boudreau, J.A. Kuck, M. Tsapatsis, Deposition of oriented zeolite A films: in situ and secondary growth, *J. Membr. Sci.* 152 (1999) 41.
- [18] J.W. Phair, R. Donelson, Developments and design of novel (Non-Palladium-Based) metal membranes for hydrogen separation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 5657.
- [19] S.-E. Nam, S.-H. Lee, K.-H. Lee, Preparation of a palladium alloy composite membrane supported in a porous stainless steel by vacuum electrodeposition, *J. Membr. Sci.* 153 (1999) 163.
- [20] J. Shu, A. Adnot, B.P.A. Grandjean, S. Kaliaguine, Structurally stable composite Pd–Ag alloy membranes: Introduction of a diffusion barrier, *Thin Solid Films* 286 (1996) 72.
- [21] J.N. Keuler, L. Lorenzen, R.D. Sanderson, V. Prozesky, W.J. Przybyłowicz, Characterization of electroless plated palladium-silver alloy membranes, *Thin Solid Films* 347 (1999) 91.
- [22] J.N. Keuler, L. Lorenzen, R.D. Sanderson, V. Prozesky, W.J. Przybyłowicz, Characterising palladium-silver and palladium-nickel alloy membranes using

- SEM, XRD and PIXE, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 158 (1999) 678.
- [23] Y.S. Cheng, M.A. Peña, J.L. Fierro, D.C.W. Hui, K.L. Yeung, Performance of alumina, zeolite, palladium, Pd-Ag alloy membranes for hydrogen separation from Towngas mixture, *J. Membr. Sci.* 204 (2002) 3.
- [24] D.A. Pacheco Tanaka, M.A. Llosa Tanco, S.-I. Niwa, Y. Wakui, F. Mizukami, T. Namba, T.M. Suzuki, Preparation of palladium silver alloy membrane on a porous α -alumina tube via simultaneous electroless plating, *J. Membr. Sci.* 247 (2005) 21.
- [25] W.-H. Lin, H.-F. Chang, Characterizations of Pd-Ag membrane prepared by sequential electroless deposition, *Surf. Coat. Technol.* 194 (2005) 157.
- [26] S.-E. Nam, K.-H. Lee, A study on the palladium/ nickel composite membrane by vacuum electrodeposition, *J. Membr. Sci.* 170 (2000) 91.
- [27] S.-E. Nam, K.-H. Lee, Hydrogen separation by Pd alloy composite membranes: introduction of diffusion barrier, *J. Membr. Sci.* 192 (2001) 177.
- [28] F. Roa, J.D. Way, Influence of alloy composition and membrane fabrication on the pressure dependence of hydrogen flux of palladium-copper membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 5827.
- [29] F. Roa, J.D. Way, R.L. McCormick, S.N. Paglieri, Preparation and characterization of Pd-Cu composite membranes for hydrogen separation, *Chem. Eng. J.* 93 (2003) 11.
- [30] W.J. Koros, Y.H. Ma, T. Shimidzu, Terminology for membranes and membrane proceses, *J. Membr. Sci.* 120 (1996) 149.
- [31] K. Hou, R. Houghes, Preparation of thin and highly stable Pd/Ag composite embranes and simulative analysis of transfer resistance for hydrogen separation, *J. Membr. Sci.* 214 (2003) 43.
- [32] A. Kulprathipanja, G.O. Alptekin, J.L. Falconer, J.D. Way, Effects of water gas shift gases on Pd-Cu alloy membrane surface morphology and separation properties, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 4188.
- [33] P.P. Mardilovich, Y.She, Y.H. Ma, M.Rei, Defect-free palladium membranes on porous stainless-steel support, *AIChE J.* 44 (1998) 310.
- [34] J. Tong, Y. Kashima, R. Shirai, H. Suda, Y. Matsamura, Thin Defect-free Pd membrane deposited on asymmetric porous stainless steel substrate, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 8025.

- [35] S. Adhikari, S. Fernando, Hydrogen membrane separation techniques, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 875.
- [36] N. W. Ockwig, T. M. Nenoff, Membranes for hydrogen separation, *Chem. Rev.* 107 (2007) 4078.
- [37] M.D. Dolan, N.C. Dave, A.Y. Ilyushechkin, L.D. Morpeth, K.G. McLennan, Composition and operation of hydrogen-selective amorphous alloy membranes, *J. Membr. Sci.* 285 (2006) 30.
- [38] D.-W. Lee, Y.-G. Lee, S.-E. Nan, S.-K. Ihm, K.-H. Lee, Study on the variation of morphology and separation behavior of the stainless steel supported membranes at high temperature, *J. Membr. Sci.* 220 (2003) 137.
- [39] D. Yepes, L.M. Cornaglia, S. Irusta, E.A. Lombardo, Different oxides uses as diffusion barriers in composite hydrogen permeable membranes, *J. Membr. Sci.* 274 (2006) 92.
- [40] I.P. Mardilovich, E. Engwall, Y.H. Ma, Dependence of hydrogen flux on the pore size and plating surface topology of asymmetric Pd-porous stainless steel membranes, *Desalination* 144 (2002) 85.
- [41] F. Guazzone, E.E. Engwall, Y.H. Ma, Effects of surface activity, defects and mass transfer on hydrogen permeance and n-value in composite palladium-porous stainless steel membranes, *Catal. Today* 118 (2006) 24.
- [42] M.E. Ayturk, I.P. Mardilovich, E.E. Engwall, Y.H. Ma, Synthesis of composite Pd-porous stainless steel (PSS) membranes with a Pd/Ag intermetallic diffusion barrier, *J. Membr. Sci.* 285 (2006) 385.
- [43] Y. Huang, R. Dittmeyer, Preparation of thin palladium membranes on a porous support with rough surface, *J. Membr. Sci.* 302 (2007) 160.
- [44] X. Xu, W. Yang, J. Liu, L. Lin, Synthesis of NaA zeolite membranes from clear solution, *Microporous Mesoporous Mater.* 43 (2001) 299.
- [45] F. Morón, M.P. Pina, E. Urriolabeitia, M. Menéndez, J. Santamaría, Preparation and characterization of Pd-zeolite composite membranes for hydrogen separation, *Desalination* 147 (2002) 425.
- [46] A. Huang, Y.S. Lin, W. Yang, Synthesis and properties of A-type zeolite membranes by secondary growth method with vacuum seeding, *J. Membr. Sci.* 245 (2004) 41.

- [47] X. Xu, Y. Bao, C. Song, W. Yang, J. Liu, L. Lin, Synthesis, characterization and single gas permeation properties of NaA zeolite membrane, *J. Membr. Sci.* 249 (2005) 51.
- [48] X. Chen, W. Yang, J. Liu, L. Lin, Synthesis of zeolite NaA membranes with high permeance under microwave radiation on mesoporous-layer modified macroporous substrates for gas separation, *J. Membr. Sci.* 255 (2005) 201.
- [49] S. Miachon, E. Landrison, M. Aouine, Y. Sun, I. Kumakiri, Y. Li, O. Pachtová Prokopová, N. Guilhaume, A. Giroir-Fendler, H. Mozzanega, J.-A. Dalmon, Nanocomposite MFI-alumina membranes via pore-plugging synthesis Preparation and morphological characterisation, *J. Membr. Sci.* 281 (2006) 228.
- [50] J. Zah, H.M. Krieg, J.C. Breytenbach, Single gas permeation through compositionally different zeolite NaA membranes: Observations on the intercrystalline porosity in an unconventional, semicrystalline layer, *J. Membr. Sci.* 287 (2007) 300.
- [51] A.M. Tarditi, S. Irusta, E.A. Lombardo, Xylene isomerization in a membrane reactor. Part I: The synthesis of MFI membranes for the p-xylene separation, *Chem. Eng. J.* 122 (2006) 167.
- [52] K. Sato, T. Nakane, A high reproducible fabrication method for industrial production of high flux NaA zeolite membrane, *J. Membr. Sci.* 301 (2007) 151.
- [53] A. Huang, W. Yang, Hydrothermal synthesis of NaA zeolite membrane together with microwave heating and conventional heating, *Mater. Lett.* 61 (2007) 5129.
- [54] V. Meille, Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces, *Appl. Catal. A.* 315 (2006) 1.
- [55] C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, A. Ekonomakou, The effect of particle size on the adhesion properties of oxide washcoats on cordierite honeycombs, *J. Mater. Sci. Lett.* 18 (1999) 1421.
- [56] A. Li, J.R. Grace, C.J. Lim, Preparation of thin Pd-based composite membrane on planar metallic substrate. Part I: Pre-treatment of porous stainless steel substrate, *J. Membr. Sci.* 298 (2007) 175.
- [57] M. Broglia, P. Pinacci, M. Radaelli, A. Bottino, G. Capannelli, A. Comite, G. Vanacore, M. Zani, Synthesis and characterization of Pd membrane on alumina-modified porous stainless steel supports, *Desalination*, 245 (2009) 508.

- [58] K. L. Yeung, S.C. Christiansen, A. Varma, Palladium composite membranes by electroless plating technique. Relationships between plating kinetics, film microstructure and membrane performance, *J. Membr. Sci.* 159 (1999) 107.
- [59] Y.S. Cheng, K.L. Yeung, Effects of electroless plating chemistry on the synthesis of palladium membranes, *J. Membr. Sci.* 182 (2001) 195.
- [60] Y.S. Cheng, K.L. Yeung, Palladium-silver composite membranes by electroless plating technique, *J. Membr. Sci.* 158 (1999) 127.
- [61] S.N. Paglieri, K.Y. Foo, J.D. Way, J.P. Collins, L. Harper-Nixon, A new preparation technique for Pd/Alumina membranes with enhanced high-temperature stability, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 1925.
- [62] S. Abate, G. Centi, S. Perathoner, F. Frusteri, Enhanced stability of catalytic membranes based on a porous thin Pd film on a ceramic support by forming a Pd-Ag interlayer, *Catal. Today* 118 (2006) 189.
- [63] S. Thomas, R. Schäfer, J. Caro, A. Seidel-Morgenstern, Investigation of mass transfer through inorganic membranes with several layers, *Catal. Today* 67 (2001) 205.
- [64] E.A. Mason, A.P. Malinauskas, *Gas Transport in Porous Media: The Dusty-gas Model*, Elsevier, Amsterdam, 1983.
- [65] O. Schramm, A. Seidel-Morgenstern, Comparing porous and dense membranes for the application in membrane reactors, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 1447.
- [66] A. Basile, F. Gallucci, S. Tosti, *Membrane Science and Technology*, Capítulo 8 “Synthesis, Characterization, and applications of palladium membranes”, Editorial: Elsevier, Editores: R. Malada & M. Menendez, 2008.
- [67] S. Thomas, R. Schäfer, J. Caro, A. Seidel-Morgenstern, Investigation of mass transfer through inorganic membranes with several layers, *Catal. Today* 67 (2001) 205.
- [68] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, Editorial: McGraw Hill, New York, 1987.
- [69] S.N. Paglieri, J.D. Way, Innovations in palladium membrane research, *Sep. Purif. Methods*, 31 (2002) 1.
- [70] A.P. Simpson, A.E. Lutz, Exergy analysis of hydrogen production via steam methane reforming, *I Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 4811.

- [71] A. Iulianelli, T. Longo, S. Liguori, P.K. Seelam, R.L. Keiski, A. Basile, Oxidative steam reforming of ethanol over Ru–Al₂O₃ catalyst in a dense Pd–Ag membrane reactor to produce hydrogen for PEM fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 8558.
- [72] M. Ouzounidou, D Ipsakis, S. Voutetakis, S. Papadopoulou, P. Seferlis, A combined methanol autothermal steam reforming and PEM fuel cell pilot plant unit: Experimental and simulation studies, *Energy* 34 (2009) 1733.
- [73] A. Perna, Hydrogen from ethanol: Theoretical optimization of a PEMFC system integrated with a steam reforming processor, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 1811.
- [74] F. Gallucci, A. Basile, S. Tosti, A. Iulianelli, E. Drioli, Methanol and ethanol steam reforming in membrane reactors: An experimental study, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 1201.
- [75] A. Criscuoli, A. Basile, E. Drioli, An analysis of the performance of membrane reactors for the water–gas shift reaction using gas feed mixtures, *Catal.Today* 56 (2000) 53.
- [76] J.S. Oklany, K. Hou, R. Hughes, A simulative comparison of dense and microporous membrane reactors for the steam reforming of methane, *Applied Catal., A* 170 (1998) 13.
- [77] S.T. Oyama, H. Lim, An operability level coefficient (OLC) as a useful tool for correlating the performance of membrane reactors, *Chem. Eng. J.* 151 (2009) 351.
- [78] R. Hughes, Composite palladium membranes for catalytic membrane reactors, *Membr. Technol.* 2001 - 131 (2001) 9.
- [79] C. Reo, L. Bernstein, C.Lund, Defining conditions where the use of porous membrane reactors can be justified solely on the basis of improved yield, *Chem. Eng. Sci.* 52 (1997) 3075.
- [80] L. Li, R. Borry, E. Iglesia, Design and optimization of catalysts and membrane reactors for the non-oxidative conversion of methane, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 4595.
- [81] E. Kikuchi, Y. Chen, Low-temperature syngas formation by CO₂ reforming of methane in a hydrogen-permselective membrane reactor, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 107 (1997) 547.

- [82] B.S. Liu and C.T. Au, A La_2NiO_4 -zeolite membrane reactor for the CO_2 reforming of methane to syngas, *Catal. Letters* 77 (2001) 67.
- [83] P. Ferreira-Aparicio, M. Benito, S. Menad, Catalysis in membrane reformers: a high-performance catalytic system for hydrogen production from methane, *J. Catal.* 231 (2005) 331.
- [84] L. Paturzo, F. Galluci, A. Basile, G. Vitulli, P. Pertici, An Ru-based catalytic membrane reactor for dry reforming of methane - Its catalytic performance compared with tubular packed bed reactors, *Catal. Today*, 82 (2003) 57.
- [85] D. Lee, P. Hacırlıoğlu, S.T. Oyama, The effect of pressure in membrane reactors: Trade-off in permeability and equilibrium conversion in the catalytic reforming of CH_4 with CO_2 at high pressure *Topics in Catalysis* 29 (2004) 45.
- [86] J.F. Múnera, L. Coronel, B. Faroldi, C. Carrara, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, Production of ultrapure hydrogen in a Pd-Ag membrane reactor using noble metal supported on La-Based oxides. Modeling for the dry reforming of methane reaction, *Asia-Pac J. Chem. Eng. II Special Issue on Membrane Reactors*, Published Online: Sep 2 2009 -DOI: 10.1002/apj.380.

CAPITULO 2

Metodología experimental

La libertad, Sancho, es uno de los más preciosos dones que a los hombres dieron los cielos; con ella no pueden igualarse los tesoros que encierran la tierra y el mar: por la libertad, así como por la honra, se puede y debe aventurar la vida.

Miguel Cervantes Saavedra

CAPITULO 2

Metodología experimental

El objetivo de este capítulo es describir la síntesis de membranas compuestas de Pd y Pd-Ag, las condiciones de evaluación y las técnicas empleadas en la caracterización de las mismas. Como así también los ensayos relacionados con RM.

2.1 Síntesis de membranas compuestas de Pd y Pd-Ag

Las membranas de Pd y su aleación Pd-Ag se obtuvieron a partir de la deposición metálica de Pd y Pd-Ag sobre un sustrato poroso (PSS) previamente acondicionado. Se emplearon ZNaA, α y γ Al_2O_3 como capas intermedias, para modificar el tamaño de poros del sustrato y al mismo tiempo inhibir la difusión intermetálica de los componentes del soporte. Estos compuestos se sintetizaron in situ y/o mediante recubrimiento por inmersión (dip coating) con vacío. La película metálica se obtuvo a partir de la deposición autocatalítica (electroless plating). Las aleaciones se formaron mediante tratamientos térmicos a temperaturas 500 – 600°C. Las membranas se evaluaron a altas temperaturas entre 400 – 450°C variando la diferencia de presión a ambos lados de la membrana entre 10 y 100 kPa. Se caracterizaron los soportes y las membranas mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDS) y microscopia electrónica de barrido (SEM).

Soporte poroso

El sustrato poroso, empleado como soporte en las membranas sintetizadas en esta Tesis, fue el acero inoxidable poroso 316 L suministrado por Mott Corporation (diámetro externo d.e.: 0,95 cm, diámetro interno d.i.: 0,64 cm, longitud ~ 3 cm, grado 0,2 μm). El grado del soporte fue determinado por el proveedor, garantizando un 99.9 % de retención de partículas de aire de 0,2 μm de diámetro en el sistema poroso. Los poros de este acero poroso presentan una distribución amplia de tamaño de poros (0,5-7 μm),

con un diámetro medio de poro entre 2 y 3 μm [1]. Los soportes se soldaron en un extremo con tapón no poroso (SS 316 L) y en el otro extremo con una extensión abierta no porosa (SS 316 L, d.e.: 0,64 cm, d.i.:0,32 cm, longitud: 18 cm). Durante el acondicionamiento del sustrato y la síntesis de las membranas, los soportes se recubrieron con teflón para dejar expuesta sólo la superficie a modificar.

Acondicionamiento del sustrato

Se emplearon dos procesos de limpieza del sustrato que se detallan a continuación.

Alternativa A

Los soportes de acero inoxidable se sumergieron en baño ultrasónico 1h en acetona, posteriormente se secaron a 80°C durante toda la noche.

Alternativa B

Esta limpieza se llevó a cabo empleando una solución alcalina (NaOH, 49,72 g l⁻¹; Na₂CO₃, 65 g l⁻¹; Na₂HPO₄, 16,75 g l⁻¹) [2]. El soporte se sumergió en dicha solución, durante 1h en baño ultrasónico, luego se realizaron enjuagues externos e internos con abundante agua desionizada (AD). Finalmente se realizó una inmersión en alcohol isopropílico durante 10 minutos en ultrasonido. La temperatura se mantuvo a 60° C durante todo este procedimiento. Luego, el soporte se secó a 120°C durante toda la noche y posteriormente se sometió a un tratamiento de oxidación a 500°C, en aire estanco durante 12 h, antes de realizar la deposición del compuesto intermedio.

La solución alcalina se preparó 30 minutos antes de su empleo en baño ultrasónico entre 55° y 60°C. Primeramente se adicionó NaOH en perlitas a 200 ml de agua desionizada y se continuó el ultrasonido durante ~ 5 minutos. En segundo lugar, se agregó Na₂CO₃ y 50 ml de agua y se colocó 5 minutos en el baño. En tercer lugar, se adicionó Na₂HPO₄ con 50 ml de agua y se llevó a ultrasonido hasta completa disolución. Finalmente, se vertió la solución obtenida en un matraz de 1000 ml, el cual ya contenía unos 300 – 400 ml de agua destilada y se enrasó.

Deposición del compuesto intermedio

Se realizó esta deposición en busca de modificar el tamaño de poros del sustrato y evitar la difusión de los componentes del sustrato poroso a la película metálica.

El compuesto intermedio se obtuvo a partir de síntesis in situ de zeolita NaA (ZNaA) ó deposición por inmersión (dip coating) de alúminas (α y γ) y zeolita NaA. A continuación se describen estos métodos.

Síntesis hidrotérmica de zeolita NaA

El sustrato se modificó con zeolita NaA mediante síntesis hidrotérmica por crecimiento secundario in situ. Primeramente el sustrato se sembró con núcleos de ZNaA, aplicando vacío para generar una diferencia de presión a ambos lados de las paredes del sustrato. El soporte conectado al sistema de vacío se fijó verticalmente y se sumergió en una suspensión coloidal de zeolita NaA. Esta suspensión se preparó por centrifugación de una dispersión en agua de cristales de ZNaA (previamente sintetizados).

Para preparar el gel de síntesis (gel concentrado), dos soluciones precursoras (aluminato y sílice) se mezclaron con agitación vigorosa a la temperatura de síntesis. El soporte sembrado se colocó en un recipiente con el gel de síntesis. En algunos casos, se empleó vacío usando el sistema que se muestra en la Figura 2.1. Las síntesis se llevaron a cabo a 80 ó 90°C con agitación durante 8 ó 3 h respectivamente. Posteriormente, las partes interna y externa del soporte se enjuagaron con agua desionizada, y luego se secaron a 80°C toda la noche.

El exceso de zeolita se separó por filtración con vacío, el filtrado se enjuagó con agua desionizada (~ 1,5 l), asegurando de este modo llevar a pH neutro los cristales de zeolita NaA. La torta retenida se secó en estufa a 80 – 100°C durante 48 h.

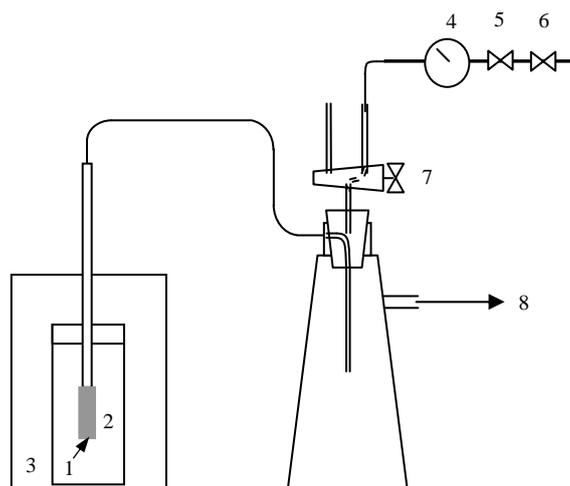


Figura 2.1. Sistema de vacío.

Referencias. 1. soporte, 2. suspensión de núcleos ó gel de síntesis, 3. baño térmico, 4. manómetro, 5. válvula aguja, 6. válvula de cierre, 7. válvula de dos vías, 8. trompa de vacío.

Deposición por inmersión (dip coating) de α y γ alúminas y zeolita NaA

Luego de la oxidación, la superficie de los sustratos porosos se modificó por deposición secuencial de gruesas y finas partículas pre-activadas de alúmina de mayor a menor tamaño de poros, con deposiciones intermedias de Pd con el objeto de favorecer la adhesión de la alúmina al sustrato. El propósito de este proceso fue alisar la superficie.

Las alúminas en polvo se pre-activaron (siembra de núcleos de paladio) mediante inmersión en una solución de SnCl_2 en ultrasonido durante unos 10 minutos y seguida de la adición de una solución de PdCl_2 durante otros 10 minutos más. La composición del cloruro estannoso y de paladio se muestran en la Tabla 2.1. Luego se filtran las suspensiones y el filtrado obtenido se secó a 120°C durante 2 h.

Se procedió de igual modo con zeolita NaA, sin embargo no se pre-activaron estos cristales, para evitar un deterioro de la zeolita por el medio ácido empleado en la activación y se empleó zeolita previamente sintetizada con un tamaño de partículas entre $0,2$ a $1 \mu\text{m}$.

Deposición de la película metálica

Para formar la película de paladio y Pd-Ag se emplea la técnica conocida como deposición autocatalítica (electroless plating). Este proceso consta de dos etapas. En la primera etapa denominada activación se siembran núcleos de paladio, necesarios para reducir el tiempo de inducción. En la segunda etapa se produce la deposición metálica propiamente dicha.

Activación

La activación consiste en inmersiones sucesivas del soporte en solución de cloruro estannoso (SnCl_2) y de paladio (PdCl_2) (Tabla 2.1) con enjuagues con agua desionizada (AD) y solución de HCl (0,1M) luego de cada baño en cloruro de paladio para remover el estaño remanente en la superficie y prevenir la hidrólisis de los iones Pd^{2+} . Esta etapa se realiza a temperatura ambiente, la reacción involucrada se muestra en la Ecuación (2.1).



La Figura 2.2 presenta la secuencia a seguir durante la activación. Se realizaron ciclos de activación hasta que la superficie se tornó de color gris oscuro.

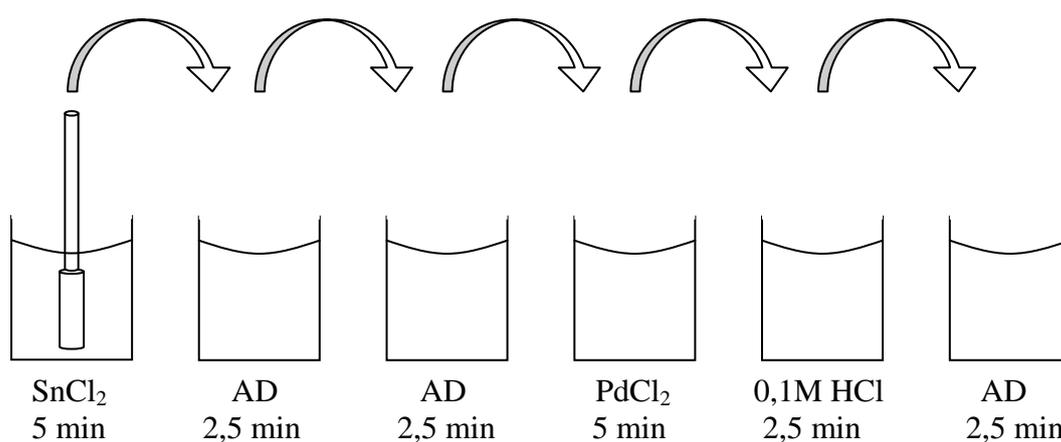


Figura 2.2. Esquema del proceso de activación.

La preparación de la solución de SnCl_2 consistió en colocar 1ml de HCl (37 % en peso) en 15 ml de agua, adicionando luego 1 g de $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, agitando

fuertemente durante unos minutos y enrasando finalmente con agua desionizada hasta 1 l (Tabla 2.1). Esta solución siempre se preparó minutos antes de la activación, puesto que el estaño es sumamente reductor e inmediatamente tiende a oxidarse. Por otro lado, este compuesto tiende a polimerizarse [3].

Tabla 2.1. Composiciones de soluciones de activación.

Solución SnCl ₂ .H ₂ O	
SnCl ₂ .H ₂ O(g l ⁻¹)	1
HCl (37 % en peso) (ml l ⁻¹)	1
Temperatura (°C)	25
Solución PdCl ₂	
PdCl ₂ (g l ⁻¹)	0,1
HCl (37 % en peso) (ml l ⁻¹)	1
Temperatura (°C)	25

La solución PdCl₂ se preparó colocando 1 ml de HCl (37 % en peso) en 100 ml de agua, y adicionando luego 0,1 g de PdCl₂. Esta solución se calentó lentamente hasta 60°C hasta completa disolución de la sal de PdCl₂ y finalmente se adicionó agua destilada hasta 1 l. Esta solución puede almacenarse durante largos períodos (uno a dos meses).

Deposición metálica autocatalítica

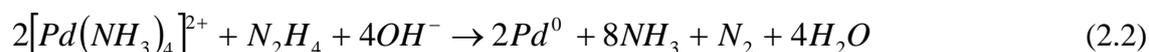
Para la deposición metálica autocatalítica (electroless plating), se empleó hidracina como agente reductor. Debido a que se sintetizaron membranas compuestas de paladio y de paladio-plata, pueden encontrarse dos opciones de deposición metálica, las mismas son:

Deposición de paladio.

Deposición secuencial de Pd y Ag.

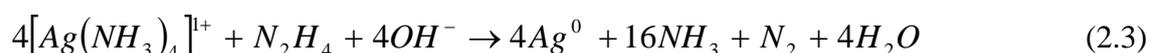
Deposición de paladio

En las membranas de paladio la reacción involucrada en la deposición autocatalítica se muestra en la Ecuación (2.2).



Deposición secuencial de paladio y plata

En las membranas de Pd y Ag la deposición metálica de Pd y Ag se llevó a cabo en forma secuencial. Las reacciones involucradas se muestran en la Ecuación (2.2) y en la Ecuación (2.3).



Notar que, para que la Ag se deposite, es necesario la existencia de núcleos o granos de paladio, debido a que este metal es el catalizador de ambas reacciones. Por lo tanto, siempre es necesario que se hayan realizado activaciones o deposiciones previas de paladio.

Condiciones de síntesis

La deposición metálica se llevó a cabo por inmersión del sustrato activado en el baño de plating durante 90 minutos a 50°C, en el caso del paladio y 45°C para la plata. Previamente a la inmersión del soporte en la solución de plating, éste se introdujo en agua destilada unos minutos para alcanzar la temperatura del baño. Se empleó hidracina, como agente reductor, la cual se adicionó en dos partes. Luego de los 90 minutos, el soporte se sumergió en agua desionizada a la misma temperatura (50°C /45°C) enfriando gradualmente hasta temperatura ambiente, durante 15 minutos. Luego de la deposición la membrana se secó a 120°C durante toda la noche. El proceso activación - plating se realizó hasta que la membrana se volvió densa. La membrana compuesta se asumió que era densa cuando no registró flujo de nitrógeno a temperatura ambiente y a una diferencia de presión a ambos lados de la membrana igual a 10 kPa. La velocidad de deposición obtenida fue de alrededor de 1,5 $\mu\text{m h}^{-1}$, para una relación entre el volumen

de plating (ml) y el área depositada (cm^2) entre 3 y 4. El espesor de la película metálica de Pd y Pd-Ag se determinó mediante el método gravimétrico, la ganancia en peso de la muestra se dividió por el producto del área depositada y la densidad metálica. Mediante este método se obtuvieron valores de espesores promedio en concordancia con los determinados por SEM.

La composición de las soluciones de Pd y Ag se observan en la Tabla 2.2. El complejo de paladio se preparó colocando 5 ml de HCl (37 % en peso) en 200 ml de agua y adicionando 3,6 g de PdCl_2 dejándose en reposo 24 h. El medio ácido y el tiempo fueron necesarios para asegurar la completa disolución de la sal. En segundo lugar, se agregaron 650 ml de NH_4OH (28 % en peso) formándose de este modo un precipitado color rosado del complejo $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$, nuevamente se requirieron 48 h de reposo, para obtener el complejo tetraamin paladio $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ cuya coloración presenta tintes amarillos totalmente soluble. Finalmente se agregó la sal de edta disódica como agente acomplejante secundario y se enrasó con agua destilada hasta 1 l.

Tabla 2.2. Composiciones de las soluciones de los complejos de Pd y Ag.

Componentes	Solución de Pd	Solución de Ag
PdCl_2 (g l^{-1})	3,6	
AgNO_3 (g l^{-1})		4,9
NH_4OH (28 % en peso) (ml l^{-1})	650	650
Na_2EDTA	67	33,6
HCl (37 % en peso) (ml l^{-1})	5	
N_2H_4 (1 M) (ml l^{-1})	10	10
pH	~11	~11

La preparación del complejo de plata es sencilla, la sal de Ag empleada se disuelve rápidamente, el orden de agregados fue idéntico al detallado para el paladio. Estas soluciones se prepararon 24 h antes de su empleo para asegurar que los complejos se hayan estabilizados, y si bien podrían almacenarse por largos períodos, se usaron antes de cumplirse las dos semanas de su preparación. Ambas soluciones se protegieron de la luz solar.

2.2 Tratamientos térmicos de las membranas de Pd y Pd-Ag

Para la activación de las membranas de Pd, el tratamiento térmico de las membranas de Pd-Ag y su evaluación se requirieron elevadas temperaturas, en flujos de gases inertes (N_2) ó atmósfera reductora (H_2), aplicando en ciertos casos, una diferencia de presión (ΔP) a ambos lados de la membrana.

Con este propósito cada membrana se calentó en un horno eléctrico tubular tipo libro, marca ORL (dimensiones externas: alto: 22 cm, ancho: 20 cm, profundidad: 25 cm). La temperatura del horno se controló con una termocupla tipo K ubicada en el interior del reactor. Esta termocupla se conectó a un controlador y programador de temperatura, marca Novus, modelo 1100, que permitió realizar distintas combinaciones de rampas y mesetas de temperaturas. La velocidad de calentamiento y enfriamiento adoptado es de $0,5^\circ C \text{ min}^{-1}$. Los flujos gaseosos de alimentación y gas de arrastre se controlaron mediante controladores de flujo másico MKS, modelo M100 y Brooks, modelo 5850, en un rango entre 5 a 100 ó 200 ml min^{-1} . Para lograr una diferencia de presión a ambos lados de la membrana se empleó un controlador de presión, marca Brooks, modelo 0151E. El lado permeado se mantuvo a presión atmosférica y el lado retenido a una presión superior, el rango de ΔP que presenta este equipo está entre 10 a 1000 kPa. En esta tesis el límite superior aplicado no excedió los 200 kPa. El reactor empleado, en ciertos casos, era de cuarzo, de 19 mm de diámetro externo y una longitud de 38 cm. Sin embargo, para la mayoría de las membranas se optó por emplear un reactor de acero AISI 304 de iguales dimensiones, debido a que permitió un mejor cierre del sistema, sin detrimento del reactor y sin que se evidenciaron fugas de gases cuando la diferencia de presión aplicada era significativa. En la Figura 2.3 se observa un esquema del sistema de permeación.

Las membranas se calentaron en flujo inerte (N_2) en la alimentación y gas de arrastre, con caudales de 15 a 20 ml min^{-1} y 5 a 10 ml min^{-1} , respectivamente. Cuando la temperatura superó los $350^\circ C$ se pasó a una atmósfera reductora (H_2) con un caudal de 20 ml min^{-1} . A temperaturas menores, no se emplea hidrógeno, pues pueden producirse transiciones de las distintas fases del hidruro de paladio, que originan tensiones en la red cristalina, produciéndose defectos en la película metálica.

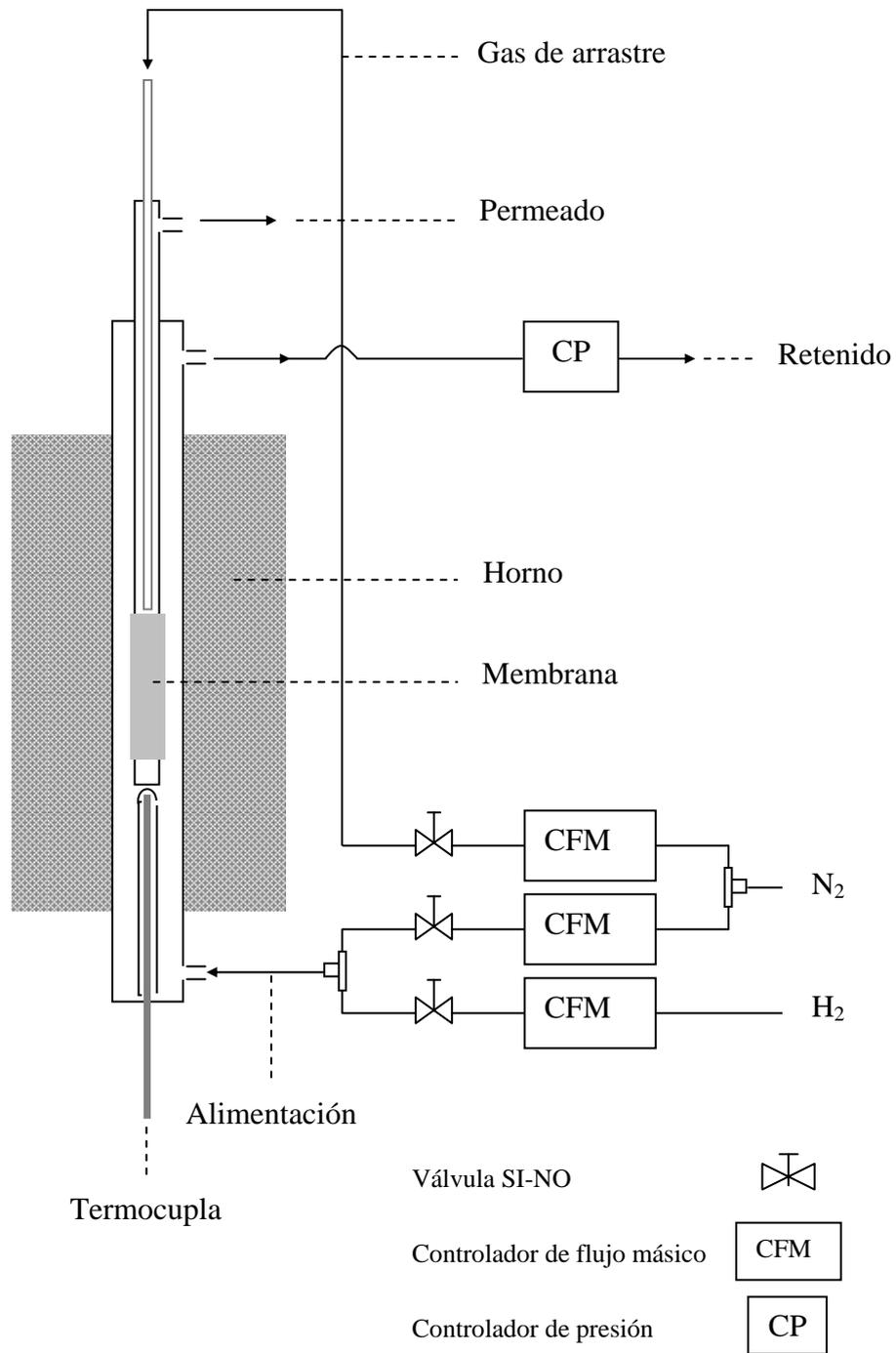


Figura 2.3. Esquema del sistema de permeación.

Las membranas de Pd se mantuvieron en hidrógeno a 350°- 400°C, con un ΔP de 10 kPa, durante 70 - 100 h hasta que se observó un flujo constante de H₂ permeado, luego se realizaron las medidas de permeación entre 400° y 450°C.

Las membranas de Pd-Ag requirieron temperaturas mayores (500° a 550°C) para que la aleación se forme. La diferencia de presión se mantuvo en 10 kPa, la atmósfera empleada normalmente fue hidrógeno, posteriormente se llevó a cabo la evaluación entre 400° y 450°C.

Primeramente se realizaron las medidas en atmósfera de hidrógeno, manteniendo el flujo de alimentación en un valor constante (100 a 200 ml min⁻¹) y se fue variando la presión desde 10 kPa hasta 100 kPa, y se midió el flujo permeado a cada valor de ΔP . Luego se cambió a flujo de un gas inerte (N₂), y se realizaron las medidas de permeación de este gas procediendo de igual modo, esta vez el flujo de alimentación fue menor (30 a 50 ml min⁻¹). En todos los cambios de atmósfera, primeramente se hizo circular un flujo de inerte del lado del gas de arrastre, para evitar el retroceso de flujo en la película metálica, que podría causar fallas en la membrana.

2.3 Aplicación en reactor de membrana

Las membranas se evaluaron en un reactor de membrana (Figura 2.4) para la reacción de reformado seco de metano a 450°C. El catalizador empleado Rh(0,6)/La₂O₃ se preparó por impregnación húmeda convencional utilizando como sal precursora el RhCl₃.3H₂O y como soporte La₂O₃ (Alfa). El sólido obtenido se secó a 110° C durante 12 h y luego se calcinó en flujo de aire a 550°C. En el reactor de membrana se empleó una masa de catalizador de 2,4 g diluidos en 1,6 g de cuarzo (malla 100) completando una altura de lecho de 3 cm. El catalizador se redujo in situ durante 3 h en flujo de H₂ a la temperatura de reacción. Luego de la reducción se alimentó la mezcla reaccionante (33 vol. % CH₄, 33 vol. % CO₂, 34 vol. % Ar) y diferentes flujos de gas de arrastre, con el fin de evacuar el hidrógeno permeado. Los productos de la reacción y alimentación se analizaron en dos cromatógrafos gaseosos (Shimadzu GC-8 y SRI) equipados con detectores TCD utilizando como gas carrier He y Argon respectivamente.

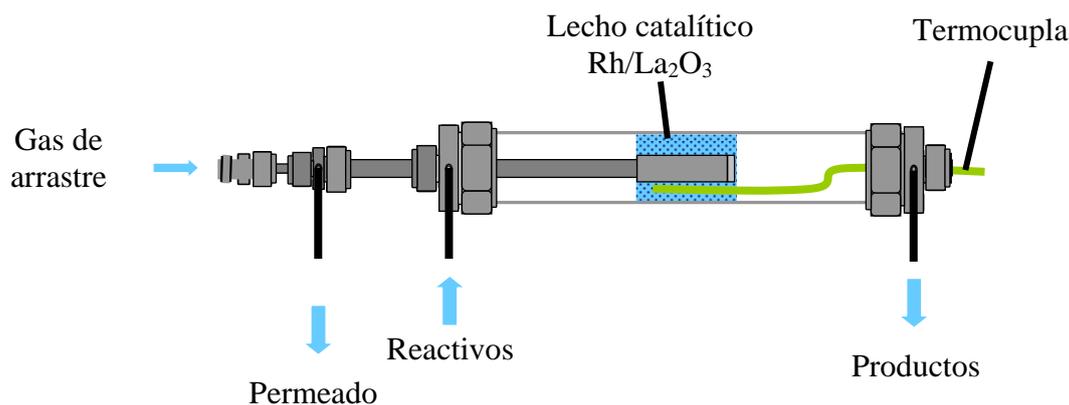


Figura 2.4. Esquema del reactor de membrana (RM).

2.4 Caracterización de las membranas

Las membranas sintetizadas y los soportes modificados se caracterizaron abordando distintos aspectos mediante técnicas descritas a continuación. La difracción de rayos X (DRX) permitió determinar la estructura de los compuestos depositados, como así también determinar la formación de las aleaciones Pd-Ag. Para el análisis de la morfología de las membranas compuestas y de los soportes se empleó la técnica microscopía electrónica de barrido (SEM). El perfil de concentración de los metales y del compuesto intermedio se analizó por espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDS). La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) permitió estudiar la superficie de las membranas. A continuación se realizará una breve descripción de cada técnica empleada.

Difracción de rayos X (DRX)

El fundamento del método de difracción de rayos X, como demostró Laue, radica en que un cristal es una distribución regular en el espacio de sus átomos, iones o moléculas constituyentes y que la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X, por lo que los cristales, de acuerdo con las leyes ópticas, pueden producir fenómenos de difracción de la radiación característica [4].

Esta técnica se basa en la dispersión coherente de un haz de rayos X monocromático, con un ángulo de incidencia (θ) al atravesar un cristal, y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase, y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio y se reforzarán entre sí produciendo una zona luminosa. Este fenómeno puede describirse mediante la Ley de Bragg, Ecuación (2.4), que predice la dirección en la que se produce interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal.

$$n.\lambda = 2d.\text{sen}\theta \quad (2.4)$$

n = orden de difracción (n° entero) [adimensional].

λ = longitud de onda de la fuente de rayos X [Å].

d = distancia interplanar [Å].

θ = ángulo de incidencia [radianes].

Esta técnica permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que cada sólido cristalino posee un patrón o diagrama de difracción) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, soluciones sólidas, medida del tamaño de cristal, determinación de diagramas de fase y otras propiedades, se realizan habitualmente mediante difracción de rayos X.

Los difractogramas de las películas metálicas y de los soportes modificados, que se presentarán en los capítulos posteriores, se obtuvieron con un instrumento Shimadzu XD-D1, usando una radiación Cu K α a 30 kV y 40 mA. La velocidad de barrido estuvo comprendida entre 1° y 2° min⁻¹, en el rango de $2\theta = 20^\circ - 100^\circ$. En los difractogramas de las membranas de Pd y Pd-Ag presentadas en esta Tesis, se han encontrado en ciertos casos, diferencias en la posición de los picos de reflexión con respecto a las tarjetas de los elementos puros (Pd= PDF-46-1043, Ag= PDF-04-0783) [5], esto puede deberse a la calibración del equipo, como así también a la curvatura de las superficies analizadas, puesto que el sustrato empleado (316 L) es tubular. Dicho efecto, puede afectar además la intensidad de los picos de reflexión.

El equipo consta de un software DP-D1 para medición, control y procesamiento de datos. El mismo, permite determinar los parámetros de celda de un cristal (a , b , c , α ,

β y γ) adoptando el sistema cristalino (cúbico, tetragonal, hexagonal, monoclinica, etc), la longitud de onda (Cu $K\alpha$), e ingresando los índices de Miller de los picos en estudio (h, k, l). Es necesario además, seleccionar una función de extrapolación, mediante la cual se estima el valor real de d , espaciado entre planos reticulares (h,k,l), respecto al valor medido en función del ángulo de barrido.

Es importante resaltar que todas las superficies estudiadas mediante DRX, se analizaron como mínimo en tres distintas zonas, de modo de garantizar los resultados presentados y la comprensión de los mismos.

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido es una técnica que permite obtener imágenes con alta resolución de extensas superficies. Las características principales de los microscopios de barrido son el rango de ampliación y la profundidad de campo de la imagen [4]. La profundidad de campo es la propiedad por la cual las imágenes de SEM pueden enfocar a la vez superficies que se encuentran a diferentes alturas.

En un microscopio electrónico de barrido el cañón de electrones emite un haz fino con una determinada aceleración, el cual pasa a través de las lentes condensadoras y de objetivo y es finalmente enfocado y barrido sobre la superficie de la muestra. En esta interacción la muestra emite electrones de baja energía (electrones secundarios), y los mismos luego son contabilizados mediante el empleo de un detector. La señal emitida procedente del detector se utiliza para modular la intensidad de haz de electrones de un monitor, el cual a su vez es barrido sobre la pantalla del monitor en forma sincronizada con el barrido del haz de electrones sobre la muestra, formándose así la imagen.

Las imágenes de superficie externa y sección transversal que se muestran en esta Tesis se obtuvieron usando un microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo JSM-35C, esta unidad cuenta con un sistema dispersivo en energía, marca EDAX, para los análisis EDS. En caso de ser necesario la muestra fue recubierta con una capa delgada de oro para darle propiedades conductoras.

Para las vistas de sección transversal, piezas tubulares de ~ 12 mm se colocaron en un tubo plástico; luego se adicionó resina epoxi. Una vez endurecidas, las muestras se cortaron y se inició el pulido. Las muestras se pulieron primeramente con papel de lija al agua de 180, 280, 500, 800 y 1200 (granos). En segundo lugar, se empleó pasta de pulir de ~1 μm y finalmente una suspensión de γ -alúmina (50 nm). Los ciclos de pulidos duraron 5 minutos, entre los mismos fue necesario limpiar las muestras con alcohol etílico en baño ultrasónico 10 minutos. Luego del proceso de pulido, se realizó una limpieza con alcohol isopropílico.

Espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDS)

En esta técnica, espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDS), un haz de electrones finamente enfocado, a través de una serie de lentes electromagnéticas, incide sobre la muestra en estudio. La energía de este haz es suficiente para excitar los electrones de la muestra, los que dan lugar a la emisión de rayos X con una energía característica de cada elemento. El microanalizador presente en el equipo permite detectar las diversas longitudes de onda y determinar en forma precisa la composición de la muestra. Este método permite llevar a cabo un análisis elemental en forma cualitativa y cuantitativa.

Los análisis EDS realizados, sobre las diversas muestras analizadas en este trabajo de tesis, se llevaron a cabo con el microscopio electrónico de barrido JEOL, anteriormente mencionado.

Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X consiste básicamente en la excitación, mediante un haz de rayos X, de los niveles internos de los átomos, provocando la emisión de fotoelectrones de la superficie, los cuales tienen energías características de los tipos de átomos presentes en la superficie.

La diferencia entre la energía del haz emitido ($h\nu$) y la energía cinética (EK) con la que el fotoelectrón sale luego de interactuar con la muestra, permite determinar la

energía de enlace (EE) de los átomos de la muestra en estudio. La sencilla expresión que se asocia a este fenómeno se muestra a continuación.

$$EE = h\nu - EK \quad (2.5)$$

h = constante de Planck.

ν = frecuencia de la onda.

Los análisis de XPS se realizaron en un sistema Multitécnica equipado con una fuente de rayos X dual Mg/Al y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150 en el modo de transmisión del analizador fija (FAT). Los espectros se obtuvieron con un paso de energía de 30 eV, la fuente de rayos X con ánodo de Mg se operó a 100 W y 10 kV. En ciertos casos se empleó una fuente monocromática Al $K\alpha$ para evitar la interferencia de los picos satélites $K\alpha_{3,4}$. La presión de trabajo en la cámara de análisis fue menor a 5×10^{-10} kPa. Los análisis de XPS se realizaron a las membranas evaluadas luego de una reducción en flujo de H_2 / Ar a 400°C en la cámara de reacción del instrumento. Los soportes modificados se calentaron en vacío a la misma temperatura en la cámara de reacción del espectrómetro. Las regiones espectrales correspondientes al Pd 3d, Ag 3d, Pd 3p, O 1s, Si 2p, Na 1s, Fe 2p y Al 2p se registraron para cada muestra.

Análisis cuantitativo

El cálculo de las concentraciones relativas entre dos elementos se obtiene a partir de la integración de las señales de XPS. El área correspondiente para un determinado átomo (i), es igual a la intensidad del fotoelectrón del átomo i de energía cinética EK_i , cuya expresión se muestra en la Ecuación (2.6).

$$I_i = J(h\nu) \cdot N_i \cdot \sigma_i^x(h\nu, \Theta, x) \cdot \lambda(EK_i) \cdot T(EK_i) \quad (2.6)$$

I_i = intensidad del fotoelectrón del átomo i de energía cinética EK_i .

J = flujo incidente de rayos X en la muestra a una energía característica ($h\nu$).

N_i = densidad de átomos de la especie i .

σ_i^x = sección de fotoionización del nivel x del átomo i .

Θ = ángulo de eyección del electrón [radianes].

$\lambda(EK_i)$ = camino libre medio inelástico del fotoelectrón de energía cinética EK_i .

$T(EK_i)$ = transmisión del analizador de energía cinética EK_i .

Esta expresión es válida para superficies planas y materiales homogéneos. Si se realiza el cociente entre dos clases de átomos, y se despeja la relación de sus densidades atómicas (concentración relativa), se obtiene la Ecuación (2.7).

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A \cdot \sigma_B^X \cdot \lambda(EK_B) \cdot T(EK_B)}{I_B \cdot \sigma_A^X \cdot \lambda(EK_A) \cdot T(EK_A)} \quad (2.7)$$

Para el procesamiento de los espectros de XPS se empleó el programa Casa XPS (Casa Software Ltd., UK), que utiliza la Ecuación (2.7) para el cálculo de las concentraciones relativas. Las secciones de fotoionización fueron extraídas de los datos publicados por Scofield [6]. La función empleada para determinar el camino libre medio inelástico (λ) se muestra en la Ecuación (2.8). Se observa una dependencia con la energía cinética, aunque esta función no posee una justificación física, describe la dependencia con la energía en forma razonable. Una extensiva discusión fue publicada por Powell [7] y Ebel et al. [8,9]. El valor p es un exponente promedio para todos los materiales y es igual a 0,7414 [10].

$$\lambda(EK) = a \cdot EK^p \quad (2.8)$$

La función de transmisión del analizador varía con la apertura seleccionada y el modo de las lentes. El programa de adquisición del espectrómetro calcula este parámetro a partir de la Ecuación (2.9) fijando los valores de a y b .

$$T(EK) \propto a \cdot EK^b \quad (2.9)$$

El área del pico se determinó por integración empleando un background tipo Shirley. Los picos se consideraron como una mezcla de funciones Gaussianas y Lorentzianas en una relación 70/30. Para determinar la energía de enlace, se tomó como referencia la señal del C 1s en 284,6 eV.

2.5 Bibliografía

- [1] I.P. Mardilovich, E. Engwall, Y.H. Ma, Dependence of hydrogen flux on the pore size and plating surface topology of asymmetric Pd-porous stainless steel membranes, *Desalination* 144 (2002) 85.
- [2] F. Guazzone, E.E. Engwall, Y.H. Ma, Effects of surface activity, defects and mass transfer on hydrogen permeance and n-value in composite palladium-porous stainless steel membranes, *Catal. Today* 118 (2006) 24.
- [3] Reva, O. V. and T. N. Vorob'eva, Oxidation, Hydrolysis, and Colloid Formation in Storage of SnCl₂ Aqueous Solutions, *Russ. J. Appl. Chem.* 75(5) (2002) 700.
- [4] M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, Editorial: Consejo Superior de Investigaciones Científicas (Madrid), 2002.
- [5] J.N. Keuler, L. Lorenzen, R.D. Sanderson, V. Prozesky, W.J. Przybylowicz, Characterization of electroless plated palladium-silver alloy membranes, *Thin Solid Films* 347 (1999) 91.
- [6] J.H. Scofield, Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 8 (1976) 129.
- [7] C.J. Powell, The quest for universal curves to describe the surface sensitivity of electron spectroscopies, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 47 (1998) 197.
- [8] H. Ebel, M.F. Ebel, P. Baldauf, A. Jablonski, The energy dependence of attenuation lengths in elements, *Surf. Interface Anal.* 12 (1988) 172.
- [9] M.F. Ebel, H. Ebel, C. Puchberger, R. Svagera, On the energy dependence of attenuation lengths in hydrocarbon contaminations, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 57 (1991) 357.
- [10] A. Jablonski, Universal energy dependence of the inelastic mean free path, *Surf. Interface Anal.* 20 (1993) 317.

CAPITULO 3

*Membranas compuestas de Pd
con zeolita NaA como modificador del sustrato*

*Si he conseguido ver más lejos,
es porque me he apoyado en hombros de gigantes.
Isaac Newton*

CAPITULO 3

Membranas compuestas de paladio con zeolita NaA como modificador del sustrato

En este capítulo se presentan las membranas compuestas de Pd, sintetizadas empleando ZNaA como modificador del sustrato a partir de la técnica conocida como síntesis hidrotérmica con crecimiento secundario.

3.1 Sustrato modificado

Acondicionamiento del sustrato

El acondicionamiento del sustrato se llevó a cabo según las dos alternativas mostradas en Pág. 39, la primera con acetona (A) y la segunda con solución alcalina, seguida de un tratamiento de oxidación a 500°C (B).

Síntesis de zeolita NaA (ZNaA)

Posterior al acondicionamiento, el sustrato se modificó mediante síntesis hidrotérmica por crecimiento secundario [1,2]. Este método consta de dos etapas, la siembra de núcleos y la síntesis hidrotérmica.

Siembra de núcleos

Los núcleos de ZNaA se sembraron sobre la superficie externa del sustrato, aplicando vacío para generar una diferencia de presión a ambos lados de las paredes del mismo. El soporte conectado al sistema de vacío (Figura 2.1) se fijó verticalmente y se sumergió dos veces durante 1 min en un tubo que contenía una suspensión coloidal de zeolita NaA. El vacío aplicado fue de ~ 5 -10 torr (0,7 – 1,3 kPa). El soporte sembrado se secó a 80°C durante toda la noche.

Esta suspensión coloidal se preparó por dispersión de 2 g de cristales de zeolita NaA (sintetizados previamente a 80°C) en 10 ml de agua en un baño ultrasónico a 40°C durante 1h, seguido de una etapa de centrifugación de 5 min a 800 rpm para obtener la suspensión final, cuya concentración estuvo comprendida entre 1 y 1,3 g l⁻¹.

Síntesis hidrotérmica (SH)

El soporte sembrado se colocó en un recipiente con el gel de síntesis. En la mayoría de los sustratos, se empleó vacío usando el sistema que se mostró en la Figura 2.1. Las síntesis se llevaron a cabo a 80° (8 h) ó 90°C (3 h).

Una vez finalizada la síntesis, el sustrato se enjuagó externamente por inmersión en agua desionizada durante 25 minutos, seguido de un enjuague interno con aproximadamente 1000 ml de agua, y un nuevo enjuague externo de 15 a 25 minutos cambiando el agua empleada cada 5 minutos. Luego el soporte modificado se deja secar unos minutos en posición vertical y se lleva a 80°C durante toda la noche. En ciertos casos se procedió finalmente a una calcinación a 400° ó 550°C.

Para obtener el gel concentrado de síntesis, las dos soluciones precursoras (aluminato y sílice) se prepararon separadamente con agitación vigorosa desde temperatura ambiente hasta la temperatura de síntesis. La suspensión de aluminato se preparó por disolución de 7,70 g de hidróxido de sodio y 6,07 g de aluminato de sodio en 120 ml de agua desionizada. La suspensión de sílice se preparó por mezcla de 3,56 g de sílica (Aerosil 200) y 53,3 ml de agua desionizada [3]. Luego ambas suspensiones se mezclaron manteniendo la temperatura constante y la agitación.

A continuación se presenta la Tabla 3.1 que resume ciertas particularidades de cada soporte modificado y la denominación asignada que se empleará en este capítulo. Los soportes sintetizados a 80°C que se limpiaron sólo con acetona (alternativa A) mostraron una variación de masa promedio por síntesis superior a 0,08 % (Tabla 3.1). En cambio, el soporte sintetizado a igual temperatura, que se limpió con solución alcalina y se calcinó a 500°C previo a la síntesis hidrotérmica presentó una variación de 0,065 %.

Tabla 3.1. Condiciones empleadas durante la limpieza y síntesis hidrotérmica de los soportes.

Denominación ^a	Limpieza	Temp. de síntesis (°C)	Nº síntesis / vacío	ΔM (%) ^b / Δm ^c (%)
NaA80-SH3/PSS	Acetona	80	3 / <i>no</i>	0,244 / 0,081
NaA80-SH2-vac/PSS	Acetona	80	2 / <i>si</i>	0,211 / 0,106
NaA90-SH3-vac/PSS	Acetona	90	3 / <i>si</i>	0,084 / 0,028
NaA80-SH1-vac/PSS	Solución alcalina	80	1 / <i>si</i>	0,065 ^d / 0,065

^a SHx, donde x indica el número de síntesis hidrotérmicas.

^b Cambio másico respecto al sustrato original.

^c Valor promedio por síntesis.

^d Variación de la masa, obtenida respecto al soporte que previamente se oxidó a 500° C, 12h.

Para determinar el número de síntesis hidrotérmicas en los primeros tres casos, se adoptó como criterio obtener una permeanza de N₂ mayor a 10⁻⁹ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹, teniendo presente la relación directa entre el tamaño de poros del sustrato modificado y la permeación de nitrógeno. Esto llevó a utilizar un número de síntesis diferentes dependiendo de la temperatura y la aplicación de vacío. Para la última modificación (NaA80-SH1-vac/PSS) se plantearon como objetivos disminuir la cantidad de zeolita depositada y priorizar el ingreso de este material al sistema poroso. Para tales propósitos se realizó una sola síntesis y se retiró manualmente durante el enjuague el material excedente de ZNaA presente en la superficie externa.

Caracterización

Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 3.1 muestra los patrones de difracción del polvo recolectado luego de la síntesis hidrotérmica a 90°C. Los difractogramas revelan una alta cristalinidad de la zeolita NaA [4]. Los picos de mayor intensidad se observan a 34°; 29,8°; 27°; 23,9° y 21,6°. Los mismos picos, con menores intensidades, están presentes en el perfil de DRX del sustrato modificado luego de la oxidación a 400°C (Figura 3.2.a). Además pueden observarse dos picos a 43,6° y 50,7° pertenecientes al soporte de acero inoxidable, asignados a la fase- γ (austenítica) [5,6]. Los otros soportes modificados luego de la síntesis hidrotérmica mostraron patrones de difracción similares.

Sin embargo, debe destacarse que en el soporte NaA80-SH1-vac/PSS, con una sola síntesis hidrotérmica, no se detectaron los picos de reflexión de la zeolita (Figura 3.2.b). Esto probablemente se debe a la menor masa depositada (Tabla 3.1) durante la síntesis hidrotérmica, lo cual impidió observar picos pertenecientes a la zeolita NaA.

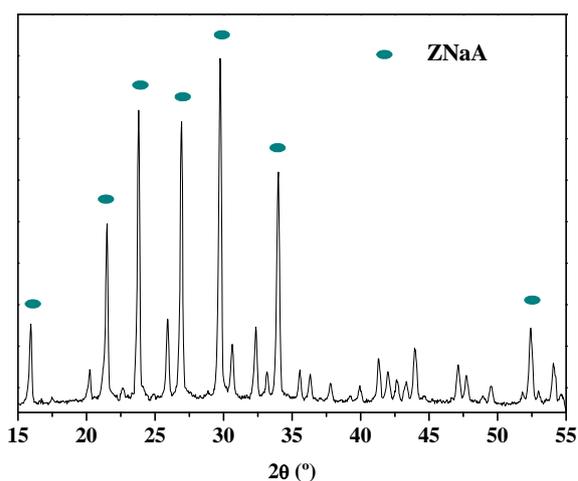


Figura 3.1. Patrones de difracción de polvo de zeolita NaA luego de la síntesis hidrotérmica de NaA90-SH3-vac/PSS.

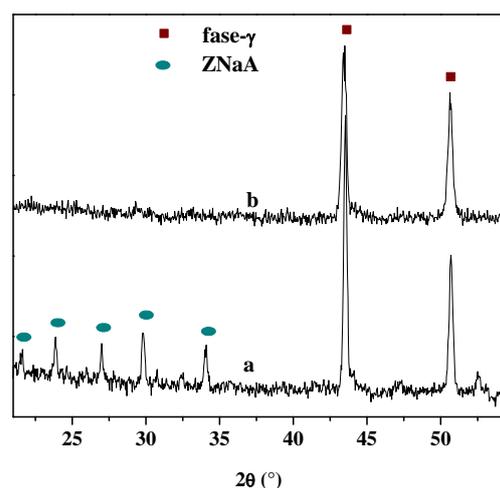


Figura 3.2. Patrones de zeolita NaA sintetizada sobre los sustratos.
a) NaA90-SH3-vac/PSS,
b) NaA80-SH1-vac/PSS.

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Las características morfológicas de la superficie y sección transversal del soporte modificado se examinaron mediante SEM. La superficie de NaA80-SH3/PSS (Figura 3.3.a) muestra los agregados cúbicos típicos de los cristales de zeolita NaA y un buen intercrecimiento de los cristales de zeolita [7] con tamaños comprendidos entre 1 y 3 μm . La sección transversal (Figura 3.3.b) muestra cristales de zeolita ubicados en la apertura del poro del soporte.

La imagen de la vista superior de NaA80-SH2-vac/PSS (Figura 3.3.c) muestra una distribución uniforme de los cristales de zeolita NaA en el soporte, pero un incompleto intercrecimiento entre esos agregados. Se evidencian algunos bordes y esquinas de los cristales individuales como así también valles entre los agregados de los cristales. Por otro lado, el tamaño promedio (1,5 – 2 μm) fue menor al anterior. La

sección transversal (Figura 3.3.d) de NaA80-SH2-vac/PSS muestra una deposición homogénea de la zeolita.

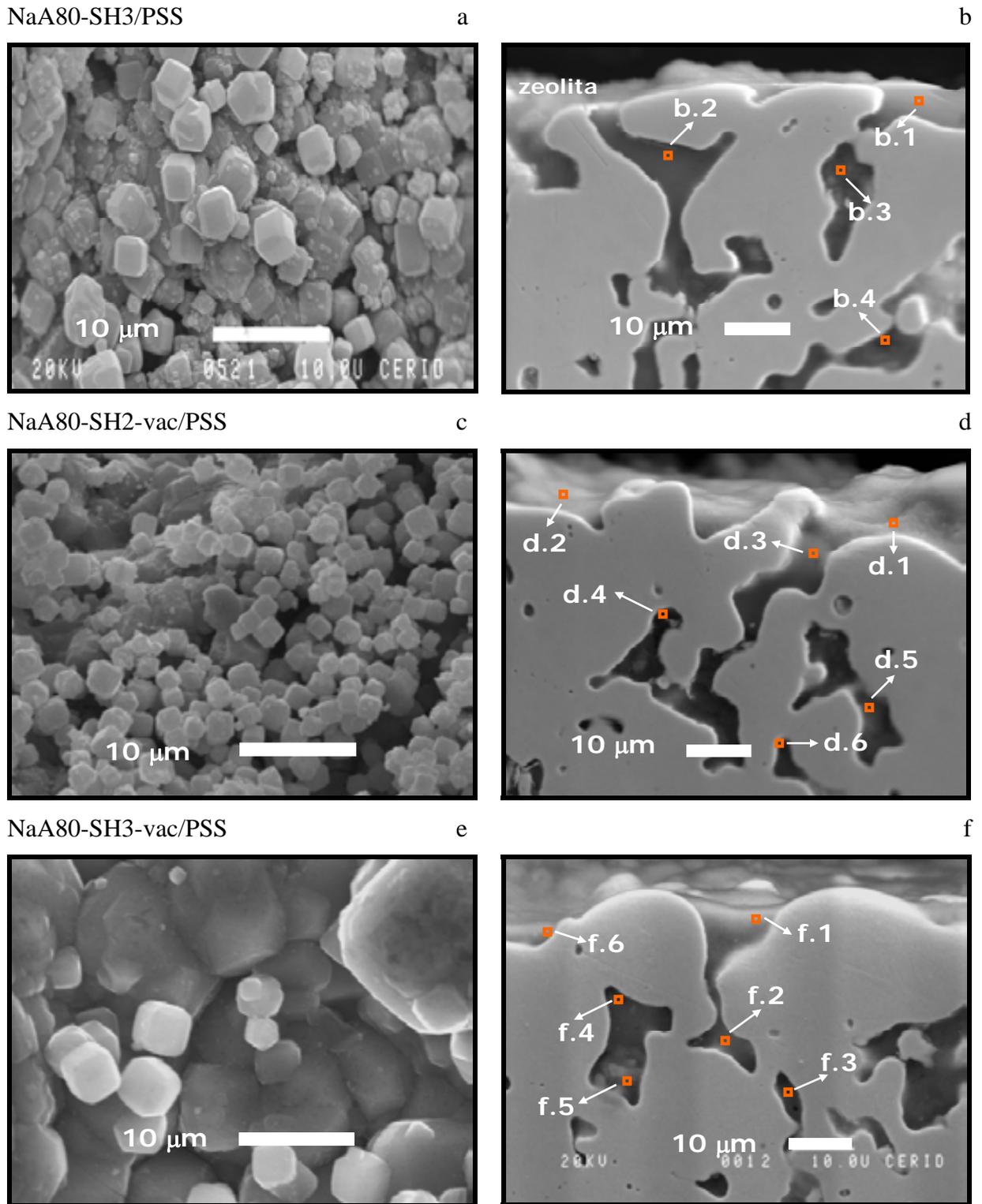


Figura 3.3. Imágenes SEM de vista superior (a, c y e) y vista transversal (b, d y f) de los cristales de zeolita NaA sobre los soportes modificados.

La vista frontal de NaA90-SH3-vac/PSS (Figura 3.3.e) presenta los cristales de zeolita con un alto intercrecimiento en la superficie del sustrato. El tamaño de los cristales de zeolita fueron los mayores (2-10 μm). Se observa un importante intercrecimiento entre los agregados.

Las imágenes de la sección transversal de todos los soportes modificados muestran la penetración de los cristales de zeolita en el interior del sistema de poros. Esto puede atribuirse tanto a la siembra con vacío como a la aplicación de vacío durante la síntesis. De acuerdo con Huang et al. [8] en el proceso de vacío los núcleos de zeolita migran a la superficie del soporte bajo la acción común de las fuerzas de gravedad, capilaridad y vacío. La suspensión coloidal ingresa al interior de los poros por la diferencia de presión. Por lo tanto, los núcleos de zeolita son atraídos y transportados a la superficie del soporte continuamente. En este proceso, la influencia negativa de la fuerza de gravedad puede ser parcialmente contrarrestada por el empleo de vacío. Los núcleos de zeolita sembrados con vacío favorecerían una deposición más uniforme y compacta.

Espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDS)

Los resultados de EDS volumétricos medidos entre los puntos x.1 a x.6 (x = b, d y f) (Figura 3.3.b, d y f), se resumen en la Tabla 3.2. En estos puntos se detectaron tanto Si como Al, y la relación promedio fue cercana al valor volumétrico de zeolita NaA (Si/Al=1). La relación Fe/Al medida en la apertura del poro (punto x.1) presentó valores cercanos a 0,03.

Tabla 3.2. Relaciones atómicas medidas en la sección transversal de los soportes modificados determinadas mediante EDS.

PSS modificado	Fe/Al ^a	Si/Al ^b	Fe ^a %
NaA80-SH3/PSS	0,028	1,18	1
NaA80-SH2-vac/PSS	0,028	1,11	1
NaA90-SH3-vac/PSS	0,030	1,14	1

^a Medido en el punto "x.1" (x = b, d y f) que se muestra en imagen SEM (Figura 3.3.b, d y f).

^b Promedio de Si/Al determinado entre los puntos x.1 y x.6 (Figura 3.3.b, d y f).

Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los datos de XPS (Tabla 3.3) muestran una relación atómica superficial Si/Al < 1 para las muestras NaA80-SH3/PSS y NaA80-SH2-vac/PSS. Estos resultados sugieren un enriquecimiento del aluminio en la superficie. Notar que ni el Fe ni el Ni están presentes en la superficie de los soportes modificados NaA80-SH3/PSS y NaA90-SH3-vac/PSS. Sin embargo, en la muestra de NaA80-SH2-vac/PSS se detectaron bajas concentraciones de Fe y Ni.

Tabla 3.3. Relaciones atómicas superficiales en soportes modificados determinadas mediante XPS.

PSS modificado	Si/Al	Na/Al	Fe/Al	Ni/Al
NaA80-SH3/PSS	0,3	1,6	nd ^a	nd ^a
NaA80-SH2-vac/PSS	0,67	1,03	0,11	0,13
NaA90-SH3-vac/PSS	1,02	0,92	nd ^a	nd ^a

^a No se detectaron Fe y Ni.

Estos resultados pueden atribuirse a la formación de una película delgada y continua en el soporte, particularmente para los soportes modificados NaA80-SH3/PSS y NaA90-SH3-vac/PSS.

Medidas de permeación de N₂

Las medidas de permeación de los soportes modificados se resumen en la Tabla 3.4. La menor permeancia de nitrógeno se observó en el soporte NaA90-SH3-vac/PSS ($3 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$). Este soporte mostró el menor cambio de masa promedio por síntesis (0,028 %) (Tabla 3.1). Esto puede atribuirse al gran tamaño de los cristales que dificulta el acceso al sistema de poros. El soporte modificado, preparado sin vacío, muestra permeaciones de nitrógeno de $7,3$ y $5,2 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ luego de la oxidación a 400° y 550°C , respectivamente.

Tabla 3.4. Medidas de permeación de los sustratos modificados.

PSS modificado	Permeación N ₂ (mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹) ^a					
	Oxidación (500°C)	1 ^{era} Síntesis	2 ^{da} Síntesis	3 ^{era} Síntesis	Oxidación (400°C)	Oxidación (550°C)
NaA80-SH3/PSS	-	1,8 x 10 ⁻⁵ ^b	9,1 x 10 ⁻⁶	nd ^c	7,3 x 10 ⁻⁷	5,2 x 10 ⁻⁷
NaA80-SH2-vac/PSS	-	1,3 x 10 ⁻⁵	5,4 x 10 ⁻⁹ ^d	-	-	2,5 x 10 ⁻⁷
NaA90-SH3-vac/PSS	-	no medido	2 x 10 ⁻⁶	nd ^c	3 x 10 ⁻⁸	-
NaA80-SH1-vac/PSS	2,1 x 10 ⁻⁵	8,1 x 10 ⁻⁶	-	-	-	-

^a T= 25°C, ΔP= 50 kPa.

PSS original (2,1-3,9 x 10⁻⁵ x mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹) (Págs. 89, 105 y 134).

^b Medido a 20 kPa.

^c No detectable.

^d Medido a 100 kPa.

Las permeaciones de N₂ de los soportes modificados con ZNaA que se muestran en este capítulo estuvieron en el mismo rango que aquéllas membranas de zeolita reportadas en la bibliografía, sin embargo las sintetizadas en esta Tesis presentan capas ultra-finas de zeolita (Figura 3.3). Puede observarse que la zeolita NaA penetra en el sistema de poros pero no hay una película de zeolita bien definida sobre la superficie externa del sustrato. A continuación se presentan datos de literatura con propósitos comparativos.

La zeolita NaA se ha sintetizado previamente para la separación de hidrógeno de alcanos de cadenas cortas y procesos de pervaporación. Tiscareño-Lechuga et al. [3] prepararon membranas de ZNaA bajo un campo de fuerza centrífuga para promover la formación de películas más densas y continuas. La temperatura de síntesis fue de 100°C y se empleó alúmina tubular (200-1000 nm) como soporte. La más alta permselectividad ideal He/N₂ y la mejor permeación se obtuvo en una membrana con un espesor de 7-10 μm; los valores fueron 3,8 y 4,4 x 10⁻⁷ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹, respectivamente. El valor de selectividad fue levemente mayor a la perm-selectividad ideal Knudsen (2,65).

Xu et al. [4] obtuvieron membranas de muy alta calidad empleando una síntesis en multi-etapas a 90°C. La mejor membrana de zeolita NaA se obtuvo con una síntesis

de tres etapas en un soporte de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. El espesor de la membrana fue de 16 μm . La permeación de N_2 fue igual a $1,2 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ y la selectividad O_2/N_2 fue 2,61, significativamente superior a la de transporte Knudsen (0,94).

Huang et al. [2,8] sintetizaron membranas de ZNaA con el método de vacío asistido para reducir la influencia negativa de la fuerza de gravedad. Ellos obtuvieron membranas uniformes cuyas propiedades se evaluaron por pervaporación para la deshidratación de mezclas de 95% de isopropanol/agua. No se reportaron permeaciones de nitrógeno.

Es de destacar que en todas las publicaciones encontradas las películas de ZNaA fueron desarrollados para su aplicación en procesos de separación, y no como modificador del sustrato como es el objetivo de esta Tesis.

3.2 Membranas compuestas de paladio

Deposición metálica

Proceso de activación

Los sustratos se activaron mediante el proceso de activación convencional $\text{SnCl}_2/\text{PdCl}_2$. Las concentraciones de las soluciones empleadas se muestran en la Tabla 3.5, se presentan dos alternativas que se emplearon para las soluciones de activación de las membranas.

Alternativa a

Los sustratos NaA80-SH3/PSS, NaA80-SH2-vac/PSS y NaA90-SH3-vac/PSS se activaron mediante esta alternativa. La solución de SnCl_2 se preparó colocando 1 ml de HCl (37% w/w) en ~ 200 ml de agua, adicionando luego 1,13 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ agitando unos segundos para homogenizar y enrasando finalmente a 1 l. Se empleó la solución en forma inmediata.

Para la preparación de la solución de PdCl₂ se adicionó el HCl (37 % en peso) en ~ 200 ml de agua, posteriormente se colocó el PdCl₂, se agitó unos segundos y se enrasó a 1l, se dejó estabilizar 2 ó 3 h como mínimo antes de su empleo.

Tabla 3.5. Composiciones de las soluciones de activación.

Solución SnCl ₂ .H ₂ O	Alternativa a	Alternativa b
SnCl ₂ .H ₂ O (g l ⁻¹)	1,13	1
HCl (37 % en peso) (ml l ⁻¹)	1	1
Temperatura (°C)	25	25
Solución PdCl ₂	Alternativa a	Alternativa b
PdCl ₂ (g l ⁻¹)	0,89	0.1
HCl (37 % en peso) (ml l ⁻¹)	1	1
Temperatura (°C)	25	25

En general estos sustratos se activaron con 10 ciclos de activación al inicio de cada día de síntesis. Sólo el soporte NaA80-SH3/PS se activó con 5 ciclos de activación en el segundo y tercer día de deposición.

Alternativa b

En este caso las soluciones de SnCl₂ y PdCl₂ se prepararon como se mencionó en Pág. 41. Esta alternativa se empleó con el soporte NaA80-SH1-vac/PSS. Se realizaron 6 ciclos de activación al iniciar el primer día de síntesis, los primeros dos ciclos con asistencia de vacío, empleando el equipo que se muestra en la Figura 2.1. Los días siguientes se realizaron sólo tres ciclos de activación.

Deposición autocatalítica

Para realizar la deposición autocatalítica se sumergió el sustrato poroso en el baño de plating durante 120 (NaA80-SH3/PSS y NaA80-SH2-vac/PSS) y 90 minutos (NaA90-SH3-vac/PSS y NaA80-SH1-vac/PSS) a 50°C. La hidracina (1M) empleada como agente reductor, se adicionó en dos partes: 0,15 ml al inicio y 0,2 ml a los 30 min.

Entre cada baño de plating se realizaron enjuagues externos por inmersión en agua destilada durante 10 a 15 minutos, cambiando el agua cada tres minutos. Este enjuague se inició con agua a 50°C y se enfrió gradualmente a medida que se produjeron las renovaciones.

Al final de un día de síntesis se procedió a un enjuague externo de 21 minutos cambiando el agua de inmersión cada 3 minutos, la misma se enfrió gradualmente como se citó en el párrafo previo. Luego se llevó a cabo un enjuague interno con 1500 – 2000 ml de agua. Finalmente se dejó secar naturalmente la membrana en posición vertical y se llevó a estufa entre 70 a 120°C. Este exhaustivo enjuague es necesario para alcanzar un pH neutro tanto en la superficie externa como en la interna del sustrato, de modo de evitar que la película metálica depositada se vea afectada por el medio alcalino de la solución de plating.

Cuando la membrana se volvió impermeable al paso de líquido el enjuague interno se realizó con menor cantidad de agua (250 a 500 ml) y al final del mismo se realizó un nuevo enjuague externo por inmersión durante 10 minutos. Luego de este enjuague se realizaron 4 a 5 deposiciones metálicas seguidas de una prueba de estanqueidad con nitrógeno. Este gas se hace ingresar por la alimentación, con una diferencia de presión de 10 kPa, a temperatura ambiente. Si no se registra flujo de nitrógeno en el permeado se finaliza la deposición metálica, en caso contrario se realizaron nuevas deposiciones hasta alcanzar la impermeabilidad a N₂. A modo de resumen se presentan ciertas condiciones generales y las designaciones de las membranas sintetizadas en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Membranas sintetizadas de Pd.

Membrana (Pd/soporte)	tpo deposición (min) / <i>Nº deposición</i>	Espesor Pd ^a (µm)	µm depositados h ⁻¹
Pd/NaA80-SH3/PSS	120 / 10	22	1,11
Pd/NaA80-SH2-vac/PSS	120 / 10	19	0,95
Pd/NaA90-SH3-vac/PSS	90 / 13	29	1,48
Pd/NaA80-SH1-vac/PSS	90 / 9	20	1,46

^a Espesor de la película metálica, determinado mediante gravimetría.

En la síntesis de la membrana Pd/NaA80-SH1-vac/PSS, cuando la misma se volvió impermeable al paso del líquido las deposiciones de Pd se realizaron con la aplicación de vacío (0,1 kPa).

Tratamientos térmicos

Las membranas se calentaron en flujo de nitrógeno en la alimentación (15 a 20 ml min⁻¹) y en el gas de barrido (5 a 10 ml min⁻¹) hasta 400° C, manteniendo esta temperatura de 50 a 100 h. Antes de las medidas de permeación se activaron en flujo de H₂ (20 ml min⁻¹) en la alimentación durante 6 horas sin gas de barrido y sin aplicar una diferencia de presión (ΔP).

La membrana Pd/NaA80-SH1-vac/PSS, a diferencia del resto de las membranas estudiadas en este capítulo, se calentó hasta 350°C en flujo de inerte (alimentación y gas de barrido). Una vez alcanzada esta temperatura, se alimentó un flujo de hidrógeno en la alimentación (20 ml min⁻¹), aplicando una diferencia de presión de 10 kPa durante 120 h. Luego la membrana se evaluó en flujos de hidrógeno y nitrógeno. Los ciclos térmicos de las membranas se muestran en la Figura 3.4.

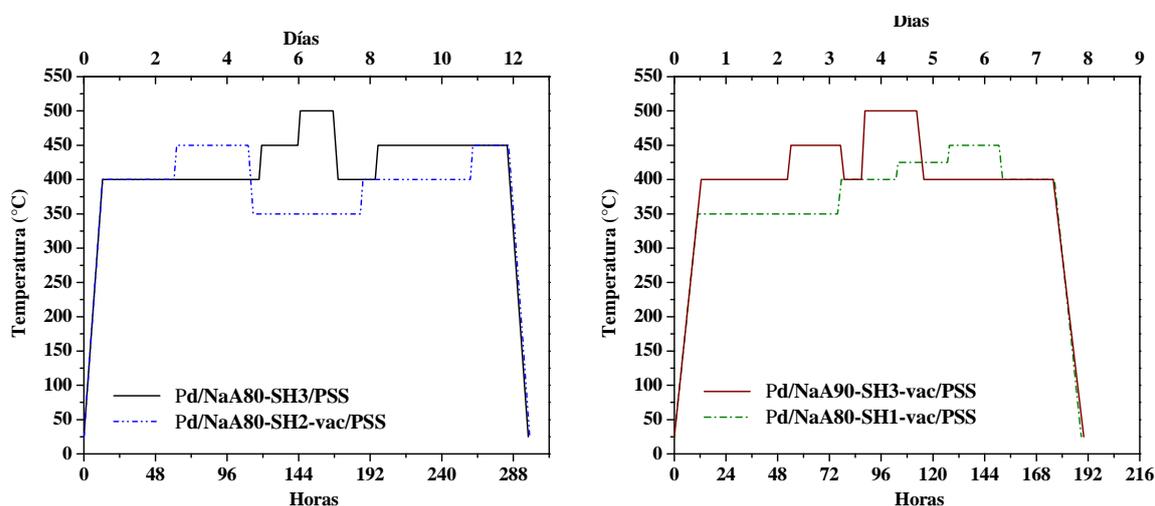


Figura 3.4. Ciclos térmicos de las membranas de Pd.

Las temperaturas adoptadas para la evaluación fueron iguales a 400°, 425°, 450° y 500°C. Estos valores aparecen en los escalones que se observan en la Figura 3.4.

Caracterización

Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de difracción luego de las deposiciones de Pd (Figura 3.5) en los soportes modificados sólo muestran los picos de reflexión del Pd puro (39,9°; 46,6°; 68,9°; 81,8°; 86,6°) [9]. Es importante destacar que los difractogramas se realizaron en distintos puntos de la superficie, por lo tanto no observar los picos del soporte, sugiere que la película metálica depositada es continua y con un espesor $> 2 \mu\text{m}$ [10]. Los difractogramas obtenidos luego de la evaluación a altas temperaturas, no se muestran puesto que nuevamente presentan sólo los picos de paladio. Este comportamiento sugiere, que no se produjo modificación alguna de la estructura cristalina por efecto de la exposición a temperaturas entre 400° y 500°C.

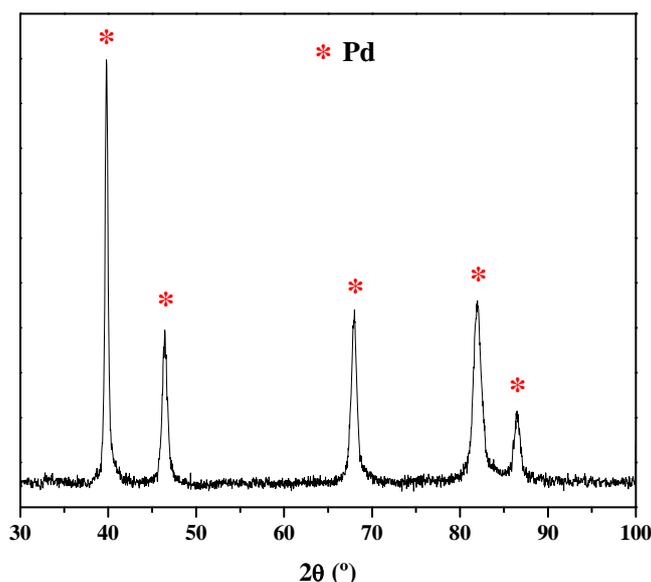


Figura 3.5. Difractograma de la membrana Pd/NaA80-SH1-vac/PSS luego de la deposición metálica.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

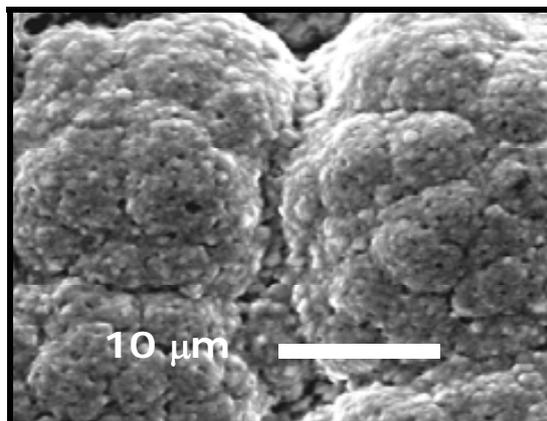
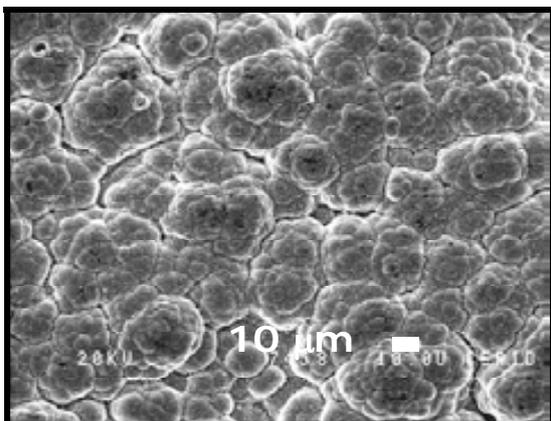
En la Figura 3.6 se muestran las imágenes SEM de la vista frontal y transversal de las membranas compuestas de Pd luego de la evaluación a temperaturas elevadas,

puediendo observarse la morfología típica de los depósitos de paladio. Además, debido a que las imágenes SEM se realizaron en distintos áreas de la superficie puede deducirse que la deposición metálica fue continua en toda la extensión del sustrato.

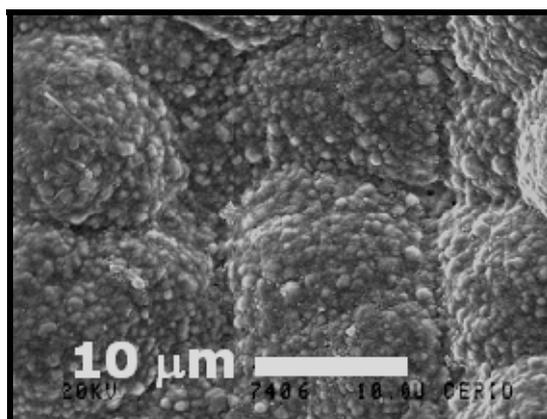
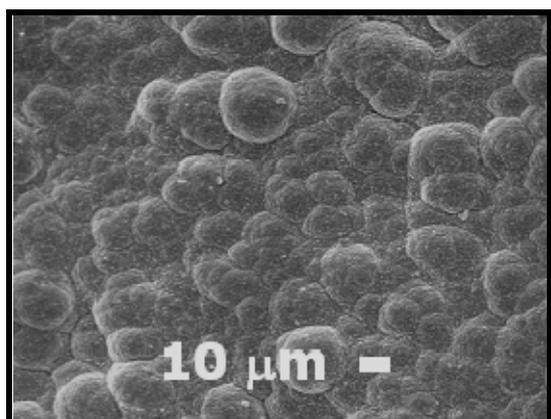
Pd/NaA80-SH3/PSS

a

b



Pd/NaA80-SH2-vac/PSS



Pd/NaA90-SH3-vac/PSS

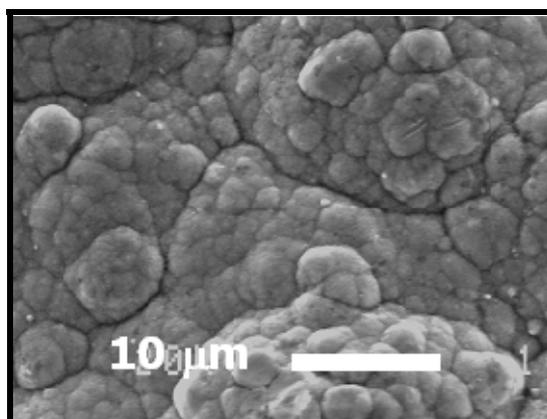
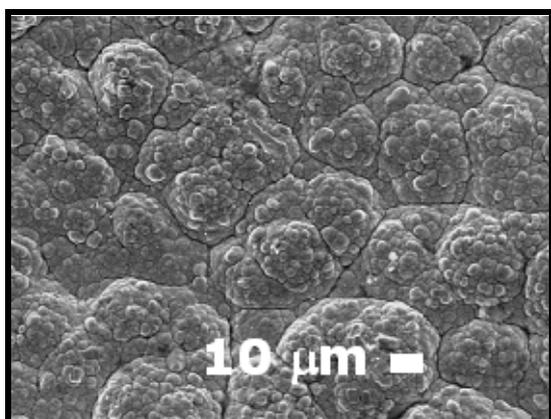


Figura 3.6. Micrografías SEM (vista frontal) de membranas de paladio, con diferentes magnificaciones luego de las medidas de permeación.

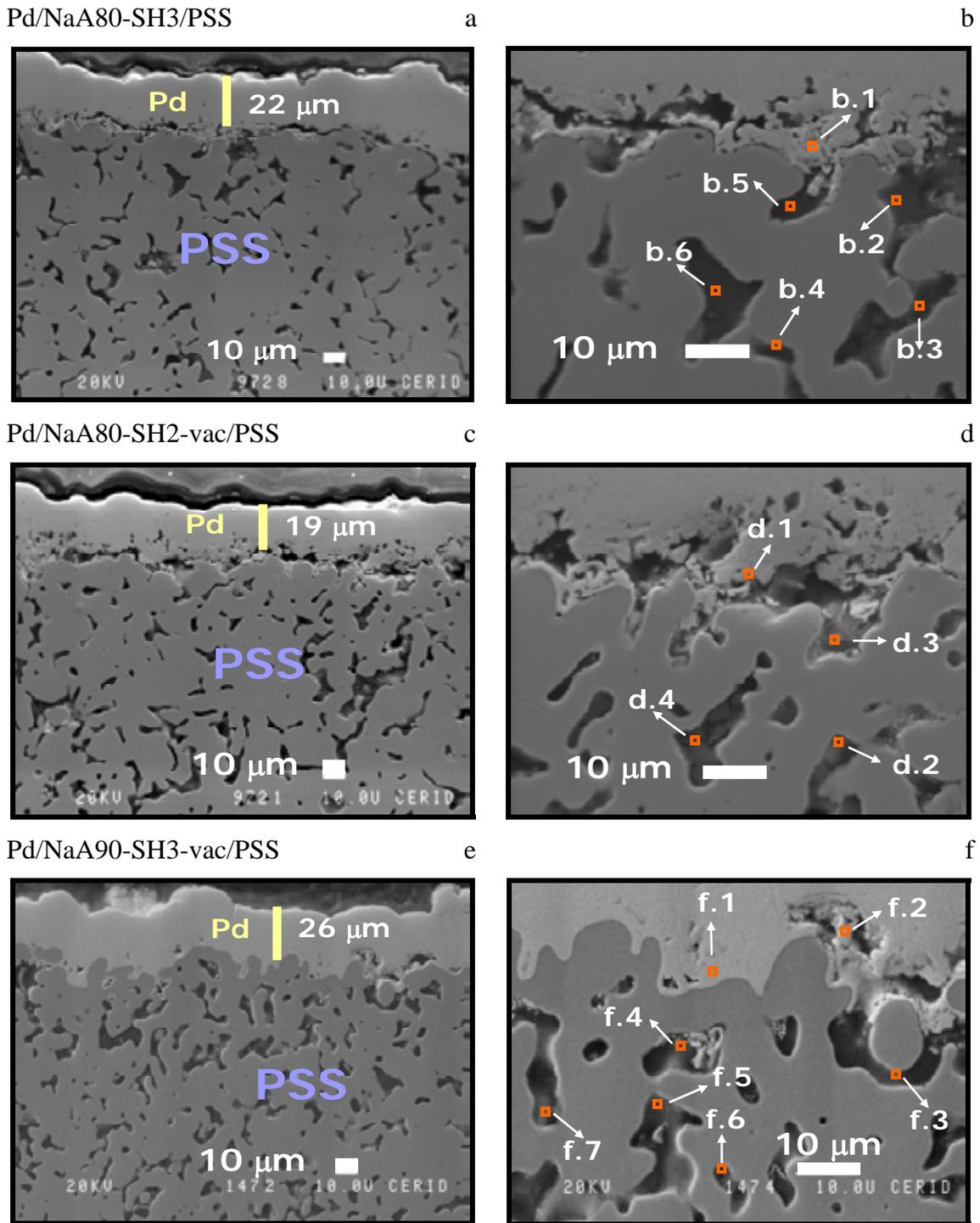


Figura 3.7. Vistas transversales (SEM) de las membranas de paladio con diferentes magnificaciones luego de las medidas de permeación.

Las micrografías SEM de Pd/NaA90-SH3-vac/PSS (Figura 3.6) luego de las medidas de permeación muestran el mayor tamaño de depósitos (20-40 μm) y los

límites son bien notorios. El espesor fue de 22-27 μm (Figura 3.7). En esta membrana, el Pd penetró muy profundamente en el sistema de poros y la película resultante de Pd exhibió espesores que fueron en algunos puntos (en el interior de los poros) mayores a los calculados por gravimetría.

Espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDS)

La Tabla 3.7 muestra el contenido de Fe en la región de la interfase, punto x.1 ($x = b, d$ ó f) y del Al, Si y Pd en puntos interiores del sistema poroso. En el caso de la muestra de Pd/NaA90-SH3-vac/PSS, el Fe no está presente en esta interfase; sin embargo, un bajo porcentaje de Fe se detectó tanto en la membrana Pd/NaA80-SH3/PSS como en la Pd/NaA80-SH2-vac/PSS. Notar que, la temperatura de trabajo estuvo entre 400° y 450°C y las medidas de permeación se realizaron durante 250 h. Se observa que la relación Si/Al promedio es cercana a la teórica de la zeolita NaA ($\text{Si/Al} = 1$).

Tabla 3.7. Relaciones atómicas medidas en la sección transversal de las membranas de paladio mediante EDS.

Membrana de Pd	Fe/Al ^a	Si/Al ^b	Pd/Fe ^b	Fe ^a %
Pd/NaA80-SH3/PSS	0,38	0,94	27,7	3
Pd/NaA80-SH2-vac/PSS	nd ^c	1,00	99	1
Pd/NaA90-SH3-vac/PSS	nd ^d	0,89	nd ^d	nd ^d

^a Medido en el punto “x.1” ($x = b, d$ y f) que se muestra en imagen SEM (Figura 3.7.b, d y f).
Obtenido a partir de medidas realizadas en nuestro instrumento.

^b Relación promedio determinado entre los puntos x.1 y x.6 (Figura 3.7.b, d y f).

^c Al no detectado.

^d Fe no detectado.

Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los espectros de los niveles internos de Pd 3d, Pd 3p y O 1s luego de las medidas de permeación a altas temperaturas se muestran en la Figura 3.8. El pico O 1s se superpone a la señal de Pd 3p_{3/2}. En todas las membranas usadas luego de exponerse al aire, el pico de oxígeno fue la principal señal detectada en esta región. Sin embargo, la energía de enlace (EE) de Pd 3d_{5/2} fue de $335 \pm 0,1$ eV para las membranas usadas sin

tratamiento térmico in situ (Figura 3.8.a). Este valor puede asignarse al Pd metálico [11], sugiriendo que el Pd no se oxidó cuando las membranas se expusieron al aire.

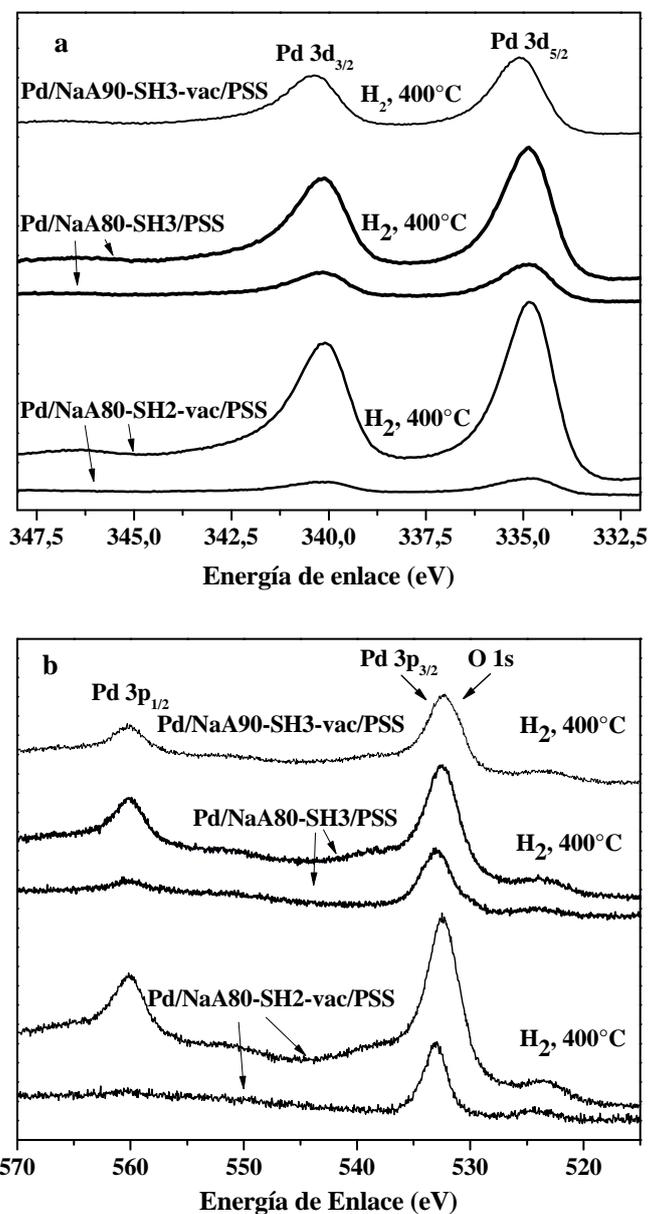


Figura 3.8. Espectros XP de Pd 3d (a) y Pd 3p-O1s (b) de las membranas de paladio luego de las medidas de permeación a altas temperaturas, expuestas al aire y posterior reducción en cámara de pretratamiento a 400°C.

Luego que las membranas se trataron con flujo de hidrógeno a 400°C en la cámara de reacción del instrumento, el pico de O 1s desapareció y los picos Pd 3p_{1/2} y Pd 3p_{3/2} fueron bien resueltos presentando una relación de intensidad de 3p_{1/2}/3p_{3/2}

cercana al valor esperado de 0,5 (Figura 3.8.b). Además, la EE de Pd $3d_{5/2}$ no se modificó. El alto valor de la energía de enlace del O 1s de aproximadamente 532,6 eV sugiere la presencia de grupos OH superficiales en concordancia con la energía de enlace de Pd asignada al Pd metálico ($335,4 \pm 0,1$ eV) y no al óxido de paladio ($336,8 \pm 0,1$ eV) observada por Brun et al. [11].

Teniendo presente, que el pico de O 1s desapareció y los picos del paladio $3p$ fueron resueltos en forma correcta con la reducción a 400°C en la cámara de reacción del instrumento; se propuso llevar a cabo dicho tratamiento en todas las membranas previo a su análisis.

Medidas de permeación

Las medidas de permeación se llevaron a cabo a 400° y 450°C , el lado permeado se mantuvo a presión atmosférica, y la diferencia de presión aplicada a ambos lados de la membrana se varió entre 10 y 120 kPa. La Figura 3.9 muestra los flujos de hidrógeno en función $\Delta P^{0,5}$. La membrana Pd/NaA80-SH2-vac/PSS muestra los valores más altos para el flujo de hidrógeno, en el rango de presión medido a 450°C . Notar que el flujo de hidrógeno se incrementa linealmente con $\Delta P^{0,5}$ a las dos temperaturas estudiadas.

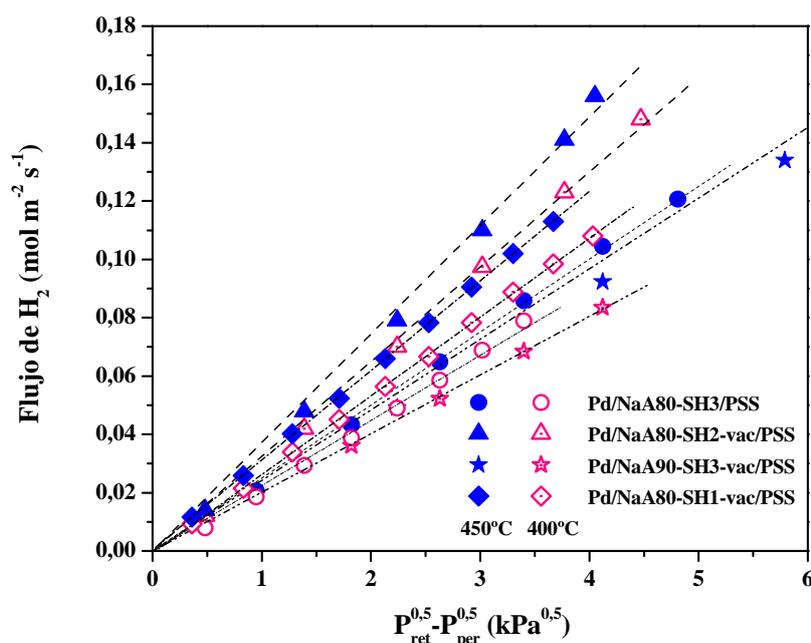


Figura 3.9. Flujo de hidrógeno.

Esta tendencia es consistente con el mecanismo solución-difusión del hidrógeno puro a través de la membrana de paladio, cuando la etapa limitante es la difusión atómica del H en la película metálica. En tales condiciones el flujo de hidrógeno puede expresarse mediante la ley de Sievert, Ecuación (3.1).

$$J_{H_2}^{Sievvert} = \frac{Q_0}{L} \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \Delta P^{0.5} \quad (3.1)$$

Donde $J_{H_2}^{Sievvert}$ es el flujo de hidrógeno [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$], L el espesor de la membrana [m], Q_0 el factor pre-exponencial [$\text{mol m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-0.5}$], E_a la energía de activación del transporte de H_2 en la membrana [kJ mol^{-1}], $P_{H_2,ret}$ y $P_{H_2,per}$ las presiones parciales de hidrógeno en el retenido y el permeado [Pa], respectivamente.

La expresión muestra que el flujo de hidrógeno es inversamente proporcional al espesor de la película de paladio. En las membranas sintetizadas, el espesor disminuye en el orden siguiente: L (Pd/NaA90-SH3-vac/PSS) > L (Pd/NaA80-SH3/PSS) > L (Pd/NaA80-SH1-vac/PSS) > L (Pd/NaA80-SH2-vac/PSS) y los flujos de hidrógeno se incrementan en el mismo orden. Estos resultados muestran que el flujo de hidrógeno cumple la ley de Sievert.

La Figura 3.10 muestra la selectividad ideal, definida como la relación de flujos de los dos gases puros (H_2 y N_2), en iguales condiciones de presión y temperatura. En las cuatro membranas sintetizadas, las selectividades ideales disminuyeron levemente con el incremento de la diferencia de presión y con la disminución de la temperatura. Este comportamiento puede explicarse teniendo en cuenta los posibles mecanismos de permeación. El hidrógeno permea principalmente a través del mecanismo solución-difusión en la película de paladio; este flujo es proporcional al $\Delta P^{0.5}$ y se incrementa con la temperatura.

Por otro lado, el nitrógeno permea a través de los defectos de la película y el flujo es gobernado por la difusión Knudsen (mesoporos) y flujo viscoso (macroporos). Ambos flujos aumentan con el ΔP y disminuyen con la temperatura. Por lo tanto, uno podría esperar que las selectividades se incrementen con la temperatura. Sin embargo,

en todas las membranas solamente se observó un ligero incremento de las selectividades, probablemente debido a la formación de defectos durante los ciclos de temperatura realizados en los prolongados períodos de operación. Notar que las membranas de Pd, estuvieron expuestas a elevadas temperaturas, durante 190 y 300 h, para su evaluación Figura 3.4.

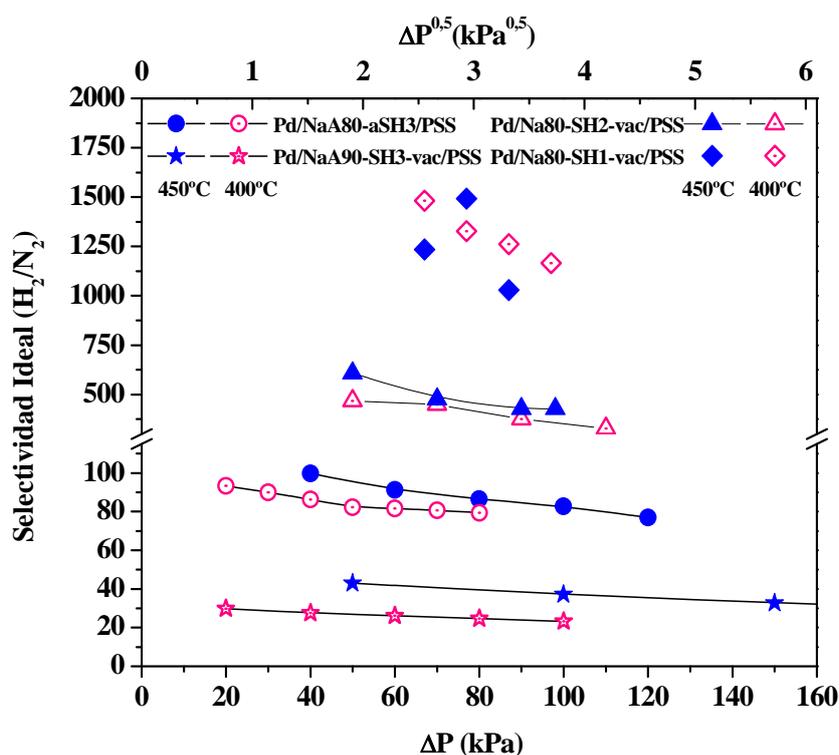


Figura 3.10. Selectividad ideal H₂/N₂.

La membrana de Pd/NaA80-SH1-vac/PSS presentó el mejor comportamiento, el flujo de hidrógeno y selectividad fueron iguales a 0,108 mol m⁻² s⁻¹ y 1165 a 400°C y 100 kPa. Estos resultados sugieren que la síntesis de zeolita NaA a 80°C con vacío resultó ser un efectivo modificador del sustrato. La posible explicación es que la menor masa de ZNaA formada por pequeños cristales, se depositó principalmente en el sistema de poros del sustrato, disminuyendo su rugosidad. Además debe tenerse presente, que en esta membrana las síntesis metálicas, cuando la membrana fue impermeable al paso del líquido, se realizaron con vacío.

3.3 Análisis comparativo con membranas reportadas en la literatura

En esta sección se hará una comparación de las membranas mostradas en este capítulo con otras que se han publicado en la literatura (Tabla 3.8) empleando como sustrato acero inoxidable poroso. Tong et al. [12] sintetizaron una membrana de Pd delgada (8 μm) sobre un sustrato poroso asimétrico (316 L), con una barrera difusiva de Ag, previamente calentado a 1100°C (0,5 h) y 500°C (2 h). Posterior a la deposición de Ag, los poros del sustrato se llenaron con hidróxido de aluminio para evitar la deformación de la película de paladio. Emplearon un mecanismo multidimensional de plating, con soluciones comerciales para la deposición del paladio. Mediante esta síntesis obtuvieron membranas con flujos de H₂ y sin detección de inerte (He) por más de 200 h.

Tabla 3.8. Flujo de hidrógeno y selectividades ideales de membranas de Pd.

Membrana	Soporte ^a	Mod. PSS	Pd (μm)	T (°C)	ΔP (kPa)	Flujo H ₂ (mol m ⁻² s ⁻¹)	S. Ideal H ₂ /N ₂
Pd/NaA80-SH2-vac/PSS	316 L (0,2)	NaA	19	450	100	0,156	427
Pd/NaA80-SH1-vac/PSS	316 L (0,2)	NaA	20	400	100	0,108	1165
Tong et al. [12]	316 L	Ag – Al(OH) ₃	8	500	100	0,116	∞ ^b
Huang y Dittmeyer [13]	310 L (0,5)	ZrO ₂	23	400	110	0,0734	320
Rothenberger et al. [14]	316 L (0,2)	Fe ₂ O ₃	22	450	101	0,0853	∞ ^c

^a Grado de los soportes (en μm) se muestran entre paréntesis.

^b Selectividad ideal H₂/He. Flujo de He no detectable a 300 kPa de diferencia de presión.

^c Nunca se expuso a $\Delta P > 138$ kPa.

Huang y Dittmeyer [13], sintetizaron membranas compuestas de Pd sobre soportes con alta rugosidad en la superficie. Para ello, emplearon PSS modificado (310 L, tamaño de poro: 0,5 μm) con zirconia estabilizada con itria mediante plasma. La membrana de 23 μm obtenida, exhibió un flujo de hidrógeno igual a 0,073 mol m⁻² s⁻¹ y una selectividad ideal H₂/N₂ de ~ 320 a 400° C. Los autores no reportaron datos de estabilidad de la membrana.

Rothenberger et al. [14] desarrollaron membranas de paladio empleando electroless plating en un sustrato de acero inoxidable poroso (316 L, grado: 0,2 μm) oxidado a 600°C. Si bien el espesor medio reportado fue de 22 μm , el espesor de la película de paladio varió entre 10 y 50 μm , a causa de la deposición de Pd en el interior de la estructura porosa. Los autores observaron una disminución del flujo de H_2 luego de los ciclos térmicos en todo el rango de temperatura que trabajaron (350° – 450°C). Esta pérdida del flujo se la atribuyeron tanto a deformaciones físicas como a la difusión intermetálica entre la película de paladio y el sustrato poroso.

Recientemente, Zeng et al. [15] reportaron una membrana compuesta de Pd sobre un soporte de alúmina asimétrico (α y γ Al_2O_3) modificado mediante una capa de ZrO_2 . Llevaron a cabo la síntesis metálica, mediante deposición autocatalítica convencional, la membrana así sintetizada presentó una selectividad ideal (H_2/N_2) de 168 a 100 kPa. Después de estas medidas, se localizaron los defectos con un microscopio láser, los que posteriormente se sellaron mediante electroless plating generando un gradiente de difusión preferencial a través de los defectos, con este procedimiento la selectividad se incrementó alcanzando un valor de 2880, sin variación del flujo de H_2 . Los autores sugieren que esto se debe a que el espesor de la capa metálica no se modificó y que la segunda deposición fue restringida a las zonas con defectos. La membrana mantuvo invariables los flujos de hidrógeno y nitrógeno durante más de 140 h a 500°C.

Teniendo presente las membranas compuestas reportadas reportadas en la bibliografía sobre acero inoxidable poroso, puede concluirse que las membranas Pd/NaA80-SH2-vac/PSS y Pd/NaA80-SH1-vac/PSS presentan altas flujos de H_2 (0,156 y 0,108 $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) comparando aún con aquéllas de menor espesor, manteniendo la membrana Pd/NaA80-SH1-vac/PSS selectividades ideales (H_2/N_2) superiores a 1000.

3.4 Conclusiones

Los soportes PSS modificados con zeolita NaA presentan valores de permeación de N₂ similares a los reportados en la literatura, sin embargo en estas membranas la zeolita NaA penetra en el sistema de poros sin formar una película bien definida sobre la superficie externa del sustrato.

La membrana Pd/NaA80-SH1-vac/PSS presentó el mejor comportamiento con una permeación de hidrógeno y selectividad ideal H₂/N₂ de 0,108 mol m⁻² s⁻¹ y 1165, respectivamente, a 400°C y 100 kPa (Tabla 3.8). Esto puede relacionarse con la menor masa de zeolita NaA de cristales pequeños, depositada principalmente en el sistema de poros del sustrato. Además debe tenerse presente, que en esta membrana las síntesis metálicas, cuando la membrana fue impermeable al paso del líquido, se realizaron con vacío.

En la membrana Pd/NaA80-SH2-vac/PSS, el contenido de Fe en la interfase fue < 1% (Tabla 3.7), sugiriendo que cuando se aplicó vacío durante la síntesis de zeolita NaA a 80°C, se obtuvo un efectivo modificador del sustrato y barrera difusiva.

Las selectividades ideales y la permeación de hidrógeno de estas membranas son comparables a las membranas reportadas en la literatura, cuando se emplearon materiales cerámicos como modificadores.

Los resultados obtenidos con estas membranas generaron un trabajo publicado en el Journal of Membrane Science [16].

3.5 Bibliografía

- [1] X. Xu, W. Yang, J. Liu, L. Lin, Synthesis of NaA zeolite membranes from clear solution, *Micropor. Mesopor. Mater.* 43 (2001) 299.
- [2] A. Huang, W. Yang, J. Liu, Synthesis and pervaporation properties of NaA zeolite membranes prepared with vacuum-assisted method, *Sep. Purif. Technol.* 56 (2007) 158.
- [3] F. Tiscareño-Lechuga, C. Téllez, M. Menéndez, J. Santamaría, A novel device for preparing zeolite-A membranes under a centrifugal force field, *J. Membr. Sci.* 212 (2003) 135.
- [4] X. Xu, Y. Bao, C. Song, W. Yang, J. Liu, L. Lin, Synthesis, characterization and single gas permeation properties of NaA zeolite membrane, *J. Membr. Sci.* 249 (2005) 51.
- [5] M.E. Ayturk, E.E. Engwall, Y.H. Ma, Microstructure analysis of the intermetallic diffusion-induced alloy phases in composite Pd/Ag/porous stainless steel membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 4295.
- [6] C.J. Nuñez, M.V. Utrilla, A. Ureña, Effect of temperature on sintered austenite-ferritic stainless steel microstructure, *J. Alloys Compd.* 463 (2008) 552.
- [7] K. Sato, T. Nakane, A high reproducible fabrication method for industrial production of high flux NaA zeolite membrane, *J. Membr. Sci.* 301 (2007) 151.
- [8] A. Huang, Y.S. Lin, W. Yang, Synthesis and properties of A-type zeolite membranes by secondary growth method with vacuum seeding, *J. Membr. Sci.* 245 (2004) 41.
- [9] J.N. Keuler, L. Lorenzen, R.D. Sanderson, V. Prozesky, W.J. Przybylowicz, Characterization of electroless plated palladium-silver alloy membranes, *Thin Solid Films* 347 (1999) 91.
- [10] M.E. Ayturk, E.E. Engwall, Y.H. Ma, Microstructure Analysis of the Intermetallic Diffusion-Induced Alloy Phases in Composite Pd/Ag/Porous Stainless Steel Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 4295.
- [11] M. Brun, A. Berthet, J.C. Bertolini, XPS, AES and Auger parameter of Pd and PdO, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 104 (1999) 55.

- [12] J. Tong, Y. Kashima, R. Shirai, H. Suda, Y. Matsumura, Thin Defect-Free Pd membrane deposited on asymmetric porous stainless steel substrate, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005), 8025.
- [13] Y. Huang, R. Dittmeyer, Preparation of thin palladium membranes on a porous support with rough surface, *J. Membr. Sci.* 302 (2007) 160.
- [14] K.S. Rothenberger, A.V. Cugini, B.H. Howard, R.P. Killmeyer, M.V. Ciocco, B.D. Morreale, R.M. Enick, F. Bustamante, I.P. Mardilovich, Y.H. Ma, High pressure hydrogen permeance of porous stainless steel coated with a thin palladium film via electroless plating, *J. Membr. Sci.* 244 (2004) 55.
- [15] G. Zeng, A. Goldbach, H. Xu, Defect sealing in Pd membranes via point plating, *J. Membr. Sci.* 328 (2009) 6.
- [16] M.L. Bosko, F. Ojeda, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, NaA zeolite as an effective diffusion barrier in composite Pd/PSS membranes, *J. Membr. Sci.* 331 (2009) 57.

CAPITULO 4

*Membranas compuestas de Pd
con sustrato modificado
mediante recubrimiento por inmersión*

*Casi todo lo que realice será insignificante,
pero es muy importante que lo haga.
Mahatma Gandhi*

CAPITULO 4

Membranas compuestas de Paladio con sustrato modificado mediante recubrimiento por inmersión

El objetivo planteado en esta etapa de la Tesis, fue evaluar si los óxidos de aluminio (α y γ) pueden ser una alternativa para modificar el sustrato, frente a la síntesis hidrotérmica de zeolita NaA. Estos materiales se depositaron mediante recubrimiento por inmersión. Las primeras membranas sintetizadas con estos sustratos fueron de paladio puro y son las que se presentan en este capítulo. A continuación se muestran los detalles más importantes de las síntesis y luego los resultados obtenidos de la caracterización y evaluación de las membranas.

4.1 Sustrato modificado

Acondicionamiento del sustrato

Los sustratos que se describen en este capítulo, se acondicionaron siguiendo la Alternativa B mostrada en Pág 39. Esta alternativa más severa de limpieza (solución alcalina a 60°C) se eligió debido a la necesidad de remover toda la grasa y la suciedad, generadas especialmente durante el corte y la soldadura, de la superficie del sustrato.

Deposición mediante recubrimiento por inmersión

Los soportes se modificaron por deposición secuencial de γ y/o α alúminas pre-activadas, con deposiciones intermedias de Pd cortas para mejorar la adherencia de los modificadores [1]. Las distintas etapas realizadas durante el recubrimiento por inmersión se detallan a continuación.

Mezclas de alúminas

Se pesaron y denominaron las alúminas de este modo:

Mezcla A: contiene 1 g de α Al_2O_3 (tamaño promedio de partícula: 1 μm).

Mezcla B: 1,5 g de α - Al_2O_3 (1 μm) y 1 g de γ - Al_2O_3 (50 nm).

Mezcla C: 2,5 g de γ Al_2O_3 (50 nm).

Pre-activación de las mezclas B y C

Los mezclas B y C, se pre-activaron. Para ello cada formulación se colocó por separado en erlenmeyers de 250 ml de capacidad, que contenían 125 ml de una solución de SnCl_2 (1 g l^{-1} , pH=2). Luego sumergieron en un baño ultrasónico, a 60°C durante 10 minutos. Posteriormente, se adicionaron 125 ml de una solución de PdCl_2 (0,1 g l^{-1} , pH=2) a cada recipiente y la preparación resultante se tornó marrón en forma inmediata. Nuevamente se colocaron en ultrasonido durante otros 10 minutos. La suspensión resultante se filtró con vacío. El filtrado se secó en estufa a 120°C durante 2 h.

Preparación de las suspensiones

A las mezclas anteriores se les agregó agua desionizada y luego se las sonicó a temperatura ambiente durante 5 minutos, obteniéndose las siguientes suspensiones:

Suspensión A: mezcla A + 80 ml de agua acidulada (pH=2) con HCl 37 % en peso.

Suspensión B: 1 g de la mezcla B pre-activada + 80 ml de agua desionizada.

Suspensión C: 0,2 g de la mezcla C pre-activada + 80 ml de agua desionizada.

Recubrimiento del sustrato

Primera etapa. El soporte se conectó al sistema de vacío (Figura 2.1) para generar una diferencia de presión a ambos lados de las paredes del mismo. El sustrato se sumergió en la suspensión A durante 1 minuto, en baño ultrasónico a temperatura ambiente, el vacío aplicado fue de ~ 0,5 kPa. En forma inmediata, se procedió a un

enjuague externo con agua desionizada, durante el mismo, se retiró el exceso de alúmina manualmente manteniendo el vacío.

Segunda etapa. Se procedió de forma similar a la detallada en la primera etapa, empleando en este caso la suspensión B. Luego se llevó a cabo una deposición corta de Pd a 50° C, sumergiendo el sustrato en 50 ml de una solución de complejo de paladio (Tabla 2.2) y adicionando el total de hidracina (0,5 ml, 1M) requerido al inicio. Se contaron 5 minutos a partir de que el desprendimiento de burbujas resultó notorio, cuando esto sucedió se observó un cambio en la coloración del sustrato, de gris acero a gris metálico. Durante esta corta deposición metálica no se aplicó vacío. Finalmente se procedió a un enjuague con agua desionizada durante 15 minutos, cambiando el agua cada 3 minutos y enfriándola gradualmente desde 50° C hasta temperatura ambiente.

Tercera etapa. Se llevó a cabo una inmersión del sustrato en la suspensión C y una deposición corta de Pd, manteniendo las consideraciones descritas más arriba. Posterior a la deposición metálica, el sustrato se enjuagó externamente con agua durante 21 minutos de inmersión, cambiando el agua cada 3 minutos y enfriándola gradualmente, seguido de un enjuague interno con 1000 ml de agua. Se dejó secar unos minutos en condiciones ambientales y luego se llevó a estufa a 120° C toda la noche.

Caracterización

Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 4.1 muestra los patrones de difracción del soporte modificado. En la Figura 4.1.a pueden observarse los picos del soporte oxidado a 500°C asignados a la fase- γ (austenítica) ubicados a 42,9°; 50,1° y 74,1°. No se observan cambios respecto del PSS original, esto sugiere que la oxidación se produjo a nivel superficial.

El difractograma realizado al soporte luego del recubrimiento por inmersión con vacío (Figura 4.1.b) y las deposiciones cortas de Pd, presenta los picos de reflexión de la fase- γ y aparecen los picos característicos del Pd a 40,5°; 47,2°; 68,7°; 82,6° y 87°

sugiriendo que la deposición metálica tiene un espesor $< 2 \mu\text{m}$ [2]. La alúmina no se observa, probablemente debido a que la baja masa depositada está muy dispersa.

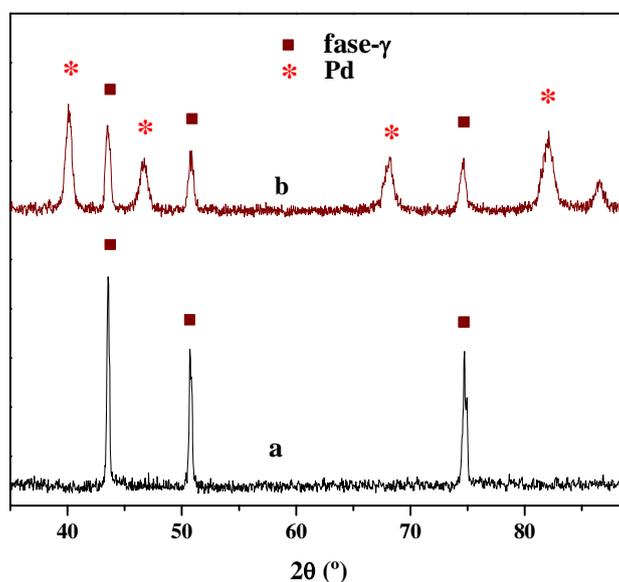


Figura 4.1. Difractogramas de (a) PSS oxidado, y (b) α - γ - Al_2O_3 -Pd/PSS.

Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

Las características morfológicas de la superficie y de la sección transversal del soporte modificado con α y γ alúminas se examinaron mediante SEM.

En la Figura 4.2 se presentan distintas imágenes de la vista frontal (a-d) y de la vista transversal (e-f) del soporte modificado. En la Figura 4.2.c correspondiente a la vista superior se puede observar la deposición de la alúmina principalmente en el interior de los poros, en cambio los depósitos característicos de paladio se ubican principalmente en la superficie externa del soporte, donde se ubican los sitios de anclaje de la película. Permitiendo obtener una buena adherencia. La vista transversal (Figura 4.2.f) muestra la penetración de la alúmina hasta $\sim 30 \mu\text{m}$, esto puede atribuirse al vacío aplicado durante el recubrimiento por inmersión.

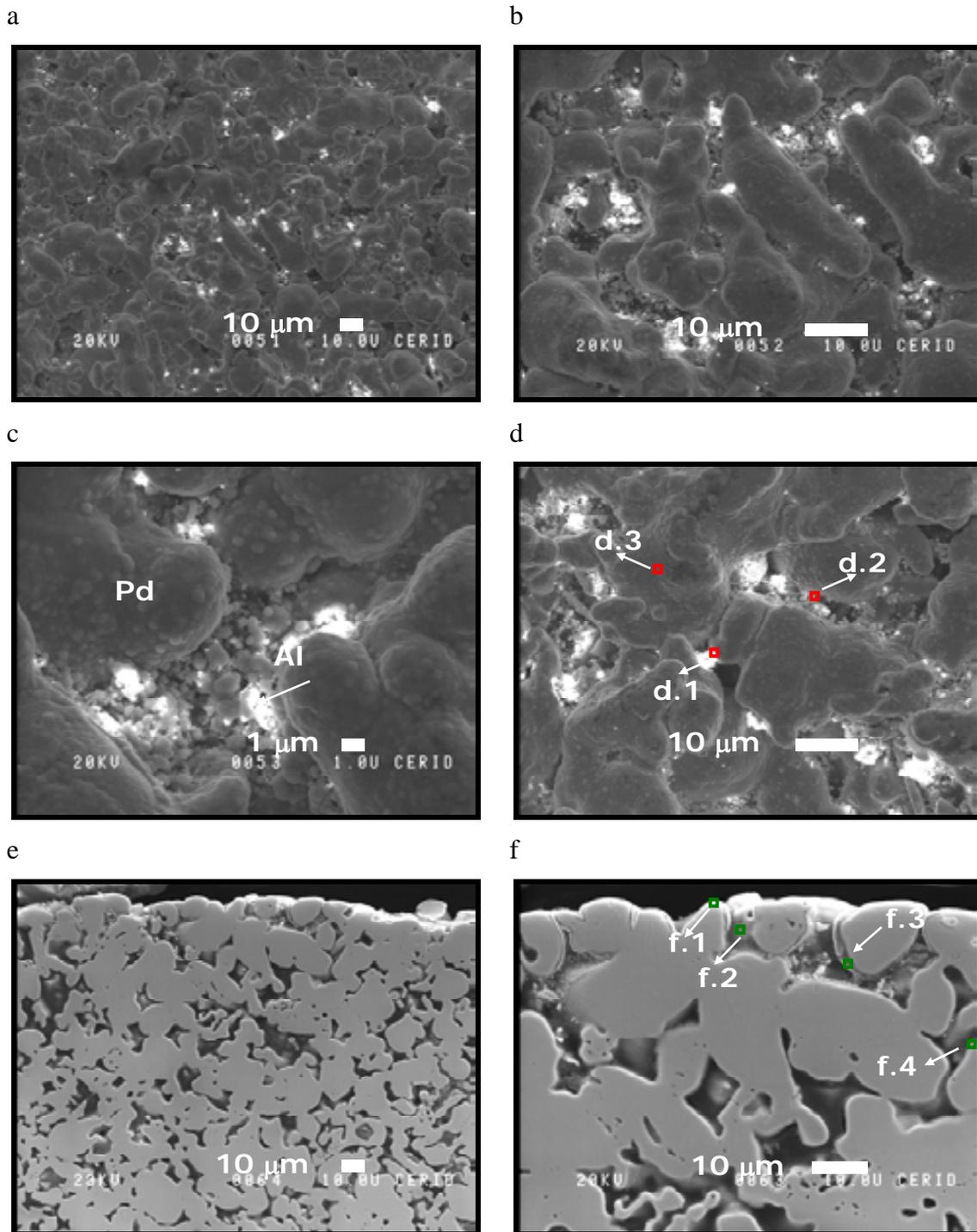


Figura 4.2. Micrografías SEM del soporte modificado $\alpha\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Pd/PSS}$ de vista frontal (a-d) y vista transversal (e-f) con distintas magnificaciones (600x, 1500x y 5400x).

Espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDS)

Las medidas en la vista frontal se realizaron en los puntos d.1, d.2 y d.3 (Figura 4.2.d), en la sección transversal se realizaron entre los puntos f.1 y f.4 (Figura 4.2.f), los valores se presentan en la Tabla 4.1. Puede observarse, que el contenido de Pd en la superficie del soporte es elevado alcanzando en el punto d.3 un valor de 94% (ver Figura 4.2.f). Por otro lado, en esta figura se observa que este metal se encuentra en alta proporción en los primeros 10 micrones del sistema de poros, en el punto f.3 su valor es de 52%, y en el punto f.4 disminuye hasta un 3 %. Estos resultados indican que la modificación del soporte mediante recubrimiento por inmersión y deposiciones cortas de Pd permitió el ingreso de este metal al interior de los poros.

Tabla 4.1. Concentraciones medidas en el sustrato mediante EDS (Figura 4.2 d y f).

Punto	Pd	Al	Fe
d.1	36	60	3
d.2	81	2	12
d.3	94	-	4
f.1	28	4	46
f.2	30	32	25
f.3	52	17	21
f.4	3	24	51

Medidas de permeación de N₂

Las medidas de permeación a temperatura ambiente en flujo de nitrógeno, las variaciones porcentuales máscas y de flujo de los soportes se presentan en la Tabla 4.2. Puede notarse que los sustratos originales poseen permeaciones de nitrógeno similares a temperatura ambiente ($\sim 2,68 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$), este valor disminuye un 35% luego de realizarse la modificación del soporte con la alúmina. Por otro lado, se observó una variación de la masa cercana al 0,060%.

Tabla 4.2. Medidas de permeación de los sustratos originales y modificados.

PSS modificado	Permeación N ₂ (mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹) ^a / ΔM (%) ^b			Δ permeación (%) ^c
	Original	Oxidación (500°C)	Recubrimiento por inmersión	
γ -Al ₂ O ₃ -Pd/PSS	2,69 x 10 ⁻⁵	2,37 x 10 ⁻⁵ / 0,025	1,75 x 10 ⁻⁵ / 0,052	35
α - γ -Al ₂ O ₃ -Pd/PSS	2,68 x 10 ⁻⁵	2,50 x 10 ⁻⁵ / 0,044	1,78 x 10 ⁻⁵ / 0,069	34

^a T= 25°C, ΔP = 50 kPa.

^b Variación de la masa respecto al sustrato original.

^c Variación de la permeación respecto al sustrato original.

4.2 Membranas compuestas de paladio

Deposición metálica

Como ya se vio la deposición metálica, requiere una etapa de siembra de núcleos de Pd (activación) y una segunda etapa donde se produce la reducción autocatalítica (electroless plating).

Proceso de activación

Los sustratos se activaron mediante el método convencional SnCl₂/PdCl₂, siguiendo la secuencia y empleando las soluciones que se mostraron en Pág. 42. Se realizaron tres ciclos de activación, al inicio de cada día de síntesis.

Deposición autocatalítica

El sustrato se sumergió en 35 ml de una solución de electroless plating durante 90 minutos, la hidracina (1 M) empleada como reductor, se adicionó en dos partes: al inicio 0,15 ml y a los 30 minutos 0,2 ml más. La temperatura se mantuvo a 50° C. Luego se procedió a un enjuague con agua desionizada (Pág. 67). Al final de un día de síntesis, la membrana se secó en estufa entre 70° y 120°C. La composición de la solución de paladio empleada, se presentó en Pág. 45.

Se observó en ambas membranas, que al inicio del segundo día de síntesis ya eran impermeables al paso de líquido, por lo tanto las deposiciones metálicas realizadas

a continuación se llevaron a cabo con aplicación de vacío (0,1 kPa) empleando el sistema que se mostró en la Figura 2.1. En total se realizaron 10 deposiciones de Pd en cada membrana. En la Tabla 4.3 se presentan las membranas sintetizadas.

Tabla 4.3. Membranas sintetizadas de Pd.

Membrana (Pd/ soporte)	Modificador	Espesor Pd ^a (μm)	μm depositados h^{-1}
Pd/ γ -Al ₂ O ₃ -Pd/PSS	γ alúmina	22	1,5
Pd/ α - γ -Al ₂ O ₃ -Pd/PSS	α y γ alúminas	22	1,5

^a Espesor de la película metálica, determinado mediante gravimetría.

Tratamientos térmicos

Las membranas se calentaron (o enfriaron) en flujo de inerte (N₂), en alimentación (20 ml min⁻¹) y en gas de barrido (10 ml min⁻¹) hasta 350° C, a una velocidad de calentamiento (ó enfriamiento) de 0,5° C min⁻¹. Una vez alcanzada esta temperatura, se pasaron a atmósfera reductora (H₂) y se aplicó una diferencia de presión de 10 kPa, manteniendo estas condiciones por más de 45 h, hasta que se estabilizó el flujo de permeado de H₂.

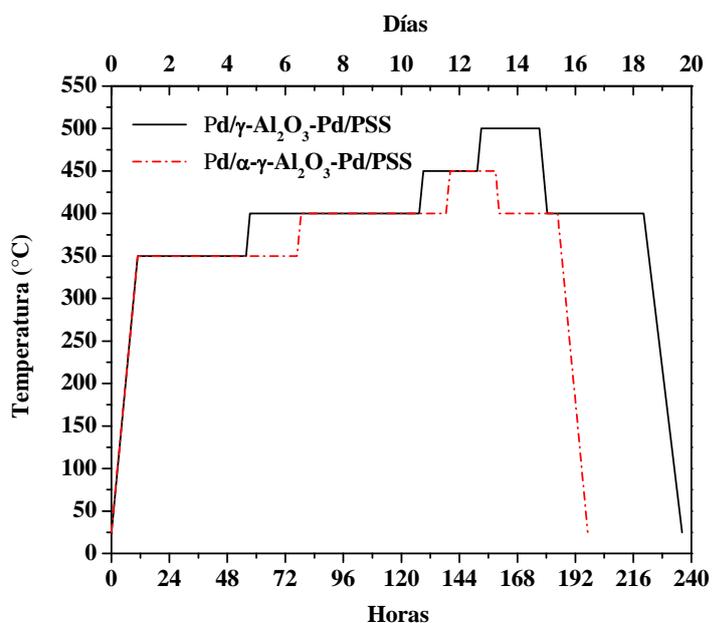


Figura 4.3. Ciclos térmicos de las membranas de Pd.

Luego se realizaron las medidas de permeación en H₂ y N₂. La permeación de hidrógeno se llevó a cabo a 350°, 400°, 450° y 500°C (sólo Pd/ γ -Al₂O₃-Pd/PSS), los flujos de nitrógeno se evaluaron a partir de 400°C. Las medidas se realizaron variando el ΔP aplicado entre 10 y 100 kPa. El ciclo térmico llevado a cabo en cada membrana se muestra en la Figura 4.3.

Caracterización

En esta sección se muestran los resultados de la caracterización de la membrana Pd/ γ -Al₂O₃-Pd/PSS.

Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 4.4 muestra un difractograma de la membrana Pd/ γ -Al₂O₃-Pd/PSS luego de su evaluación, observándose solamente las reflexiones del Pd puro en las posiciones 39,8°; 46,3°; 67,8°; 81,6° y 86,2°. Además no se observan los picos propios del soporte, indicando que la película metálica posee un espesor de varios micrones.

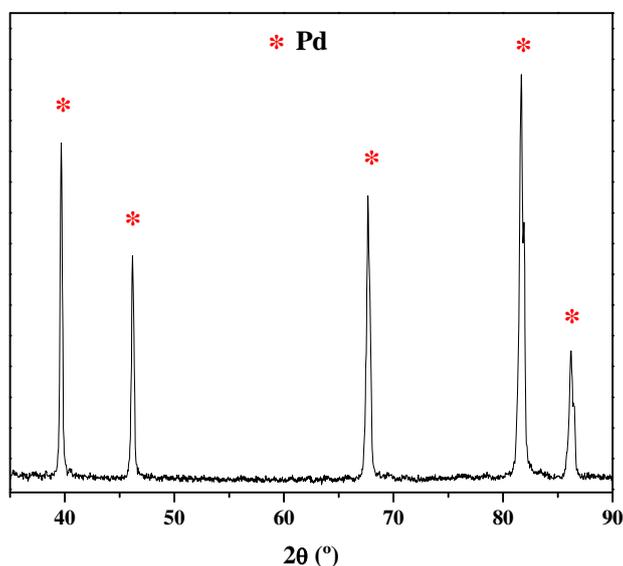


Figura 4.4. Patrones de difracción de la membrana Pd/ γ -Al₂O₃-Pd/PSS luego de su evaluación.

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 4.5 se muestran las imágenes SEM de la vista frontal y transversal de la membrana de Pd/ γ -Al₂O₃-Pd/PSS. La vista frontal (Figura 4.5.a y b) muestra los típicos depósitos de paladio entre 30 y 40 μ m, con límites bien definidos. En la vista transversal puede observarse (Figura 4.5.c y d) la película metálica de 20 - 25 μ m de espesor. Sin embargo, como el paladio penetra en el sistema de poros la película resultante exhibe espesores en algunas zonas (interior de poros) mayores al calculado por la técnica gravimétrica.

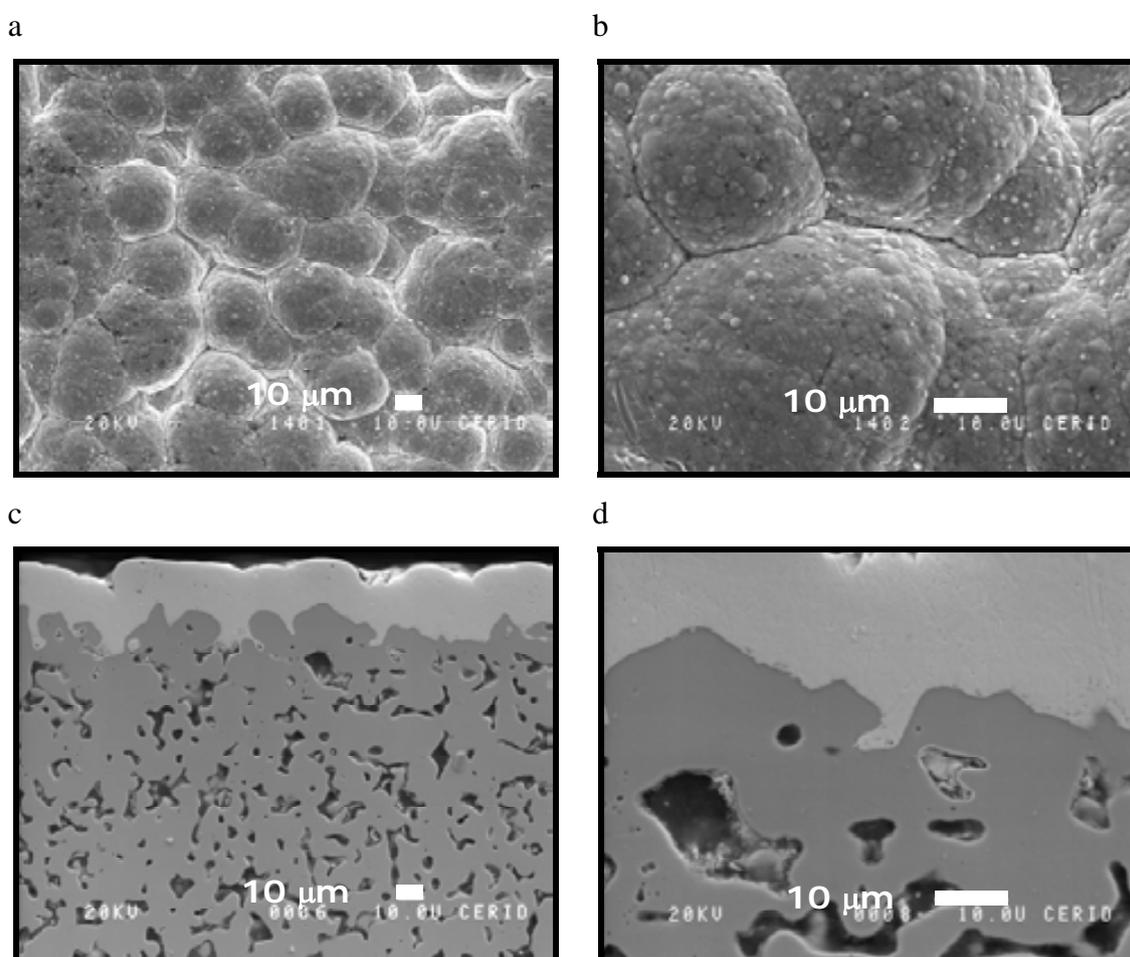


Figura 4.5. Micrografías SEM de la membrana Pd/ γ -Al₂O₃-Pd/PSS de vista frontal (a-b) y vista transversal (c-d).

Espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDS)

Las composiciones elementales de las membrana Pd/ γ -Al₂O₃-Pd/PSS se analizaron a nivel volumétrico mediante EDS, luego que la misma se expuso a temperaturas entre 400° y 500°C. La Figura 4.6 muestra los puntos donde se realizaron, sus valores se resumen en la Tabla 4.4.

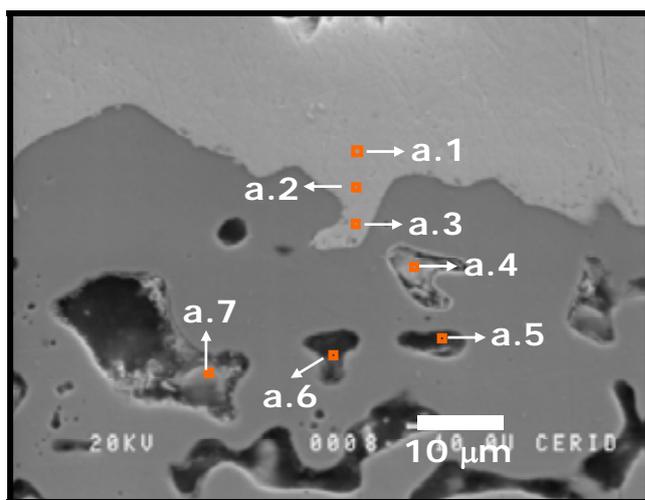


Figura 4.6. Micrografía SEM de la membrana Pd/ γ -Al₂O₃-Pd/PSS que presenta zonas analizadas por EDS.

Tabla 4.4. Concentraciones medidas mediante EDS de la membrana Pd/ γ -Al₂O₃-Pd/PSS.

Punto	Pd	Al	Si	Fe ^a
a.1	100			
a.2	99			1
a.3	98			2
a.4	77	3		14
a.5	2	27	1	46
a.6	11	20	4	36
a.7	62	21	3	10

^a El % restante corresponde a Cr, Ni y Mo.

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Para estudiar la concentración elemental a nivel superficial la membrana Pd/ γ -Al₂O₃-Pd/PSS se analizó mediante XPS. Previo al análisis, la muestra se redujo in situ (cámara de reacción) en atmósfera de H₂ a 400°C durante 10 minutos. El espectro de Pd 3d posterior a las medidas de permeación se puede observar en la Figura 4.7. La energía de enlace del Pd 3d_{5/2} de 335,1 ± 0,1 (eV), correspondiente al paladio metálico, es similar a la reportada en literatura [3]. Sólo se detectaron Pd y C en la superficie de la membrana. La presencia de C puede deberse la contaminación producida durante la manipulación de la muestra o a residuos provenientes de la solución del complejo de paladio.

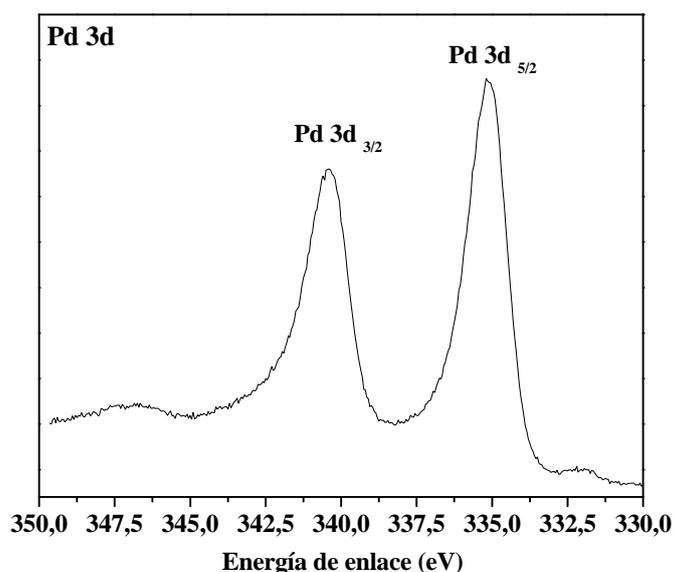


Figura 4.7. Espectro XPS de Pd 3d de la membrana Pd/ γ -Al₂O₃-Pd/PSS.

Medidas de permeación

Los parámetros claves para determinar el comportamiento de las membranas de Pd son el flujo de hidrógeno y la pureza con que se obtiene este gas. Las medidas de permeación de H₂ se llevaron a temperaturas comprendidas entre 350° y 500°C, el lado permeado se mantuvo a presión atmosférica, y la diferencia de presión aplicada varió desde 10 a 100 kPa.

La Figura 4.8 muestra el flujo de hidrógeno en función de $\Delta P^{0,5}$. La membrana Pd/ γ -Al₂O₃-Pd/PSS presenta los valores más altos de flujo de hidrógeno a 450°C. Se observa un incremento lineal con $\Delta P^{0,5}$ y con la temperatura en ambas membranas. Este comportamiento es consistente con la ley de Sievert, recordar la Ecuación (1.16).

$$J_{H_2}^{Sievart} = \frac{Q_0}{L} \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \Delta P^{0,5}$$

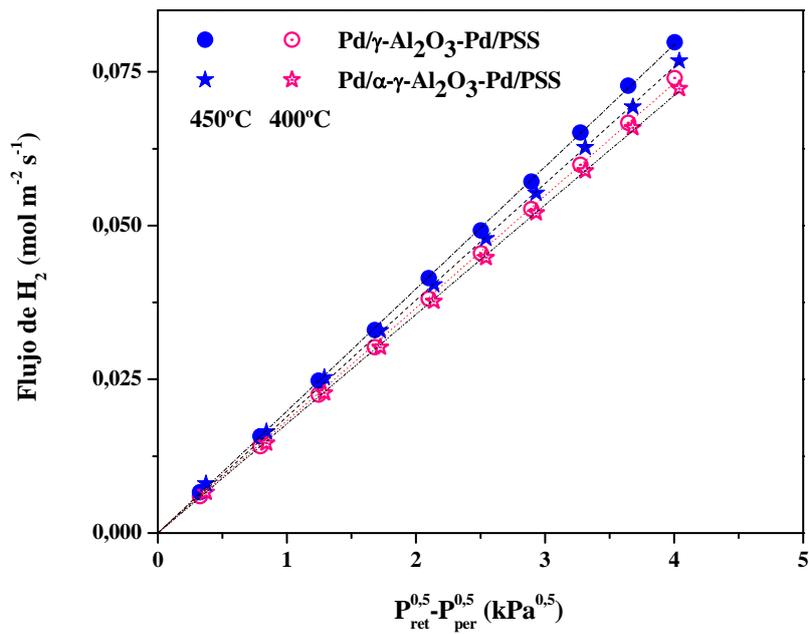


Figura 4.8. Flujo de hidrógeno vs $\Delta P^{0.5}$.

La Figura 4.9 muestra la selectividad ideal (H₂/N₂). En las membranas sintetizadas, las selectividades disminuyen con el incremento de la diferencia de presión y con la disminución de la temperatura.

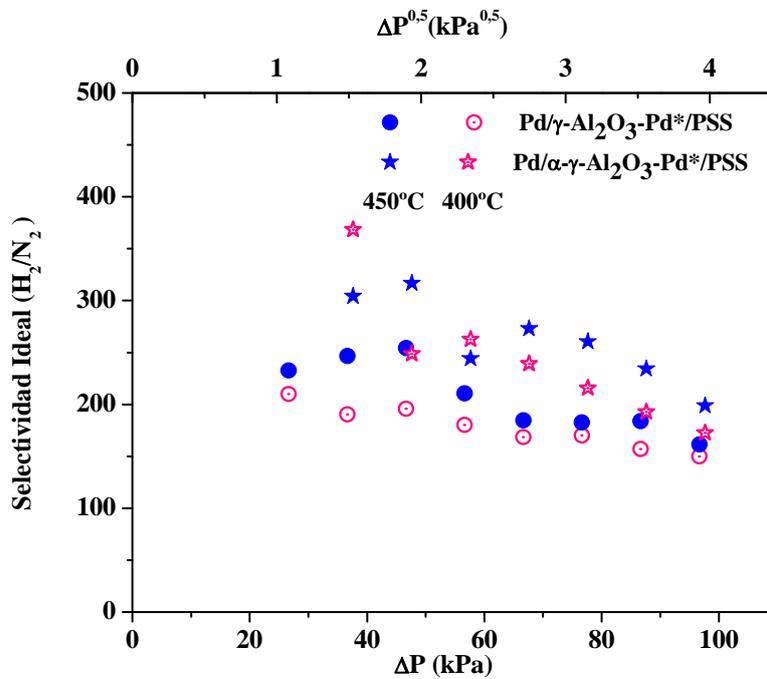


Figura 4.9. Selectividad ideal (H₂/N₂) vs. ΔP.

Puede decirse, que la membrana Pd/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS cuyo soporte se modificó con α y γ alúminas presentó los mayores valores de flujos y las mejores selectividades en el rango estudiado. A 450°C y a una diferencia de presión de 50 kPa, el flujo de hidrógeno y la selectividad fueron iguales a 0,04 mol m⁻² s⁻¹ y 317, respectivamente. Es posible, que la combinación de los dos tamaños de partículas de las alúminas (1 μ m y 50 nm) en el sistema poroso permitió un mejor acomodamiento de este material, posibilitando una deposición metálica más eficiente.

4.3 Análisis comparativo con membranas reportadas en la literatura

En esta sección se comparan algunas membranas compuestas reportadas en la literatura, que emplean PSS modificados como sustrato, con las presentadas en este capítulo (Tabla 4.5). Guazzone et al. [4] empleó acero inoxidable poroso (grado: 0,1 μ m). El soporte se oxidó a 400°C durante 10 h. El paladio se depositó mediante electroless plating a 60°C.

Tabla 4.5. Comparación de membranas

Referencias	Soporte ^a	Mod. PSS	Pd (μ m)	T (°C)	Δ P (kPa)	Flujo H ₂ (mol m ⁻² s ⁻¹)	S. Ideal H ₂ /N ₂
Pd/ γ -Al ₂ O ₃ -Pd/PSS	316 L (0,2 μ m)	γ -Al ₂ O ₃	22	450	100	0,080	162
Pd/ α - γ -Al ₂ O ₃ -Pd/PSS	316 L (0,2 μ m)	α - γ -Al ₂ O ₃	22	450	100	0,077	200
Guazzone et al. [4]	316 L (0,1 μ m)	Fe ₂ O ₃	33	300			300 ^b
Mardilovich et al. [5]	316 L (0,5 μ m)	tratamiento mecánico	20	500	100	0,047	5000 ^c
Wang et al. [6]	316 L (0,2 μ m)	ZrO ₂	10	500	100	0,083	157 ^d
Rothenberger et al. [7]	316 L (0,2 μ m)	Fe ₂ O ₃	21	400	100	0,048	∞ ^e
Höllein et al. [8]	acero inox. Asimétrico ^f	polvo de Pd	14	400	100	0,063	125

^a Grado de los soportes (en μ m) se muestran entre paréntesis.

^b Valor medido al final de la caracterización, selectividad ideal H₂/H_e.

^c Δ P= 100 kPa y 350°C.

^d H₂/Ar.

^e Selectividad ideal H₂/He, se mantuvo hasta un Δ P < 350 kPa.

^f Tamaño de poro de la capa más fina < 500 nm.

La selectividad ideal de H₂/He fue levemente superior a 100 luego de haber estado la membrana sometida a altas temperaturas (hasta 500°C). Los autores sostienen que las temperaturas empleadas podrían haber generado imperfecciones y defectos luego de los ciclos térmicos.

Mardilovich et al. [5] sintetizaron membranas de paladio mediante electroless plating sobre PSS (grado: 0,5 μm), ellos buscaron optimizar la rugosidad del sustrato mediante tratamientos mecánicos (lijado, cepillado y limado) seguido de una limpieza alcalina y finalmente un tratamiento en ácido clorhídrico concentrado. La membrana que empleó cepillado como tratamiento mecánico mostró una selectividad ideal (H₂/N₂) mayor a 5000 a 1 atmósfera y 350°C.

Wang et al. [6] modificaron el sustrato poroso (316 L, grado = 0,2 μm) con óxido de zirconio coloidal, mediante inmersión en la suspensión coloidal con asistencia de vacío. La película metálica (10 μm) se depositó por electroless plating empleando soluciones comerciales. Los autores observaron una disminución del flujo gaseoso cuando el sustrato se modificó con zirconia, sugiriendo que este material ofrece una resistencia a la permeación de hidrógeno.

Rothenberger et al. [7] prepararon membranas de Pd sobre acero inoxidable poroso (316 L, grado=0,2 μm), oxidando previamente el soporte (400°C, 10 h) para formar una delgada capa de óxido como barrera difusiva. Ellos reportaron una disminución en el flujo de hidrógeno con la temperatura y sostienen que este comportamiento se debió a cambios irreversibles tales como, deformación de la película metálica o difusión intermetálica entre la película y la barrera difusiva, que tuvieron lugar en las membranas durante los ciclos térmicos. No obstante, estas membranas presentaron flujos entre 0,045 y 0,048 mol m⁻² s⁻¹ en el primer ciclo térmico.

Hollein et al. [8] prepararon membranas compuestas de paladio mediante la técnica de pulverización térmica y electroless plating para reactores de membranas que extraen el hidrógeno generado en la deshidrogenación de hidrocarburos. Emplearon un sustrato asimétrico de acero inoxidable poroso (< 500 nm) y alúmina (α-Al₂O₃, 50 nm).

Las selectividades de mezcla (H_2/N_2) son las mismas que las selectividades ideales cuando el espesor es de 14 μm , con valores entre 120 y 130.

Si se comparan las membranas presentadas en este capítulo con las reportadas en la bibliografía sobre acero inoxidable poroso, se observan flujos altos $>$ a $0,075 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 100 kPa de diferencia de presión aplicada y 450°C . Las selectividades ideales alcanzadas no superaron el valor de 200 en las mismas condiciones de presión y temperatura. Sólo Mardilovich et al. [5] que modificaron la rugosidad del sustrato y Rothenberger et al. [7] que oxidaron in situ el soporte, obtuvieron membranas con selectividad ideal infinita al inicio de la evaluación. En este último trabajo la selectividad ideal (H_2/He) disminuyó de infinita a 12 cuando la diferencia de presión se incrementó hasta 2800 kPa.

4.4 Conclusiones

El cubrimiento por inmersión con vacío e intercalación de deposiciones cortas de Pd es una técnica adecuada para modificar la rugosidad el soporte poroso y actuar como barrera difusiva.

Ambas membranas presentan valores de permeanza similares a los datos reportados en literatura, cuando se empleó acero inoxidable como sustrato y la deposición metálica se llevó a cabo mediante electroless plating.

La membrana Pd/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS cuyo soporte se modificó con α y γ alúminas presentó altos valores de flujos y las mejores selectividades en el rango estudiado. A 450°C y a una diferencia de presión de 100 kPa, el flujo de hidrógeno y la selectividad fueron iguales a 0,077 mol m⁻² s⁻¹ y 200, respectivamente. Es posible, que la combinación de los dos tamaños de partículas de las alúminas (1 μ m y 50 nm) en el sistema poroso permita un mejor acomodamiento de este material, posibilitando una deposición metálica más eficiente.

4.5 Bibliografía

- [1] F. Guazzone, Ph D thesis in Chemical Engineering, Engineering of substrate surface for the synthesis of ultra-Thin Composite Pd and Pd-Cu membranes for H₂ separation, Worcester Polytechnic Institute (2005).
- [2] M.E. Ayturk, E.E. Engwall, Y.H. Ma, Microstructure Analysis of the Intermetallic Diffusion-Induced Alloy Phases in Composite Pd/Ag/Porous Stainless Steel Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 4295.
- [3] M. Brun, A. Berthet, J.C. Bertolini, XPS, AES and Auger parameter of Pd and PdO, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 104 (1999) 55.
- [4] F. Guazzone, E.E. Engwall, Y.H. Ma, Effects of surface activity, defects and mass transfer on hydrogen permeance and n-value in composite palladium-porous stainless steel membranes, *Catal. Today* 118 (2006) 24.
- [5] P.P. Mardilovich, Y. She, Y.H. Ma., M. Rei, Defect-free palladium membranes on porous stainless-steel support, *AIChE J.* 44 (1998) 310.
- [6] D. Wang, J. Tong, H. Xu, Y. Matsumura, Preparation of palladium membrane over porous stainless steel tube modified with zirconium oxide, *Catal. Today* 93-95 (2004) 689.
- [7] K.S. Rothenberger, A.V. Cugini, B.H. Howard, R.P. Killmeyer, M.V. Ciocco, B.D. Morreale, R.M. Enick, F. Bustamante, I.P. Mardilovich, Y.H. Ma, High pressure hydrogen permeance of porous stainless steel coated with a thin palladium film via electroless plating, *J. Membr. Sci.* 244 (2004) 55.
- [8] V. Höllein, M. Thornton, P. Quicker, R. Dittmeyer, Preparation and characterization of palladium composite membranes for hydrogen removal in hydrocarbon dehydrogenation membrane reactors, *Catal. Today* 67 (2001) 33.

CAPITULO 5

*Membranas compuestas de Pd-Ag
con sustrato modificado
mediante recubrimiento por inmersión*

*En nuestros locos intentos
renunciamos a lo que somos
por lo que esperamos ser.
William Shakespeare*

CAPITULO 5

Membranas compuestas de Pd-Ag con sustrato modificado mediante recubrimiento por inmersión

En busca de mejorar la estabilidad de las membranas compuestas de Pd e incrementar el flujo de permeado de H₂, se inició el desarrollo de membranas de Pd-Ag. En presencia de Ag, la diferencia del parámetro de red de las fases α y β de los hidruros de paladio es 0,13 %, valor notablemente inferior al encontrado en las membranas de paladio (3,4 %), originando una importante disminución de las tensiones mecánicas [1]. Por otro lado, en las aleaciones de paladio con Ag se observan mayores flujos de hidrógeno, debido a que la solubilidad de hidrógeno aumenta considerablemente en las películas de Pd-Ag y compensa la leve disminución de la difusividad de hidrógeno, Ecuación (1.6) [2].

En este capítulo se presentan las membranas de Pd-Ag cuya modificación del sustrato se llevó a cabo mediante recubrimiento por inmersión intercalando deposiciones cortas de Pd. La deposición metálica de Pd y Ag se realizó mediante electroless plating secuencial. La aleación se formó por tratamiento térmico a temperaturas elevadas (500-550°C). Luego las membranas se sometieron a medidas de permeación en hidrógeno y nitrógeno a temperaturas entre 400° y 450°C y diferencia de presión entre 10 y 100 kPa. Finalmente, se caracterizaron mediante DRX, SEM, EDS y XPS.

5.1 Sustrato modificado

Acondicionamiento del sustrato

Los sustratos se sometieron a una limpieza alcalina y a una posterior oxidación a 500°C (Pág. 39). Para evaluar el efecto del tipo de soldadura sobre el rendimiento de las

membranas, se empleó un sustrato soldado mediante láser. Los demás sustratos se soldaron mediante soldadura eléctrica con arco en atmósfera controlada por argón.

Deposición mediante recubrimiento por inmersión

Deposición de (α y γ) alúminas

Los soportes calcinados se modificaron con alúminas (α y γ) y con zeolita NaA. El procedimiento realizado con alúmina se describió detalladamente en las Págs. 83-85. La caracterización mediante DRX, SEM, EDS y XPS del sustrato modificado se presentó anteriormente (Págs. 85-89). A continuación se presenta detalles de la deposición de zeolita NaA.

Deposición de ZNaA

Preparación de las suspensiones

Se empleó zeolita NaA previamente sintetizada a 80°C durante 8 h. Este material se obtuvo de síntesis hidrotérmicas anteriores realizadas sobre otros sustratos. El tamaño de los cristales cúbicos de estas zeolitas se ubica entre 1 y 2 μm mayoritariamente, pero también coexisten partículas de menor tamaño. Las mezclas que se detallan a continuación:

Mezcla A: 1g de zeolita NaA + 80 ml de agua desionizada.

Mezcla B: 0,2 g de zeolita NaA + 80 ml de agua desionizada.

Se sometieron a ultrasonido (T. ambiente, 5 minutos) para la obtención de las suspensiones A y B.

Estas concentraciones se eligieron en base a las concentraciones empleadas en el recubrimiento por inmersión de α y γ alúminas, y se llevó a cabo a pH neutro para evitar la desnaturalización de este material.

Recubrimiento del sustrato

El recubrimiento por inmersión se realizó en tres etapas, las que se detallan en los párrafos siguientes.

Primera etapa. El soporte se conectó al sistema de vacío mostrado anteriormente (Figura 2.1), y se sumergió en la suspensión A durante 1 minuto, en baño ultrasónico a temperatura ambiente, el vacío aplicado fue de $\sim 0,5$ kPa. En forma inmediata, se procedió a un enjuague externo con agua desionizada, se retiró manualmente el exceso de zeolita manteniendo el vacío.

Segunda etapa. Se procedió de forma similar a la primera etapa, pero la inmersión fue de 5 minutos. Luego se llevó a cabo una deposición corta de Pd, sumergiendo el sustrato en 50 ml de una solución de complejo de paladio y adicionando el total de hidracina (0,5 ml, 1M) requerido al inicio. Se contaron 5 minutos a partir de que el desprendimiento de burbujas resultó notorio. Durante esta corta deposición metálica no se aplicó vacío. Finalmente se procedió a un enjuague con agua desionizada durante 15 minutos.

Tercera etapa. Se llevó a cabo una inmersión del sustrato en la suspensión B durante 5 minutos y una deposición corta de Pd, manteniendo las condiciones descritas previamente. Cuando la deposición metálica finalizó, el sustrato se enjuagó externamente con agua desionizada durante 21 minutos por inmersión, enfriando el agua en forma gradual. Luego se procedió a un enjuague interno con 1000 ml de agua desionizada, se dejó secar unos minutos y finalmente se llevó a estufa a 120°C toda la noche.

Medidas de permeación de N_2

Las medidas de permeación en nitrógeno, realizadas a temperatura ambiente junto con las variaciones másicas de los sustratos empleados en este capítulo, se presentan en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Medidas de permeación de los sustratos originales y modificados.

PSS modificado	Permeación N ₂ (mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹) ^a / ΔM (%) ^b			Δ permeación (%) ^c
	Original	Oxidación (500°C)	Recubrimiento por inmersión	
α-γ-Al ₂ O ₃ -Pd/PSS	2,55 x 10 ⁻⁵	2,58 x 10 ⁻⁵ / 0,027	1,78 x 10 ⁻⁵ / 0,062	30
α-γ-Al ₂ O ₃ -Pd/PSS	2,57 x 10 ⁻⁵	2,47 x 10 ⁻⁵ / 0,025	1,93 x 10 ⁻⁵ / 0,060	25
α-γ-Al ₂ O ₃ -Pd/PSS	3,54 x 10 ⁻⁵	3,65 x 10 ⁻⁵ / 0,024	3,06 x 10 ⁻⁵ / 0,070	14
α-γ-Al ₂ O ₃ -Pd/PSS	3,93 x 10 ⁻⁵	3,72 x 10 ⁻⁵ / 0,031	2,54 x 10 ⁻⁵ / 0,078	35
α-γ-Al ₂ O ₃ -Pd/PSS ^{*d}	-	2,06 x 10 ⁻⁵ / -	1,70 x 10 ⁻⁵ / 0,019 ^e	18 ^e
NaA-Pd/PSS	2,60 x 10 ⁻⁵	2,48 x 10 ⁻⁵ / 0,030	2,08 x 10 ⁻⁵ / 0,058	20

^aT= 25°C, ΔP= 50 kPa.

^bVariación de la masa respecto al sustrato original.

^cVariación de la permeación respecto al sustrato original.

^dSustrato soldado mediante soldadura láser.

^eValor obtenido respecto al soporte oxidado.

Los sustratos incrementaron su masa en ~ 0,07% (± 0,01%), exceptuando el soporte soldado mediante láser. Los valores de permeación de nitrógeno se redujeron entre un 14 y 35% respecto al sustrato original, obteniéndose siempre valores en el rango de 10⁻⁵ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹.

El sustrato modificado con zeolita NaA se caracterizó mediante DRX, sin embargo el difractograma obtenido no se presenta, pues sólo aparecen los picos pertenecientes al Pd puro y a la fase-γ (austenítica) del soporte, similar al observado en la Pág. 86. Por otro lado, la caracterización mediante SEM y EDS, de la vista transversal de la membrana modificada con zeolita NaA, que se mostrará más adelante, permite observar la morfología y la composición elemental de este sustrato modificado.

5.2 Membranas compuestas de paladio-plata

Deposición metálica

Proceso de activación

La siembra de núcleos de Pd se llevó a cabo mediante el método convencional empleando soluciones de SnCl_2 (1 g l^{-1} , $\text{pH}=2$) y PdCl_2 ($0,1 \text{ g l}^{-1}$, $\text{pH}=2$) (Págs. 42-43). Se realizaron tres ciclos de activación al inicio de todos los días de síntesis, observándose un oscurecimiento homogéneo de la superficie externa del sustrato poroso.

Deposición autocatalítica

El soporte activado se sumergió en la solución de electroless plating durante 90 minutos, la temperatura se mantuvo a 50°C en el caso de Pd y 45°C para la Ag. Las soluciones empleadas y el modo de preparación se mostraron previamente (Págs. 43-45).

Se conoce que el paladio es el metal que cataliza las reacciones de reducción mediante electroless plating, por lo tanto, luego de las deposiciones de Ag fue necesario realizar la siembra de núcleos de Pd. Entre deposiciones se procedió a un enjuague externo de 15 minutos, enfriando el agua en forma gradual. Cuando se debió realizar una deposición de Ag, además del enjuague externo se realizó un enjuague interno con $\sim 250 \text{ ml}$ de agua desionizada.

Al final de un día de síntesis se procedió a un enjuague externo sumergiendo la membrana en agua desionizada durante 21 minutos. Finalmente se llevó a cabo un enjuague interno, con menor cantidad de agua, a medida que se impermeabilizó al paso del líquido, con el transcurso de los días de síntesis (Pág. 67).

Una vez que las membranas se volvieron impermeables al paso del líquido, no se realizaron enjuagues internos entre las síntesis de Pd y Ag, y las mismas se llevaron a cabo con aplicación de vacío ($0,1 \text{ kPa}$).

En la Tabla 5.2 se resumen espesores, μm depositados h^{-1} , cantidad de deposiciones de Pd y Ag y días necesarios de síntesis en las diversas membranas preparadas. En esta Tabla puede observarse que en las deposiciones de paladio y plata se depositaron $\sim 1,55 \mu\text{m h}^{-1}$, exceptuando la primera sintetizada (PdAg-19/ α - γ - Al_2O_3 -Pd/PSS) en la cual se ajustaron ciertas condiciones. El espesor y este rendimiento se calcularon mediante gravimetría considerando un contenido atómico de 25% de Ag en la película metálica.

Tabla 5.2. Membranas sintetizadas de Pd-Ag.

Membrana (PdAg/suporte)	Espesor Pd-Ag ^a (μm)	$\mu\text{m}_{\text{Pd-Ag}}$ depositados h^{-1}	Temp. de tratamiento térmico ($^{\circ}\text{C}$)	Orden de ejecución			Día N ^o
				Act. ^b	Pd	Ag	
PdAg-19/ α - γ - Al_2O_3 - Pd/PSS	19	1,28	500	3	2	1	1 ^o
				3	3	1	2 ^o
				3	2	1	3 ^o
PdAg-26/ α - γ - Al_2O_3 - Pd/PSS	26	1,57	500	3	2	1	1 ^o
				3	4	1	2 ^o
				3	2	1	3 ^o
PdAg-14/ α - γ - Al_2O_3 - Pd/PSS	14	1,45	500	3	2	1	1 ^o
				3	2 ^c	1 ^c	2 ^o
				3	2 ^c	1 ^c	3 ^o
PdAg-22/ α - γ - Al_2O_3 - Pd/PSS	22	1,70	550	3	2	1	1 ^o
				3	3 ^d	1 ^d	2 ^o
				3	1	1	3 ^o
PdAg-20/ α - γ - Al_2O_3 - Pd/PSS ^{*e}	20	1,45	500	3	2	1	1 ^o
			y 550	3	2	1	2 ^o
				3	2 ^d	1 ^d	3 ^o
PdAg-23/NaA-Pd/PSS	23	1,58	500	3	2	1	1 ^o
				3	3	1	2 ^o
				3	2	1	3 ^o

^a Espesor de la película metálica, determinado mediante gravimetría. Volumen específico de la película de $0,0863 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

^b Act.: n^o de ciclos de activación.

^c 50 minutos de síntesis.

^d 80 minutos de síntesis.

^e Soporte soldado mediante soldadura láser.

El tiempo de inmersión en los baños del paladio y la plata fue de 90 minutos, exceptuando algunas síntesis que para obtener un espesor determinado se disminuyó este tiempo (Tabla 5.2). Siempre se mantuvieron tres días de síntesis.

Tratamientos térmicos

Las membranas se calentaron en flujo de gas inerte (N_2) tanto en la alimentación (20 ml min^{-1}) como en el barrido (10 ml min^{-1}) hasta 500° ó 550°C . Cuando se llegó a la temperatura deseada se cambió a flujo de hidrógeno (20 ml min^{-1}) y se mantuvo en esta atmósfera durante 5 a 8 días, para que se produjera la formación de la aleación. Durante este período se sometió a la membrana a una diferencia de presión de 10 kPa. Cuando se completó el tratamiento térmico se realizaron las medidas de permeación de hidrógeno y nitrógeno, a temperaturas comprendidas entre 400° y 450°C . Durante las medidas se varió la diferencia de presión entre 10 y 100 kPa.

En la Figura 5.1 se muestran los tratamientos térmicos de todas las membranas que se presentan en este capítulo. Para formar la aleación puede observarse que se superó en todos los casos las 80 h, y en ciertos casos llegó hasta 180 h.

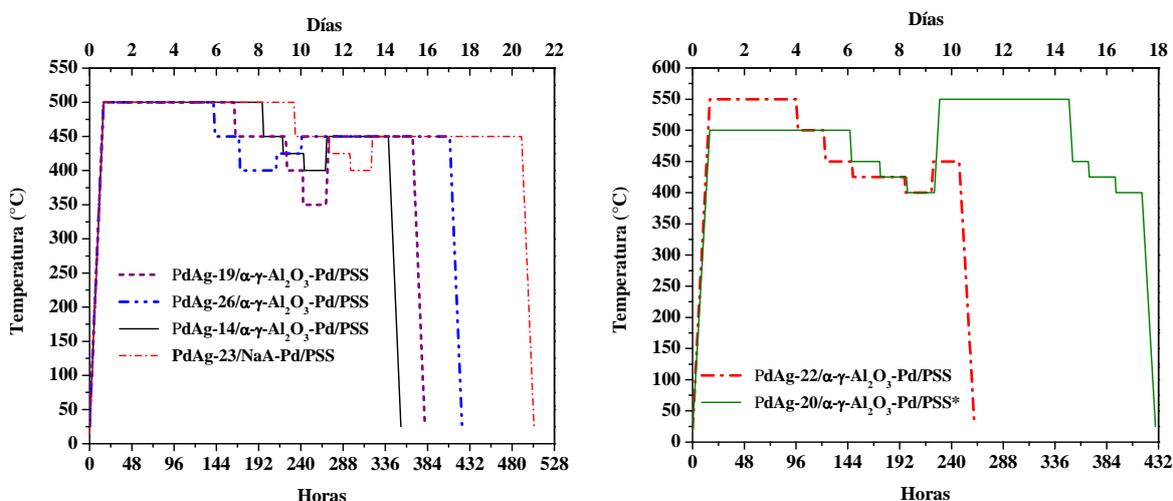


Figura 5.1. Ciclos térmicos de las membranas de Pd-Ag.

Se observa en la Figura 5.1 que la membrana PdAg-20/ α - γ - Al_2O_3 -Pd/PSS* se sometió a dos tratamientos térmicos a 500° y 550°C . Las etapas escalonadas indican las medidas de permeación de nitrógeno e hidrógeno a distintas temperaturas, 450° , 425° , 400° y nuevamente 450°C , medida esta última realizada para evaluar la estabilidad de las membranas.

Caracterización

Difracción de rayos X (DRX)

La aleación Pd-Ag, es una solución homogénea en fase sólida de ambos metales. Cuando se forma la aleación, no solo se observa una composición homogénea, sino también un reacondicionamiento de los cristales. La aleación mantiene la estructura cúbica centrada en las caras (*fcc*) (Anexo I) propia del paladio y la plata, debido a que ambos metales son completamente solubles en fase sólida, en todo el rango de composición [3].

Cuando las deposiciones metálicas se han realizado en forma secuencial, para que la aleación se produzca será necesaria la interdifusión metálica, para lograr un íntimo contacto entre ambos metales. Este fenómeno se produce a temperaturas de exposición cercanas o superiores a la temperatura Tamman de los metales (Pd: 640°C, Ag: 344°C) [4]. Observando estas temperaturas, puede deducirse que la Ag se moviliza a temperaturas intermedias, no así el Pd. Por lo tanto a 500°C, puede sugerirse que los átomos de plata son los que realmente difunden en la matriz inmóvil de paladio.

Se conoce, que cuando la aleación Pd-Ag se forma, los picos de reflexión pertenecientes al paladio y la plata desaparecen, y surgen entre ambos los correspondientes a la aleación. Además se produce un incremento del parámetro de la red cristalina (d = distancia interplanar) según la composición atómica [5-7]. La posición de los picos de la aleación está determinado por el valor del parámetro de red resultante, éste se haya comprendido entre el correspondiente al paladio (3,89 Å) y a la plata (4,09Å). El parámetro de red se incrementa con el contenido de plata, por ende la posición del pico de la aleación se acerca al correspondiente a la plata pura (ubicado a menores ángulos). En el caso que el contenido de plata sea cercano al 23 %, el pico de la aleación aparece cercano al del Pd, debido a la mayor concentración de este metal en la aleación. Este análisis previo, permite dilucidar la importancia de la técnica de difracción de rayos X (DRX), para determinar la estructura cristalina de las membranas en los diversos estadios. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

El difractograma de la membrana, previo al tratamiento térmico, en el rango amplio de ángulos de barrido (Figura 5.2.a) presenta los picos característicos de Ag en: 37,6°; 43,8°; 63,9° y 76,9° y los de Pd en: 39,6°; 46,2°; 67,6°; 81,6° y 86,2°.

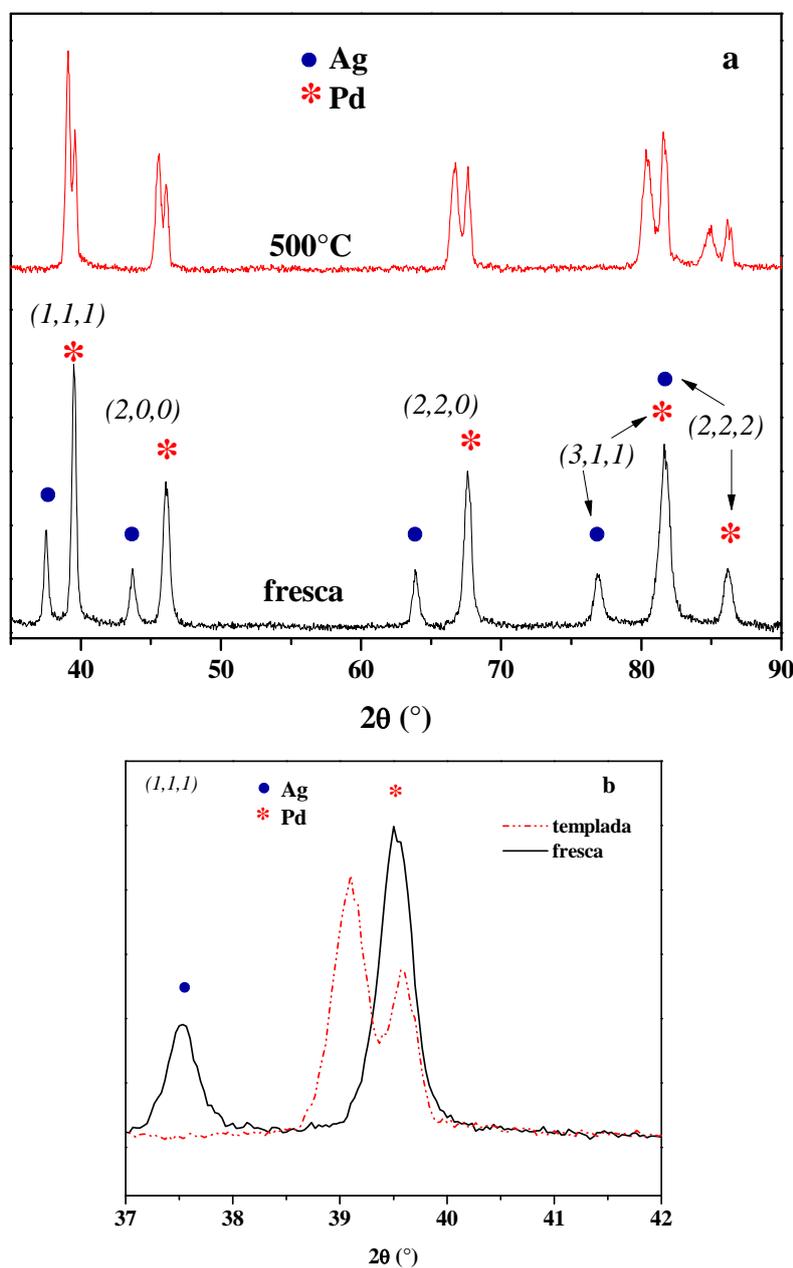


Figura 5.2. Difractogramas de la membrana PdAg-14/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS antes y después del tratamiento térmico a diferentes rangos de barrido (a y b).

Observando el difractograma luego de la exposición a 500°C en la Figura 5.2.a y en la vista expandida (Figura 5.2.b) se evidencia la desaparición del pico de Ag (1,1,1),

la aparición del pico correspondiente a la aleación en $39,2^\circ$ y por último un hombro remanente aún del pico de Pd ($1,1,1$) a $39,7^\circ$. Por lo tanto, puede decirse que si bien la aleación de Pd-Ag comenzó a formarse no se ha completado el proceso.

En la Figura 5.3.a se muestran los patrones de difracción correspondientes a la membrana PdAg-20/ α - γ - Al_2O_3 -Pd/PSS*.

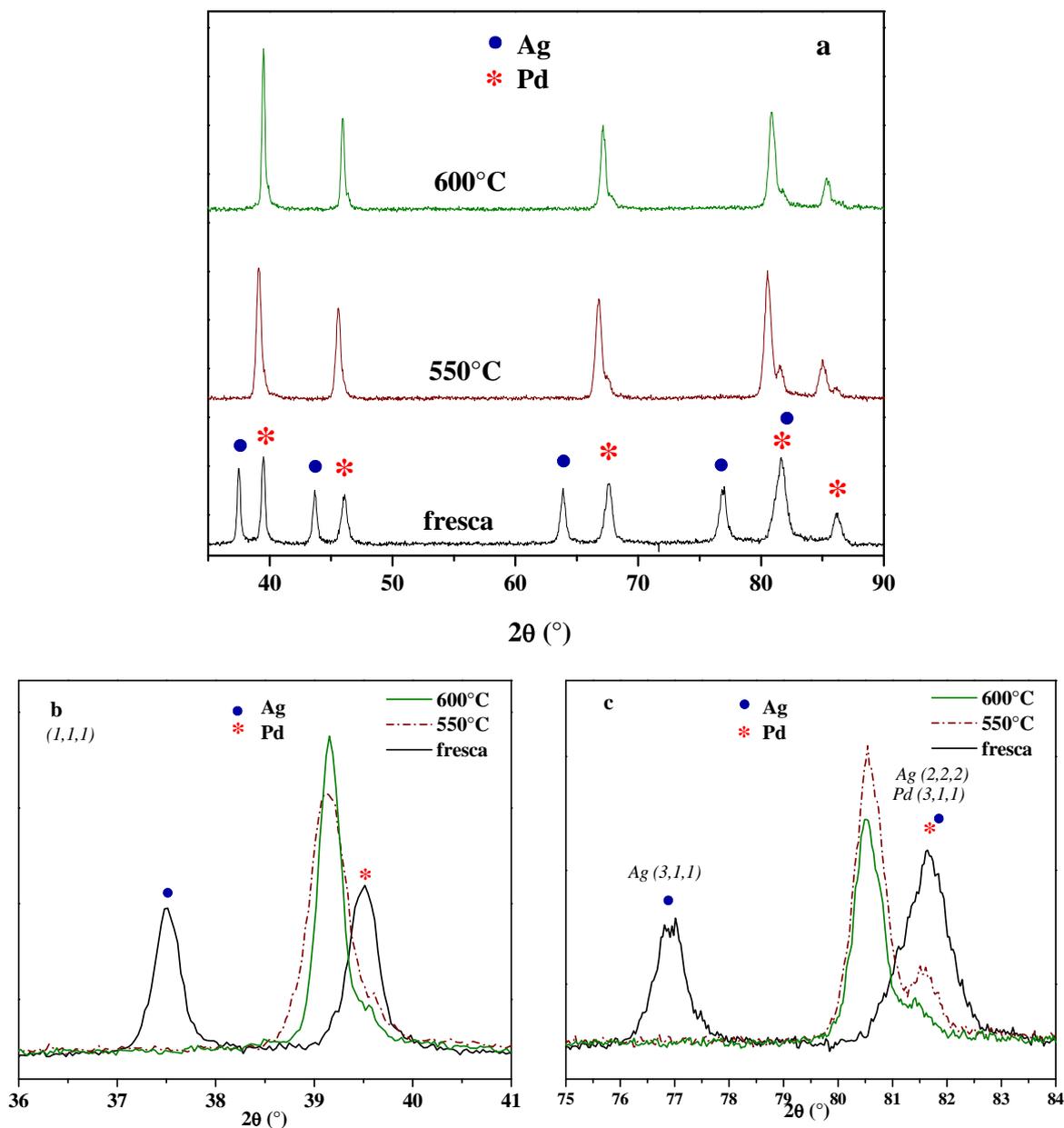


Figura 5.3. Patrones de difracción de la membrana PdAg-20/ α - γ - Al_2O_3 -Pd/PSS* a diferentes rangos de barrido (a, b y c).

Esta membrana primeramente se trató a 500°C y luego se realizaron medidas de permeación. Posteriormente se realizó un segundo tratamiento a 550°C y se llevaron a cabo nuevas medidas. Ambos tratamientos térmicos se realizaron aplicando una diferencia de presión (ΔP) de 10 kPa. Finalmente, luego de cortarse, una sección de la misma, se sometió a una temperatura de 600°C. Se observa que a temperaturas más altas la aleación Pd-Ag se formó casi en su totalidad. Si bien, al ampliar los difractogramas (Figura 5.3.b y c) se evidencian los hombros de Pd, y éstos aumentan en tamaño en orden creciente con los ángulos. Puede notarse además que a 600°C los picos son más esbeltos, el ancho de pico a la altura media (fwhm) de $(1,1,1)$ y $(3,1,1)$ varía de 0,45 a 0,29 y de 0,65 a 0,50 respectivamente.

El contenido de Ag de la película metálica, correspondiente a la membrana PdAg-20/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS* tratada a 600°C, se estimó en función del parámetro de red (d). El valor obtenido mediante DRX de este parámetro en dicha membrana fue igual a 3,9398 Å, valor mayor que el correspondiente al paladio puro ($a = 3,8930$ Å) e inferior al correspondiente a la plata pura ($a = 4,0870$ Å). Considerando una relación lineal entre el parámetro de red de la aleación Pd-Ag y el contenido de Pd % [6], se puede estimar una composición de 76% de Pd y 24% de Ag (Figura 5.4). La recta representada, se obtuvo promediando los parámetros de red de Pd y Ag puros de varias membranas sintetizadas durante este trabajo de tesis, y es coincidente con las publicadas en literatura [5,6].

Por otro lado, es importante tener presente que los porcentajes obtenidos mediante DRX son representativos de unos pocos μm en profundidad. Ayturk et al. [5] estimó que el 95% de la información registrada en los patrones de difracción se deben a la penetración de los rayos X hasta una profundidad de 2 a 2,2 μm para el Pd y la Ag.

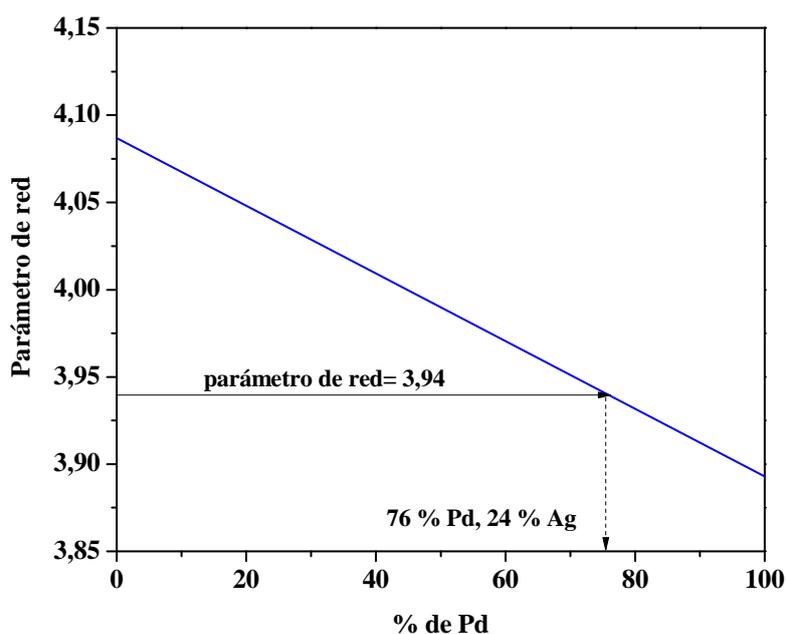


Figura 5.4. Parámetros de red en función del porcentaje de Pd.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 5.5 se presentan las imágenes correspondientes a la vista frontal y transversal de la membrana PdAg-26/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS. Las figuras de vista frontal (Figura 5.5.a y b) presentan los depósitos de paladio-plata de tamaño entre 30 y 60 μ m, con límites bien definidos. Comparando con los depósitos de paladio (Pág. 70 y Pág. 92), puede observarse una estructura más abierta.

La vista transversal (Figura 5.5.c y d) evidencia la deposición metálica en la superficie externa, como así también, en los poros más externos. Por tal motivo el espesor en ciertas zonas supera el obtenido mediante gravimetría (26 μ m).

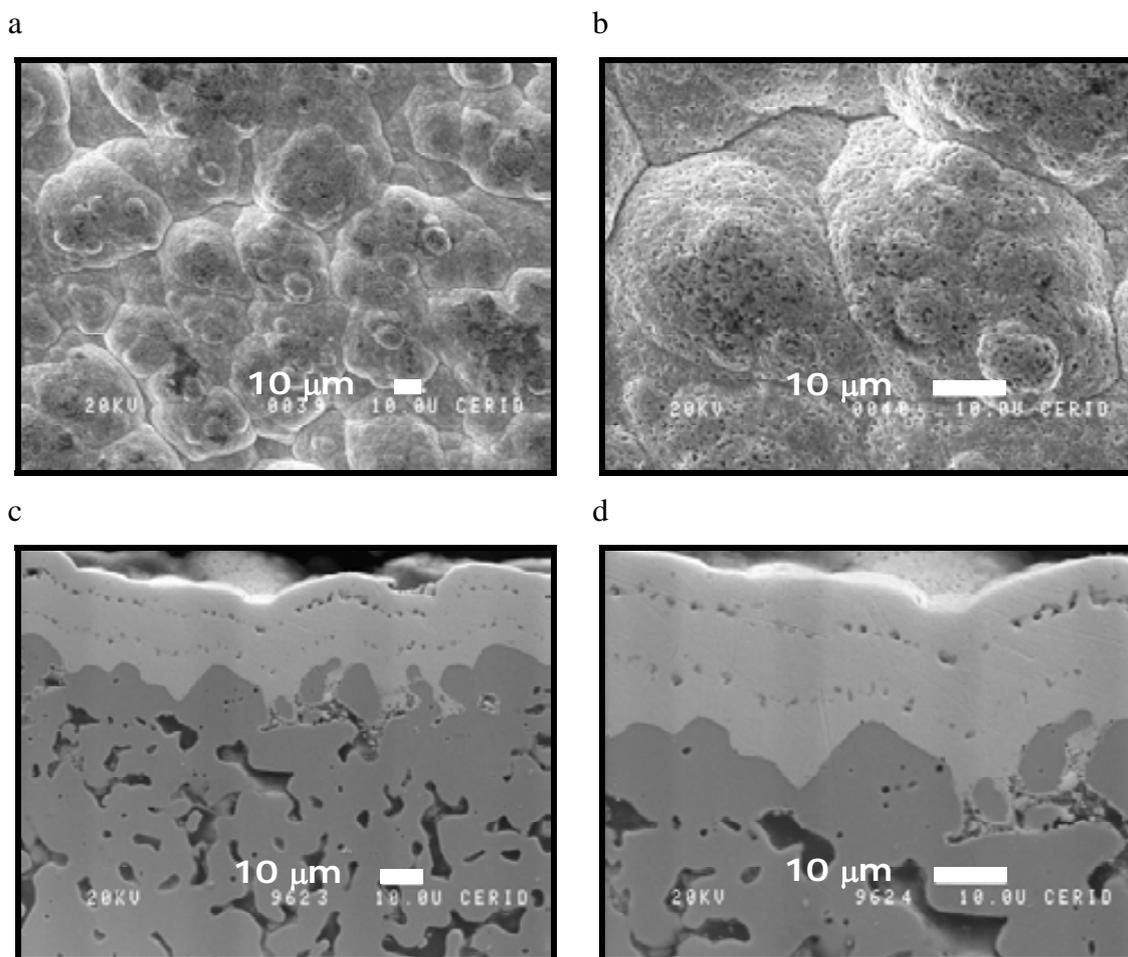


Figura 5.5. Micrografías SEM de la membrana PdAg-26/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS de vista frontal (a-b) y vista transversal (c-d) luego del tratamiento térmico a 500°C.

También pueden observarse las micrografías correspondientes a la membrana PdAg-20/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS* luego de los tratamientos térmicos a 550° y 600°C (Figura 5.6). Observando las vistas frontales (Figura 5.6.a y b), puede notarse que la parte tratada a 600°C presenta límites no tan marcados y la morfología de la superficie ha variado considerablemente, presentando una estructura más cerrada.

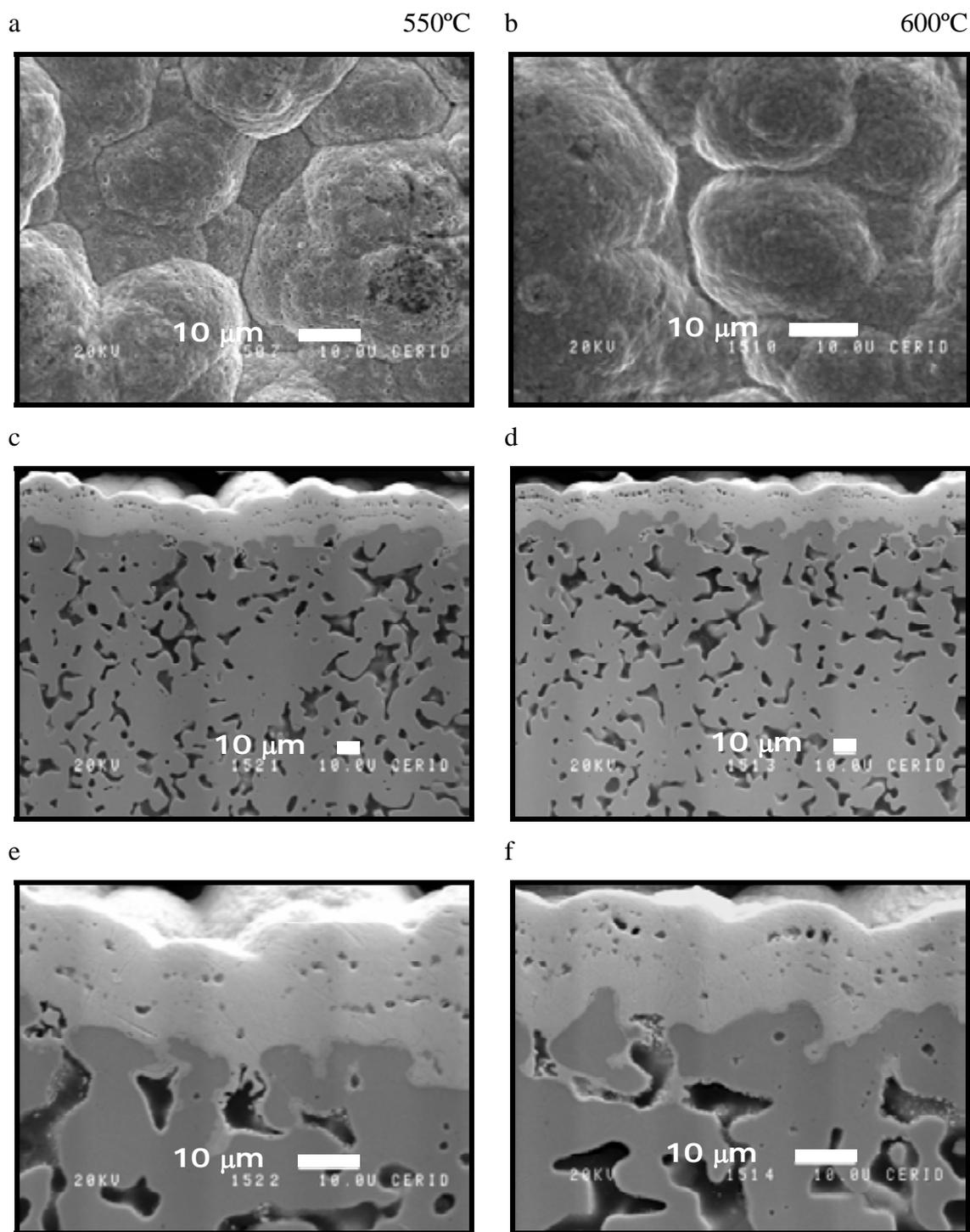


Figura 5.6. Micrografías SEM de la membrana PdAg-20/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS* de vista frontal y vista transversal correspondientes a los tratamientos térmicos de 550°C (a, c y e) y 600°C (b, d y f).

La vista transversal a ambas temperaturas (Figura 5.6.c-f) muestran nuevamente la deposición metálica del paladio y la plata en la superficie externa y su ingreso a los poros más externos del sustrato.

En estas películas bimetálicas, se observan en las micrografías SEM de la vista transversal pequeños defectos en líneas longitudinales al espesor, causado por la deposición de Ag. Estos defectos, podrían originarse por la deposición característica de la Ag, que tiende a ser no uniforme y crecer en forma vertical [8,9]. Tener presente, que en estas membranas se llevaron a cabo 3 deposiciones totales de plata y que el proceso de deposición secuencial se finalizó con una deposición de Ag (Tabla 5.2).

Espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDS)

Se realizó un análisis volumétrico de las películas de paladio-plata de las membranas PdAg-26/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS y PdAg-20/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS*. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.7. Puede notarse que los porcentajes de Ag obtenidos en promedio son inferiores al valor buscado de 23 %, por otro lado se observa un enriquecimiento de la superficie externa con Ag.

Inicialmente para cada membrana, se estimó un espesor (Tabla 5.2) a partir de el incremento másico conocido y adoptando una concentración de 25 % de Ag. Mediante EDS pudo obtenerse un % promedio real del contenido en plata y de este modo recalcular el espesor. La variación entre estos valores fue $\leq 1 \mu\text{m}$ (Tabla 5.3).

Tabla 5.3. Espesores obtenidos mediante EDS.

Membrana (PdAg/soporte)	% Ag	ν (cm ³ g ⁻¹)	Espesor Pd-Ag (μm)
PdAg-26/ α - γ -Al ₂ O ₃ -Pd/PSS	11	0,0846	25
PdAg-20/ α - γ -Al ₂ O ₃ -Pd/PSS*	14,5 ^a	0,0851	19

^a Valor promedio considerando las dos zonas analizadas a 550° y 600°C.

En el caso de la membrana PdAg-26/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS, se observó un contenido de Ag promedio igual a 11 % (Figura 5.7), con este valor se calculó nuevamente el espesor que resultó igual a 25 μm .

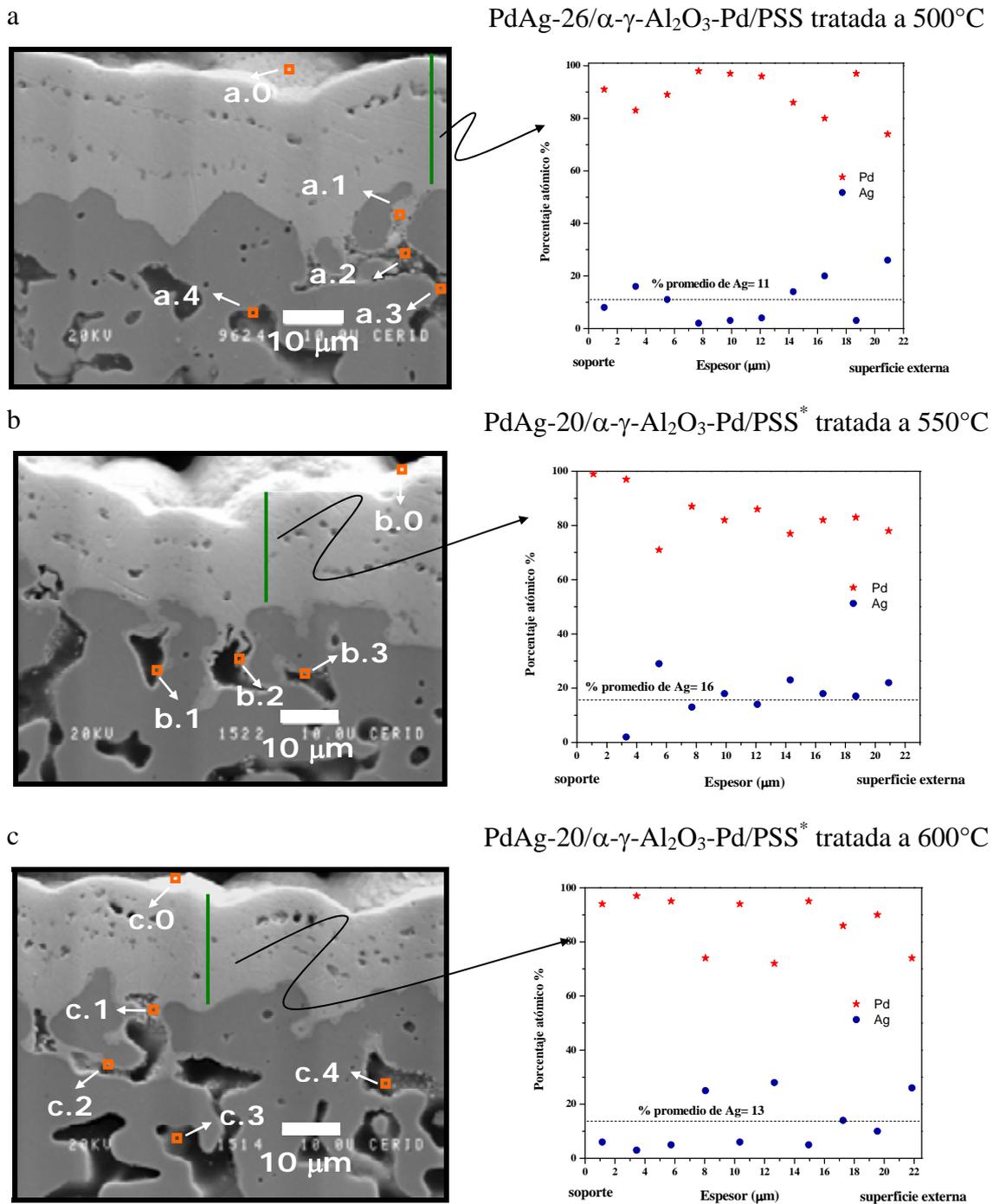


Figura 5.7. Resultados EDS de las membranas tratadas a diferentes temperaturas.

En la Tabla 5.4 se presentan resultados de EDS de puntos pertenecientes al sistema poroso del sustrato mostrados en la Figura 5.7.

Tabla 5.4. Concentraciones medidas en los poros del sustrato de las membranas tratadas a diferentes temperaturas mediante EDS.

Membrana	Temp. de tratamiento térmico (°C)	Punto	Pd	Ag	Al	Si	Fe ^a
PdAg-26/ α - γ -Al ₂ O ₃ -Pd/PSS	500	a.1	92		4		3
		a.2	53		30		12
		a.3	29		40		21
		a.4	3	1	25		50
PdAg-20/ α - γ -Al ₂ O ₃ -Pd/PSS*	550	b.1	63		1	1	20
		b.2	65	9	6	1	13
		b.3	47	4	1	< 1	26
PdAg-20/ α - γ -Al ₂ O ₃ -Pd/PSS*	600	c.1	70	7	3		14
		c.2	70	2	1		20
		c.3	7	< 1	19		52
		c.4	42	< 1	1		40

^a El % restante corresponde a Cr, Ni y Mo.

Concentraciones medidas en los puntos x.1, x.2, x.3 y x.4 (x = a, b ó c) que se muestran en imagen SEM (Figura 5.7.a, b y b).

Puede notarse, que el Pd ingresa notablemente en el sistema poroso llegando a concentraciones superiores al 50% en puntos tales como a.2 y b.1, los cuales están distantes de la superficie externa, en cambio la Ag, está presente en algunos puntos (a.4, b.3 y c.1) y su concentración ha sido inferior en todos los casos al 10%. Esto sugiere, que gran parte del Pd probablemente ingresa al sistema poroso durante la modificación del sustrato con recubrimiento por inmersión con asistencia de vacío. En este proceso, dos de las tres suspensiones de alúminas que se emplean durante la inmersión fueron pre-activadas. Tener presente que además de Pd, se ha observado concentraciones de Al cercanas al 30 % en diversos puntos (a.2).

Este análisis de concentraciones a nivel volumétrico de la superficie transversal sugiere que el recubrimiento por inmersión con asistencia de vacío, es una buena técnica para la incorporación de material (alúminas y Pd) en el sistema interno de poros del sustrato.

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La segregación es el enriquecimiento superficial, de uno de los elementos que constituyen una aleación. En aleaciones binarias este fenómeno ha sido extensamente investigado. También se conoce, que hay una tendencia para la segregación del constituyente con el menor calor de atomización, la menor energía superficial ó menor energía cohesiva [10]. Se ha establecido que la distribución de los componentes en la superficie y en el volumen de membranas de Pd-Ag influye en la capacidad de permeación de hidrógeno y en su actividad catalítica [10].

Para estudiar la segregación superficial de los metales, las membranas se caracterizaron mediante XPS. Previamente se redujeron en atmósfera de hidrógeno durante 10 minutos a 400°C en la cámara de pretratamiento adosada al espectrómetro. Los espectros se obtuvieron empleando radiación Al K α monocromática, para evitar la superposición de los picos Pd 3d con los satélites de la radiación K $\alpha_{3,4}$.

Es interesante resaltar la naturaleza de los espectros 3d antes de abordar su análisis. Se conoce que estos espectros presentan dobletes debido al acoplamiento espín-orbital (j-j), designados como 3d_{3/2} y 3d_{5/2} con una relación de áreas $\left(\frac{A_{5/2}}{A_{3/2}}\right)$ igual a 3/2. La diferencia de energía entre los dos estados refleja la naturaleza paralela y antiparalela de los vectores de los momentos angular orbital y de espín. Esta diferencia es igual a 6 eV, siendo proporcional a la constante de acoplamiento espín-orbital. Ha sido demostrado a partir de bases teóricas, que los perfiles de XPS pueden ser asimétricos para algunos metales, este comportamiento puede observarse en los picos del paladio, los cuales presentan una cola característica hacia mayores EE.

En la Figura 5.8 se muestran los espectros de los niveles internos Pd 3d y Ag 3d de la membrana PdAg-26/ α -g-Al₂O₃-Pd/PSS luego de ser evaluada en flujos de hidrógeno y nitrógeno. Los picos presentaron una muy buena resolución y las señales del Pd y la Ag 3d_{5/2} se observaron en $335 \pm 0,1$ eV y $367,7 \pm 0,1$ eV, respectivamente.

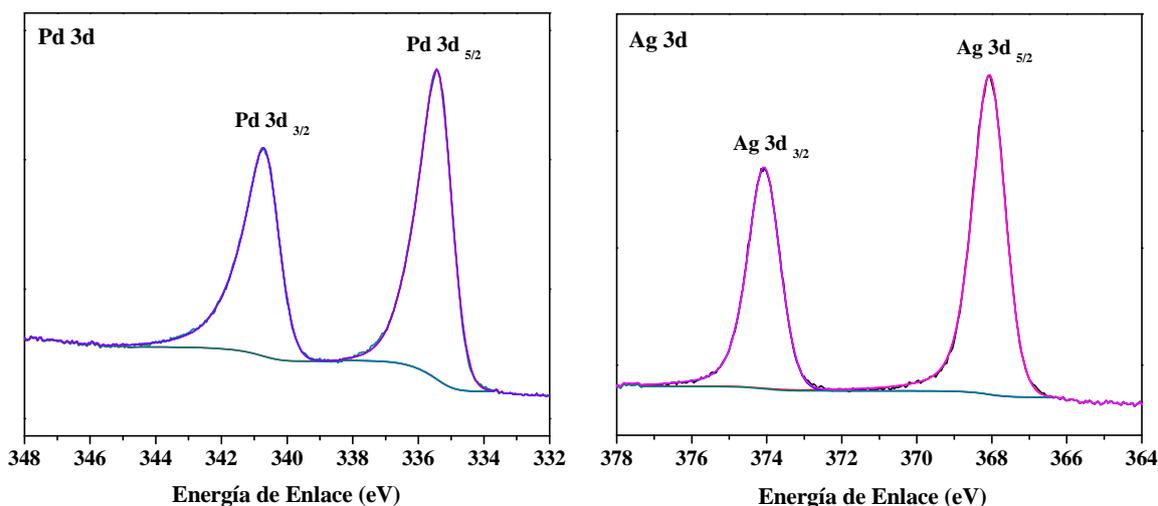


Figura 5.8. Espectros XPS de Pd 3d y Ag 3d correspondientes a la membrana PdAg-26/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS tratada a 500°C.

A partir del procesamiento de estos espectros se determinó la concentración relativa de ambos metales en la superficie. En la Tabla 5.5 se resumen estas concentraciones y las energías de enlace (EE) de las membranas PdAg-26/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS y PdAg-20/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS* luego del tratamiento térmico y evaluación, junto con los valores reportados por otros autores para las aleaciones Pd-Ag [11].

Tabla 5.5. Energías de enlace y concentraciones relativas de Pd y Ag.

Membrana	Temp. de tratamiento térmico (°C)	Ag 3d _{5/2} (eV)	Pd 3d _{5/2} (eV)	Pd % XPS	Ag % XPS	Ag % EDS ^d
PdAg-26/ α - γ -Al ₂ O ₃ -Pd/PSS	500	367,7	335	50,6	49,4	32
PdAg-20/ α - γ -Al ₂ O ₃ -Pd/PSS*	550	367,6	335,1	57,1	42,9	23
PdAg-20/ α - γ -Al ₂ O ₃ -Pd/PSS*	600	367,6	335,1	61,6	38,6	32
Pd/ γ -Al ₂ O ₃ -Pd/PSS			335,1	100		
Ag pura ^a		368,3				
Pd puro ^b			335,4	100		
Pd49Ag51/C ^c		367,9	335,2	51		
Pd60Ag40/C ^c		367,85	335,35	60		
Pd65Ag35/C ^c		367,85	335,40	65		

^a Medido en nuestro instrumento.

^b Referencia [12].

^c Referencia [11].

^d Valor medido en el punto “x.0” que se muestra en imagen SEM (Figura 5.7.a, b y c).

Las energías de enlace de los picos $3d_{5/2}$ del paladio y la plata se corrieron a menores EE respecto del metal puro (Tabla 5.5). Este comportamiento es similar al reportado en aleaciones de Pd-Ag [11]. Se observa en la Tabla 5.5 una importante segregación de la plata en la superficie, al comparar con los valores determinados mediante EDS. Sin embargo, cabe destacar que al aumentar la temperatura del tratamiento térmico, el contenido de Ag superficial disminuye.

Variación de la energía libre de Gibbs de segregación

La fuerza impulsora para la segregación superficial es la diferencia de las tensiones superficiales entre los componentes puros, Ecuación (5.1). A partir de la fuerza impulsora, puede estimarse la energía libre de Gibbs asociada a la segregación [13].

$$\Delta G_s = \frac{A(\gamma_{Ag} - \gamma_{Pd})}{\hat{N}^{at\ sup}} \quad (5.1)$$

ΔG_s = energía libre de Gibbs asociada a la segregación [kJ mol⁻¹].

A = número de Avogadro [6,23 x 10²³ átomos mol⁻¹].

γ_i = tensión superficial del elemento puro i [kJ m⁻²].

$\hat{N}^{at\ sup}$ = densidad atómica media superficial [átomos m⁻²].

La densidad atómica media superficial, que aparece en la expresión, puede calcularse con las densidades atómicas superficiales de los elementos puros. Estas se estiman a partir de las densidades atómicas volumétricas, Ecuación (5.2) [14], las cuales se obtienen mediante la Ecuación (5.3), conociendo las densidades másicas volumétricas [14].

$$N_i^{at\ sup} = \sqrt[3]{(\rho_i^{at\ vol})^2} \quad (5.2)$$

$$\rho_i^{at\ vol} = \frac{\rho_i^{másica} A}{M_i} \quad (5.3)$$

$N_i^{at\ sup}$ = densidad atómica superficial del elemento i [átomos m⁻²].

M_i = peso molecular del elemento i [g mol⁻¹].

$\rho_i^{másica}$ = densidad másica volumétrica del elemento i [g m⁻³].

$\rho_i^{at\ vol}$ = densidad atómica volumétrica del elemento i [átomos m⁻³].

Las densidades atómicas volumétricas del paladio y la plata se obtuvieron a partir de las expresiones anteriores, Ecuaciones (5.2) y (5.3). Los valores estimados fueron iguales a $1,66 \times 10^{19}$ y $1,51 \times 10^{19}$ át m⁻², respectivamente. Las tensiones superficiales de ambos elementos reportadas en bibliografía, son $1,7 \times 10^{-3}$ y $1,12 \times 10^{-3}$ kJ m⁻² [15]. Conocidos todos los parámetros mediante la Ecuación (5.1) se estimó el ΔG_s , el valor obtenido fue de 22 kJ mol^{-1} .

A partir del valor de energía libre de Gibbs de la segregación, mediante la fórmula Langmuir MacLean, Ecuación (5.4), puede calcularse la composición elemental en la superficie, sabiendo el valor de las concentraciones volumétricas [13] cercanas a la parte más externa. Esta expresión es válida para una solución regular binaria en condiciones de equilibrio termodinámico, sin considerar el calor de mezclado.

$$\frac{x_{Ag}^{sup}}{x_{Pd}^{sup}} = \frac{x_{Ag}^{vol}}{x_{Pd}^{vol}} \exp\left(\frac{-\Delta G_s}{RT}\right) \quad (5.4)$$

x_i^{sup} = fracción molar superficial del elemento i .

x_i^{vol} = fracción molar volumétrica del elemento i , donde i en este caso puede ser Ag ó Pd.

A continuación se muestra una gráfica representativa de la concentración de Pd superficial en función de la temperatura de equilibrio [16] adoptando $\Delta G = -22 \text{ kJ mol}^{-1}$, y para concentraciones elementales de paladio en el volumen iguales entre 70 y 90 %, cercanas a las obtenidas en la membrana PdAg-26/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS.

En la Figura 5.9, puede notarse que el incremento de temperatura, para una dada composición volumétrica, produce un aumento de la concentración de paladio a nivel superficial. Este comportamiento concuerda con los análisis de XPS (Tabla 5.5) donde se observó la misma tendencia con la temperatura del tratamiento térmico. Sin embargo, los valores calculados mediante la ecuación de Langmuir MacLean difieren de los obtenidos experimentalmente, esto puede deberse a que las medidas de XPS de las muestras tratadas a diferentes temperaturas fueron realizadas después del enfriamiento en flujo de nitrógeno en el sistema de permeación.

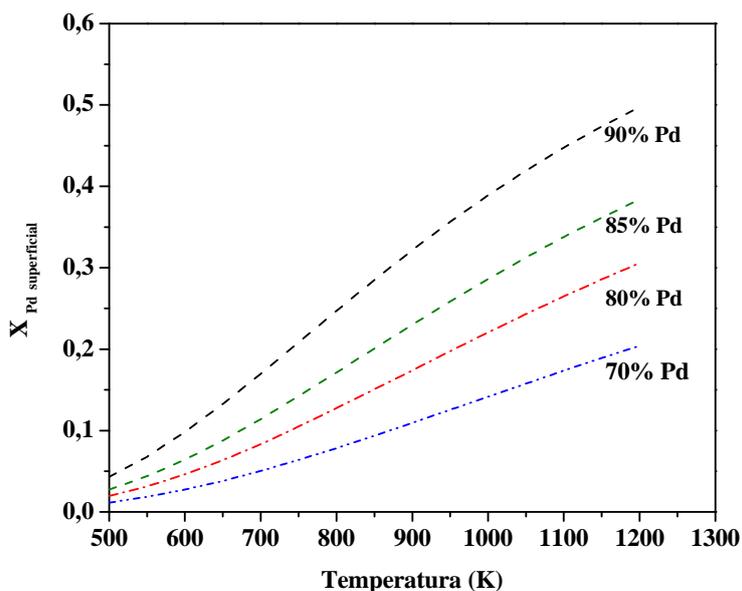


Figura 5.9. Efecto de la temperatura sobre la composición superficial de equilibrio presentado para distintas concentraciones volumétricas de Pd.

Efecto de la difusión de H₂ sobre la segregación de la Ag

Para investigar la influencia del H₂ sobre la segregación de la plata, una sección de la membrana PdAg-26/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS, se sometió a distintos tratamientos térmicos previo a la determinación de la concentración superficial mediante XPS. Esta membrana fue tratada a 500°C y evaluada durante 430 h en flujo de hidrógeno. Los tratamientos realizados en forma secuencial y los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Efecto del H₂ sobre la segregación de la Ag en la membrana PdAg-26/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS.

Tratamiento térmico	Pd % XPS	Ag % XPS	Ag % EDS ^a
a) Mezcla 5 % H ₂ /He 400°C en cámara de pretratamiento 10 min., luego enfriamiento hasta 200°C en esta atmósfera.	50,6	49,4	32
b) Expuesta al aire.	50,6	49,4	
c) Mezcla 5 % H ₂ /He 400°C en cámara de pretratamiento 10 min. , y luego enfriamiento hasta 25°C en esta atmósfera.	50,7	49,3	
d) H ₂ puro (5.0) 500°C 48 h en horno y enfriamiento hasta 25°C, manteniendo la atmósfera durante 13 h más. Expuesta al aire.	56	44	
e) Mezcla 5 % H ₂ /He 400°C en cámara de pretratamiento 10 min. , y luego enfriamiento hasta temperatura ambiente en esta atmósfera.	52,3	47,7	

^a Valor medido en el punto “x.0” que se muestra en imagen SEM (Figura 5.7.a, b y c).

En la Tabla 5.6, se observa un incremento del porcentaje de paladio, alcanzando un valor de 56 % luego de un tratamiento en hidrógeno puro durante ~ 80 h (d). Notar que, antes de las medidas de permeación las membranas se someten a flujos de hidrógeno durante períodos prolongados. Particularmente la membrana PdAg-26/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS se trató a 500°C en flujo de H₂ 125 h.

Este comportamiento sugiere que el flujo de hidrógeno desfavorece el enriquecimiento de plata en la superficie aumentando la concentración de Pd. Este efecto es muy positivo para incrementar la permeación de hidrógeno mediante la ley de Sievert, pues aumenta la cantidad de sitios activos en la superficie, disponibles para la disociación del H₂ en la membrana [10].

Medidas de permeación

Membranas tratadas a 500°C

Las medidas de permeación se llevaron a cabo a 450°, 425° y 400°C, variando la presión desde 10 a 100 kPa para evaluar el comportamiento de las membranas tratadas térmicamente a 500°C en H₂. La Figura 5.10 presenta los flujos de hidrógeno vs. $\Delta P^{0.5}$. Las membranas siguen la ley de Sievert, es decir, se registra un incremento del flujo con la temperatura.

Teniendo presente los flujos de hidrógeno (Figura 5.10) y las selectividades ideales (Figura 5.11), puede sugerirse que el espesor de 14 μ m de la membrana PdAg-14/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS, no fue suficiente para obtener una membrana selectiva.

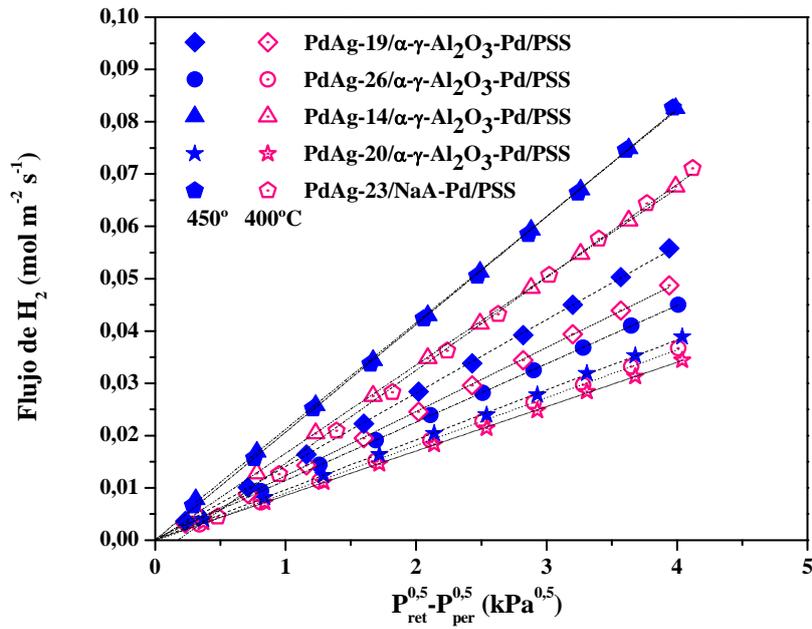


Figura 5.10. Comportamiento Sievert de membranas tratadas a 500°C.

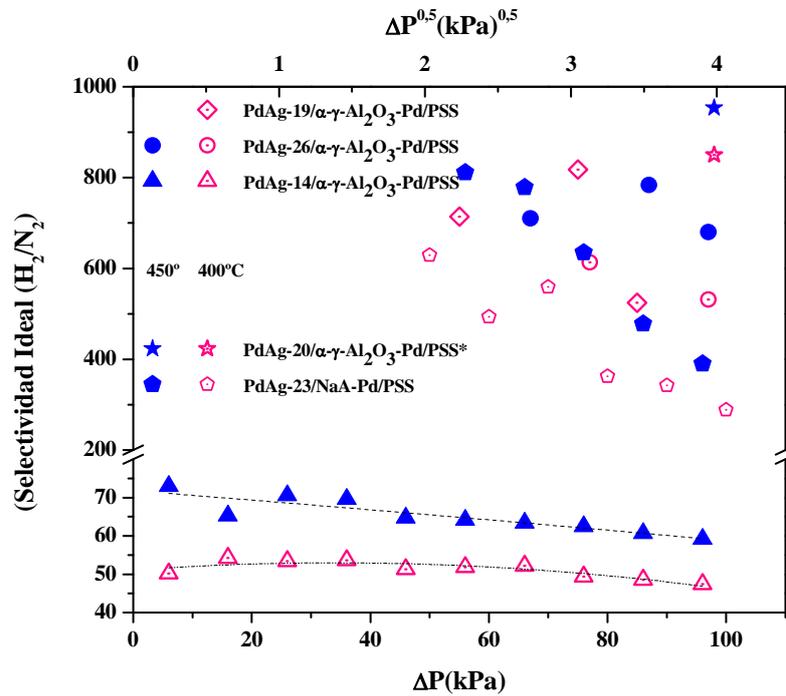


Figura 5.11. Selectividad ideal (H_2/N_2) de membranas tratadas a 500°C.

La membrana PdAg-19/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS presentó selectividad ideal infinita a 450°C y hasta un ΔP igual a 100 kPa, en el primer día de evaluación. En el segundo día, luego de exponerse a una diferencia de presión mayor (hasta 150 kPa) se registraron flujos de nitrógeno, evidenciando desde ese instante, permeación de N₂ incluso a menores ΔP . Tener presente el ciclo térmico al cual se sometió esta membrana (Figura 5.1).

La membrana PdAg-20/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS* de 20 μm de espesor, fue muy selectiva en todo el rango de temperatura estudiado, sólo se observaron flujos de nitrógeno cuando el ΔP alcanzó los 100 kPa. Esta membrana presenta flujos levemente inferiores a los que se observan en la membrana PdAg-26/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS cuyo espesor es igual a 26 μm .

Puede notarse que la membrana PdAg-23/NaA-Pd/PSS, modificada con zeolita NaA, presenta selectividades ideales a 450°C muy similares a las correspondientes a la membrana PdAg-19/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS a 400°C. No obstante, los flujos de H₂ son sensiblemente mayores, aunque el espesor de esta película metálica es mayor en 4 μm . La membrana PdAg-23/NaA-Pd/PSS presenta a 100 kPa y 450°C un flujo de hidrógeno igual a 0,083 mol m⁻² s⁻¹, siendo su selectividad igual a 390.

Todas las membranas presentan una alta estabilidad térmica y su síntesis es repetitiva. Estas membranas se mantuvieron a temperaturas entre 350° y 500°C durante 380-500 h.

Membranas tratadas a 550°C

Las membranas PdAg-22/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS y PdAg-20/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS* se trataron térmicamente a 550°C (Figura 5.1) en flujo de hidrógeno, la última membrana previamente se expuso a 500°C durante 130 h y se evaluó luego de este primer tratamiento térmico. Los flujos de hidrógeno y selectividades ideales (H₂/N₂) se muestran en la Figura 5.12 y Figura 5.13, respectivamente.

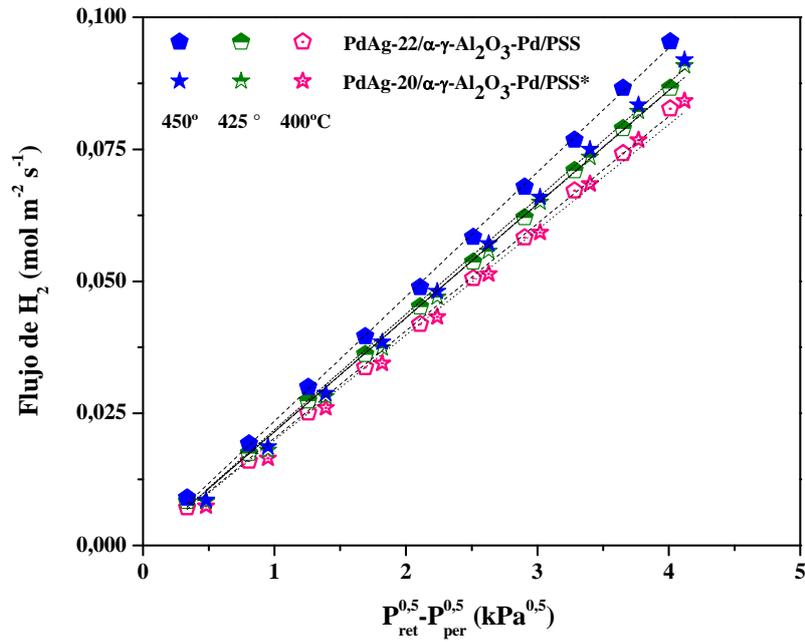


Figura 5.12. Flujo de H₂ vs. $\Delta P^{0.5}$ de membranas tratadas a 550° C.

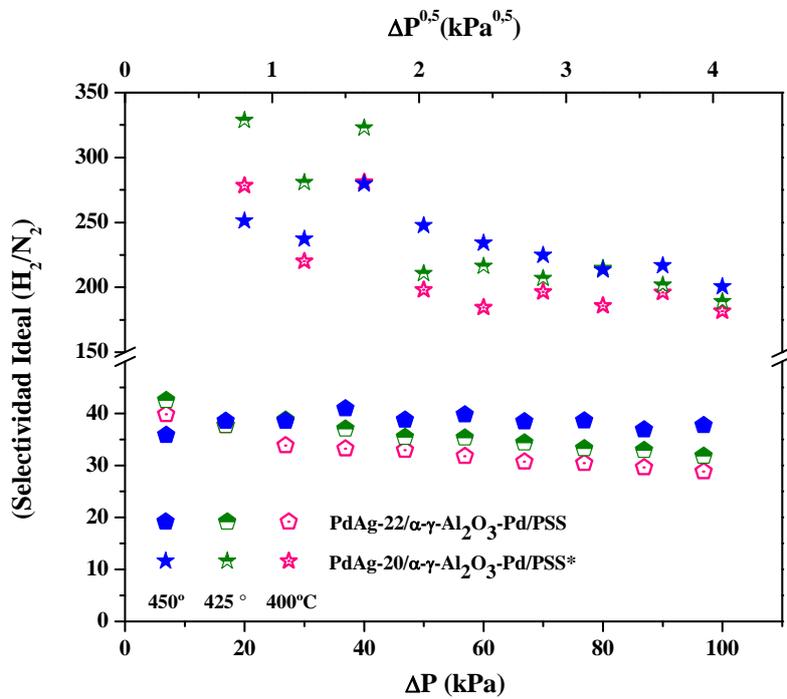


Figura 5.13. Selectividad ideal (H₂/N₂) de membranas tratadas a 550° C.

Puede notarse que la membrana PdAg-22/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS presenta flujos de hidrógeno levemente mayores y selectividades ideales (H₂/N₂) inferiores. Las medidas de permeación posterior al segundo tratamiento térmico a 550°C en la membrana PdAg-20/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS*, mostraron una disminución considerable de las selectividades ideales, acompañado de un aumento en el flujo de hidrógeno (Figura 5.10 y Figura 5.11). A 100 kPa y 450° C presenta una selectividad ideal (H₂/N₂) de 200 y un flujo de H₂ igual a 0,092 mol m⁻² s⁻¹, correspondiente a un 42 % de incremento del flujo de H₂ en iguales condiciones respecto del primer tratamiento térmico.

Puede deducirse entonces, que cuando las membranas se sometieron a elevadas temperaturas (550°C) sufrieron deterioros las películas metálicas, apareciendo imperfecciones que dieron lugar a un aumento de la difusión de gases en la membrana.

5.3 Análisis comparativo con membranas reportadas en la literatura

Es objetivo de esta sección comparar nuestras membranas con otras reportadas en la literatura que emplean PSS como sustrato (Tabla 5.7). Tong et al. [13] sintetizó una membrana de paladio con un espesor de 3 μ m sobre la superficie de acero inoxidable poroso sinterizado con una delgada capa de plata como barrera difusiva. Con hidróxido de aluminio llenó la superficie de los poros del tubo para prevenir la deformación de la capa de paladio durante el electroless plating, el volumen del hidróxido disminuye considerablemente durante el tratamiento térmico a 500°C. El posterior plating de una capa de 2 μ m de paladio- plata para estabilizar la delgada membrana de paladio disminuyó el flujo de hidrógeno en un 10-20 %, pero esta disminución es sólo debida al incremento del espesor de la película metálica. El bajo espesor de la película les permitió obtener altos flujos de hidrógeno, a 450°C y $\Delta P = 100$ kPa el valor fue de 0,236 mol m⁻²s⁻¹. Los autores no reportaron datos de estabilidad.

Tabla 5.7. Flujo de hidrógeno y selectividades ideales de membranas de Pd-Ag.

Membrana	Temp. de tratamiento térmico (°C)	Soporte ^a	Mod. PSS	Pd-Ag (µm)	T (°C)	ΔP (kPa)	Flujo H ₂ (mol m ⁻² s ⁻¹)	S. Ideal H ₂ /N ₂
PdAg-19/α-γ-Al ₂ O ₃ -Pd/PSS	500	316 L (0,2)	α-γ-Al ₂ O ₃	19	450	100	0,056	663
PdAg-26/α-γ-Al ₂ O ₃ -Pd/PSS	500	316 L (0,2)	α-γ-Al ₂ O ₃	26	450	100	0,045	680
PdAg-20/α-γ-Al ₂ O ₃ -Pd/PSS*	500	316 L (0,2)	α-γ-Al ₂ O ₃	20	450	100	0,039	954
PdAg-23/NaA-Pd/PSS	500	316 L (0,2)	NaA	23	450	100	0,083	390
PdAg-20/α-γ-Al ₂ O ₃ -Pd/PSS*	550	316 L (0,2)	α-γ-Al ₂ O ₃	20	450	100	0,092	200
Tong et al. [17]	500	316 L	Ag – Al(OH) ₃	5	450	100	0,236	∞ ^c
Tanaka et al. [18]	500	α-Al ₂ O ₃ ^d	–	4,5	300	100	0,263	681

^a Grado de los soportes (en µm) se muestran entre paréntesis.

^b Después de estar expuesta a 150 kPa.

^c Selectividad ideal (H₂/He), medida hasta 300 kPa.

^d tamaño promedio de poro=0,15 µm.

Tanaka et al. [18] reportaron datos de permeación de H₂ en función del contenido de Ag de membranas compuestas. Emplearon α-alúmina (tamaño promedio de poro = 0,15 µm) como sustrato y el Pd y la Ag los depositaron mediante deposición autocatalítica simultánea, obteniendo de este modo la formación completa de la aleación en condiciones menos severas (500°C - 4 h). Prepararon membranas con un % de Ag que varió entre 5 y 23%, obteniendo una selectividad ideal (H₂/ N₂) igual a 681, con un flujo de H₂ de 0,263 mol m⁻² s⁻¹ a 300°C y 100 kPa cuando el porcentaje de plata fue igual a 9 %. En este trabajo no se reportaron datos de estabilidad térmica.

De literatura se observa que cuando se empleó otro sustrato [18], o se llenó los poros del soporte con hidróxido de aluminio [17], se obtuvieron membranas compuestas de paladio delgadas (4-5 µm) con selectividades ideales (H₂/N₂) y flujos de hidrógeno altos. Sin embargo, no se reportaron datos de estabilidad. Cabe destacar que las membranas sintetizadas en esta Tesis, cuyo sustrato se modificó con alúmina, alcanzaron selectividades ideales altas 650 y 950 (Tabla 5.7) a 100 kPa y 450°C. Estas membranas fueron además muy estables, se sometieron a elevadas temperaturas durante 380-500 h.

5.4 Conclusiones

Se observó una segregación de la Ag en la superficie de las membranas, la cual disminuyó con la temperatura del tratamiento térmico y la exposición a flujos de hidrógeno.

Las membranas de Pd-Ag sintetizadas presentaron muy buenas selectividades ideales (H_2/N_2) cuando la temperatura del tratamiento térmico empleada no superó los $500^\circ C$.

La deposición secuencial con espesores de las capas de paladio de $\sim 4,5 \mu m$, requirió temperaturas mayores a $500^\circ C$, para la formación completa de la aleación Pd-Ag.

Temperaturas mayores ($550^\circ C$) y elevados tiempos de exposición ($> 60 h$), si bien permitieron que la aleación se forme casi en su totalidad, produjeron deterioro de la membrana que se manifestaron en la disminución de las selectividades ideales y en el alto incremento de los flujos de permeación.

La membrana PdAg-20/ α - γ - Al_2O_3 -Pd/PSS* mostró las mejores selectividades ideales en todo el rango de temperatura estudiado, igual a 954 a $450^\circ C$ y 100 kPa, luego del primer tratamiento térmico ($500^\circ C$).

5.5 Bibliografía

- [1] J. Okazaki, D.A. Pacheco Tanaka, M.A. Llosa Tanco, Y. Wakui, F. Mizukamia, T.M. Suzuki, Hydrogen permeability study of the thin Pd–Ag alloy membranes in the temperature range across the $\alpha \rightarrow \beta$ phase transition, *J. Membr. Sci.* 282 (2006) 370.
- [2] H. Amandusson, L.-G. Ekedahl, H. Dannetun, Hydrogen permeation through surface modified Pd and PdAg membranes, *J. Membr. Sci.* 193 (2001) 35.
- [3] M.E. Ayturk, E.A. Payzant, S.A. Speakman, Y.H. Ma, Isothermal nucleation and growth kinetics of Pd/Ag alloy phase via *in situ* time-resolved high-temperature X-ray diffraction (HTXRD) analysis, *J. Membr. Sci.* 316 (2008) 97.
- [4] J. Shu, A. Adnot, B.P.A. Grandjean, S. Kaliaguine, Structurally stable composite Pd-Ag alloy membranes: Introduction of a diffusion barrier, *Thin Solid Films* 286 (1996) 72.
- [5] M.E. Ayturk, E.E. Engwall, Y.H. Ma, Microstructure Analysis of the Intermetallic Diffusion-Induced Alloy Phases in Composite Pd/Ag/Porous Stainless Steel Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 4295.
- [6] W. Mekonnen, B. Arstad, H. Klette, J.C. Walmsley, R. Bredesen, H. Venvik, R. Holmestad, Microstructural characterization of self-supported 1.6 μm Pd/Ag membranes, *J. Membr. Sci.* 310 (2008) 337.
- [7] E. Navaei Alvar, M.R. Golmohammadi, M. Rezaei, H. Navaei Alvar, A. Mardanloo, S. Habibzad Nouhian, M. Didari, Preparation and thermal treatment of Pd/Ag composite membrane on a porous α -alumina tube by sequential electroless plating technique for H_2 separation, *J. Nat. Gas Chem.* 17 (2008) 321.
- [8] J.N. Keuler, L. Lorenzen, R.D. Sanderson, V. Prozesky, W.J. Przybylowicz, Characterization of electroless plated palladium-silver alloy membranes, *Thin Solid Films* 347 (1999) 91.
- [9] R. Bhandari, Y.H. Ma, Pd–Ag membrane synthesis: The electroless and electroplating conditions and their effect on the deposits morphology, *J. Membr. Sci.* 334 (2009) 50.

- [10] J. Shu, B.E.W. Bongondo, B.P.A. Grandjean, A. Adnot, S. Kaliaguine, Surface segregation of Pd-Ag membranes upon hydrogen permeation, *Surf. Sci.* 291 (1993) 129.
- [11] P. Ptacek, Z. Bastl, XPS characterization of supported bimetallic palladium–silver clusters, *Appl. Surf. Sci.* 45 (1990) 319.
- [12] M. Brun, A. Berthet, J.C. Bertolini, XPS, AES and Auger parameter of Pd and PdO, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 104 (1999) 55.
- [13] J.B. Miller, C. Matranga, A.J. Gellman, Surface segregation in a polycrystalline Pd₇₀Cu₃₀ alloy hydrogen purification membrane, *Surf. Sci.* 602 (2008) 375.
- [14] A. Tolstogouzov, S. Daolio, C. Pagura, C.L. Greenwood, Dependence of scattered ion yield on the incident energy: NE⁺ on pure gallium and indium, *Surf. Sci.* 531 (2003) 95.
- [15] M. Ropo, K. Kokko, Segregation at the PdAg (111) surface: Electronic structure calculations, *Phys. Rev. B* 71, 045411 (2005).
- [16] P.T. Wouda, M. Schmid, B.E. Nieuwenhuys, P. Varga, STM study of the (111) and (100) surfaces of PdAg, *Surf. Sci.* 417 (1998) 292.
- [17] J. Tong, R. Shirai, Y. Kashima, Y. Matsumura, Preparation of a pinhole-free Pd–Ag membrane on a porous metal support for pure hydrogen separation, *J. Membr. Sci.* 260 (2005) 84.
- [18] D.A. Pacheco Tanaka, M.A. Llosa Tanco, S. Niwa, Y. Wakui, F. Mizukami, T.Namba, T.M. Suzuki, Preparation of palladium and silver alloy membrane on a porous-alumina tube via simultaneous electroless plating, *J. Membr. Sci.* 247 (2005) 21.

CAPITULO 6

*Membranas compuestas de Pd-Ag
con deposiciones metálicas cortas*

*Mi padre siempre me decía: encuentra un trabajo que te guste
y no tendrás que trabajar un solo día de tu vida.*

Jim Fox

CAPITULO 6

Membranas compuestas de Pd-Ag con deposiciones metálicas cortas

El objetivo de este capítulo fue la síntesis de membranas compuestas de Pd-Ag mediante deposiciones metálicas secuenciales cortas, disminuyendo el espesor de cada capa de metal, con el propósito de lograr la formación completa de la aleación, en condiciones menos severas de tratamiento térmico.

6.1 Sustrato modificado

Los sustratos se limpiaron con solución alcalina y luego se oxidaron en flujo estanco a 500°C (Pág. 39). Posteriormente estos soportes se modificaron mediante síntesis hidrotérmica in situ de zeolita NaA o con recubrimiento por inmersión de alúminas (α y γ). La síntesis hidrotérmica (SH) se detalló en las Págs. 57-59 y la modificación mediante recubrimiento por inmersión se describió en las Págs. 83-85. Los soportes modificados se caracterizaron mediante DRX, SEM, EDS y XPS. Los resultados obtenidos se presentaron en los capítulos previos.

Medidas de permeación de N₂

Las medidas de permeación de nitrógeno, posterior a la limpieza, calcinación y modificación, como así también el incremento másico de estos soportes se presentan en la Tabla 6.1. Puede notarse que el incremento másico es mayor para los soportes modificados mediante ZNaA.

Tabla 6.1. Medidas de permeación de los sustratos originales y modificados.

PSS modificado	Permeación N ₂ (mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹) ^a / ΔM (%) ^b			Δ permeación (%) ^c
	Original	Oxidación (500°C)	Modificación	
α - γ -Al ₂ O ₃ -Pd/PSS	2,40 x 10 ⁻⁵	2,31 x 10 ⁻⁵ / 0,028	1,93 x 10 ⁻⁵ / 0,056	19
α - γ -Al ₂ O ₃ -Pd/PSS	2,11 x 10 ⁻⁵	2,15 x 10 ⁻⁵ / 0,029	1,68 x 10 ⁻⁵ / 0,050	20
NaA80-SH1-vac/PSS	2,34 x 10 ⁻⁵	no medido	8,37 x 10 ⁻⁶ / 0,117	64
NaA80-SH1-vac/PSS ^{*d}	2,12 x 10 ⁻⁵	2,19 x 10 ⁻⁵ / 0,034	1,53 x 10 ⁻⁵ / 0,081	28

^a T= 25°C, ΔP = 50 kPa.

^b Variación de la masa respecto al sustrato original.

^c Variación de la permeación respecto al sustrato original.

^d Sustrato soldado mediante soldadura láser.

6.2 Membranas compuestas de paladio-plata

Deposición metálica

Las deposiciones metálicas de Pd y Ag se realizaron en forma secuencial alternada (Pd-Ag-Pd-Ag, etc) en busca de obtener un mejor contacto de ambos metales. La temperatura para los deposiciones de Pd y Ag, fueron de 50° y 60° C, respectivamente. La hidracina (0,37 M), se adicionó en su totalidad al inicio de la síntesis. El tiempo de inmersión en los baños fue de 40 minutos. Las soluciones empleadas se resumen en la Tabla 6.2. Se aplicó vacío (0,1 kPa) en las síntesis, una vez que las membranas fueron impermeables al líquido.

Teniendo presente que el paladio es el metal que cataliza la reacción, fue indispensable realizar la siembra de núcleos de Pd, al inicio de la síntesis y luego de cada deposición de plata. Este proceso se llevó a cabo mediante el método convencional, fueron necesarios tres ciclos de activación para obtener una superficie homogéneamente sembrada.

Tabla 6.2. Composiciones de las soluciones de los complejos de Pd y Ag.

Componentes	Solución de Pd	Solución de Ag
PdCl ₂ (g l ⁻¹)	3,6	
AgNO ₃ (g l ⁻¹)		3,44
NH ₄ OH (28 % en peso) (ml l ⁻¹)	650	650
Na ₂ EDTA	67	34
HCl (37 % en peso) (ml l ⁻¹)	5	
N ₂ H ₄ (0,37 M) (ml l ⁻¹)	28,6	11,4
pH	~11	~11

Cuando se empleó zeolita NaA como modificador del sustrato, al comenzar la deposición metálica se realizaron 6 ciclos de activación, puesto que este material no fue previamente activado. Por otro lado, en busca de favorecer el ingreso de Pd al sistema poroso, los primeros dos ciclos de activación se produjeron con la asistencia de vacío.

Los espesores de las películas metálicas, la velocidad de deposición, la cantidad de ciclos de activación, deposiciones metálicas y días de síntesis se resumen en la Tabla 6.3. El espesor se estimó mediante gravimetría, el volumen específico empleado se calculó considerando un contenido de Ag en la película metálica igual al 25 %. Se puede observar que la eficiencia de la deposición es inferior para aquellas membranas, cuyo soporte se modificó con zeolita NaA. Este efecto probablemente se relacione con la síntesis hidrotérmica, esta modificación del sustrato no posibilita la pre-activación de la NaA, por lo tanto, hay menor cantidad de núcleos de Pd disponibles, para iniciar la posterior deposición metálica.

Tabla 6.3. Membranas de Pd-Ag.

Membrana (PdAg/sopORTE)	Espesor Pd-Ag ^a (μm)	$\mu\text{m}_{\text{Pd-Ag}}$ depositados h^{-1}	orden de ejecución			Día N°
			1° Etapa	2° Etapa	3° Etapa	
PdAg-20-550/ α - γ -Al ₂ O ₃ - Pd/PSS	20	1,62	* ^b	*	*	1°
			*	*	*	2°
			*	*	*	3°
PdAg-20-500/ α - γ -Al ₂ O ₃ - Pd/PSS	20	1,66	*	*	*	1°
			*	*	-	2°
			*	-	-	3°
			*	*	*	4°
PdAg-18-550/NaA80- SH1-vac/PSS	18	1,35	* ^c	*	-	1°
			*	*	*	2°
			*	*	*	3°
			*	*	-	4°
PdAg-18-500/NaA80- SH1-vac/PSS*	18	1,32	* ^c	*	-	1°
			*	*	-	2°
			*	*	*	3°
			*	*	*	4°

^a Espesor de la película metálica, determinado mediante gravimetría. Volumen específico de la película de 0,0863 cm³ g⁻¹.

^b Cada etapa (completa de síntesis) consiste en: 3 ciclos de activación, 1 deposición de Pd y 1 deposición de Ag.

^c En este caso se realizaron 6 ciclos de activación.

Tratamientos térmicos

Las membranas se calentaron en flujo de nitrógeno en la alimentación (20 ml min⁻¹) y en el gas de barrido (10 ml min⁻¹) hasta 500° ó 550°C, la temperatura del tratamiento térmico. Esta etapa se realizó en atmósfera de H₂ (20 ml min⁻¹), sólo en la alimentación, aplicando un ΔP igual a 10 kPa durante todos los días del tratamiento térmico. Las membranas tratadas a 500°C se mantuvieron a esta temperatura por más de 4 días (PdAg-20-500/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS, PdAg-18-500/NaA80-SH1-vac/PSS*), cuando la temperatura adoptada fue igual a 550°C, se mantuvo durante 24 h (PdAg-20-550/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS, PdAg-18-550/NaA80-SH1-vac/PSS) (Figura 6.1).

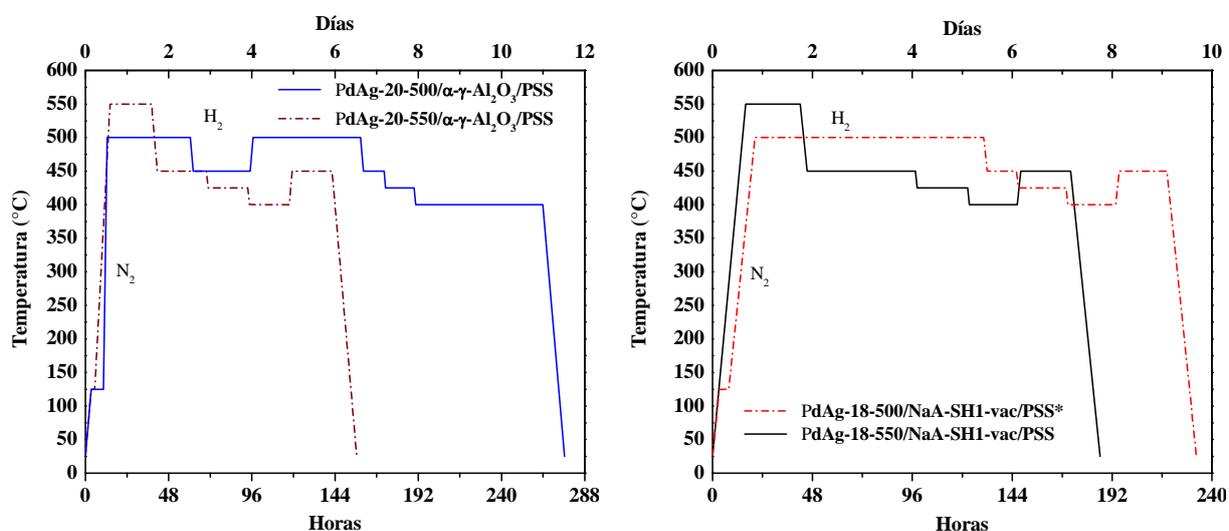


Figura 6.1. Ciclos térmicos de las membranas Pd-Ag.

Posteriormente, las membranas se sometieron a medidas de permeación en hidrógeno y nitrógeno a temperaturas entre 400° y 450°C, y la diferencia de presión aplicada a ambos lados de la membrana se varió entre 10 y 100 kPa. El permeado siempre se mantuvo a presión atmosférica. Los ciclos térmicos de las membranas se muestran en la Figura 6.1.

Caracterización

Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 6.2 se muestran los difractogramas correspondientes a las membranas de Pd-Ag antes del tratamiento térmico, donde se observan los picos correspondientes a los metales puros, Pd y Ag (Anexo I). Luego de los tratamientos a 500° y 550°C, puede observarse la formación completa de la aleación de Pd-Ag, apareciendo sólo los picos de reflexión de la aleación y desapareciendo completamente los picos de los metales puros. Esto demuestra, que las deposiciones cortas cuyo espesor no supera 0,90 a 1,10 μm , permitió la formación de la aleación en su totalidad, incluso a

500°C. Si bien es importante recordar que la información aportada por DRX es representativa de unos 2 a 2,2 μm de profundidad [1].

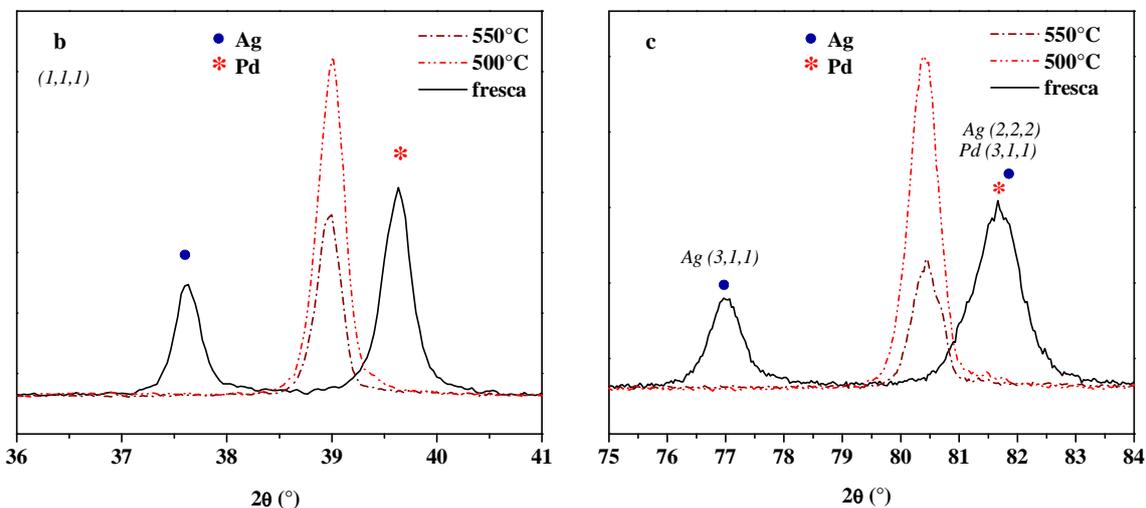
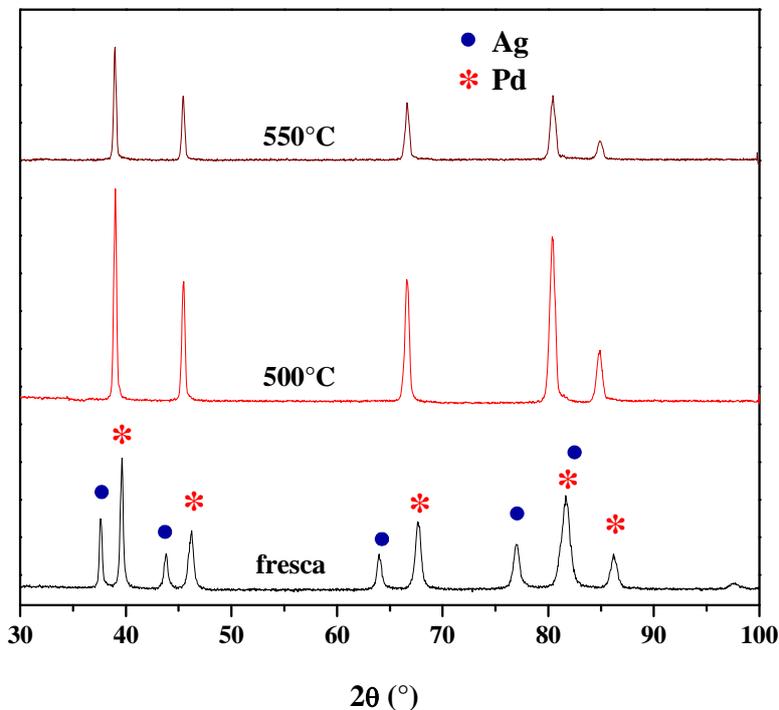


Figura 6.2. Difractogramas de las membranas modificadas con Al_2O_3 antes y después de los tratamientos a 500° y 550°C a diferentes ángulos de barrido (a, b, y c).

A partir de los difractogramas posteriores al tratamiento térmico fue posible determinar el parámetro de red de cada membrana y con éstos estimar el porcentaje de Ag, en áreas cercanas a la superficie externa en profundidades de $\sim 2 \mu\text{m}$ [1]. Para

realizar estos cálculos se consideró una relación lineal entre los parámetros de red y el porcentaje metálico.

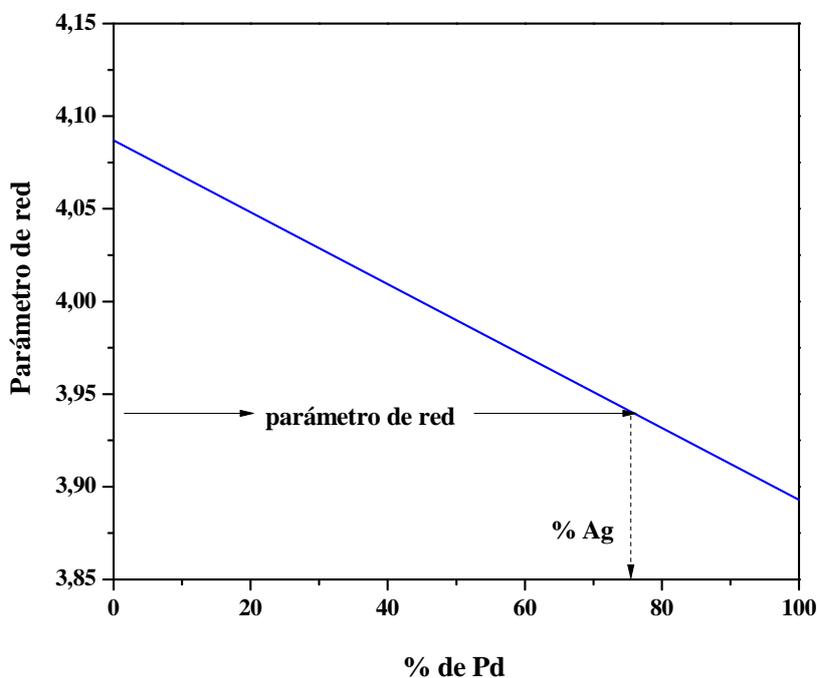


Figura 6.3. Parámetros de red en función del porcentaje de Pd.

La recta empleada (Figura 6.3) se construyó en base a los valores promedio obtenidos de los metales puros de varias membranas sintetizadas en este trabajo de tesis. El porcentaje estimado para cada membrana, empleando la función de la recta construida se resume en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4. Resumen de los porcentajes de Pd y Ag calculados a partir de los parámetros de red.

Membrana	parámetro de red (Å)	% Pd	% Ag
PdAg-20-550/ α - γ -Al ₂ O ₃ -Pd/PSS	3,93202	79,9 %	20,1 %
PdAg-20-500/ α - γ -Al ₂ O ₃ -Pd/PSS	3,94027	75,6 %	24,4 %
PdAg-18-550/NaA80-SH1-vac/PSS	3,94448	73,5 %	26,5 %
PdAg-18-500/NaA80-SH1-vac/PSS*	3,93529	78,2 %	21,8 %

Estos porcentajes varían entre 20,1 y 26,6 % para la plata, siendo muy cercanos al deseado de 23 %.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En esta sección se muestran las imágenes obtenidas mediante SEM de las membranas, cuyo soporte se modificó con alúmina y zeolita NaA, tratadas térmicamente a 550°C (24 h).

En las imágenes de la vista frontal (Figura 6.4) de ambas membranas se observan los depósitos característicos de Pd-Ag de forma redondeada, con un alto intercrecimiento y con límites bien marcados. En las micrografías de mayor magnificación (Figura 6.4.c) se visualizan defectos en las superficies de ambas membranas, con un tamaño de $\sim 1\mu\text{m}$.

En el corte transversal (Figura 6.5) se observan nuevamente defectos considerables especialmente en las zonas más próximas a la superficie externa de la membrana.

Los espesores observados en estas micrografías están entre 20 y 30 μm , el límite superior se encuentra en áreas donde la película ingresa a las aperturas de los poros más externos del sustrato.

Si se comparan estas micrografías con las correspondientes a las películas de Pd puro (Pág. 71 y Pág. 92), puede concluirse, que los defectos que aparecen en las películas de Pd-Ag, son originados por las deposiciones de la plata. Este comportamiento se debe al crecimiento sin uniformidad y dendrítico [2-4] tan particular, de las deposiciones de este metal que difieren del paladio. Por otro lado, al comparar con las membranas de Pd-Ag cuyas inmersiones fueron de 90 minutos (Págs. 114-115), y en las cuales la Ag se depositaba luego de al menos dos deposiciones de Pd (aproximadamente 4,5 - 5,5 μm), se observa que el empleo de mayor número de deposiciones de Ag intercaladas con Pd profundizó el efecto negativo del crecimiento dendrítico de la plata metálica, obteniéndose una película menos compacta.

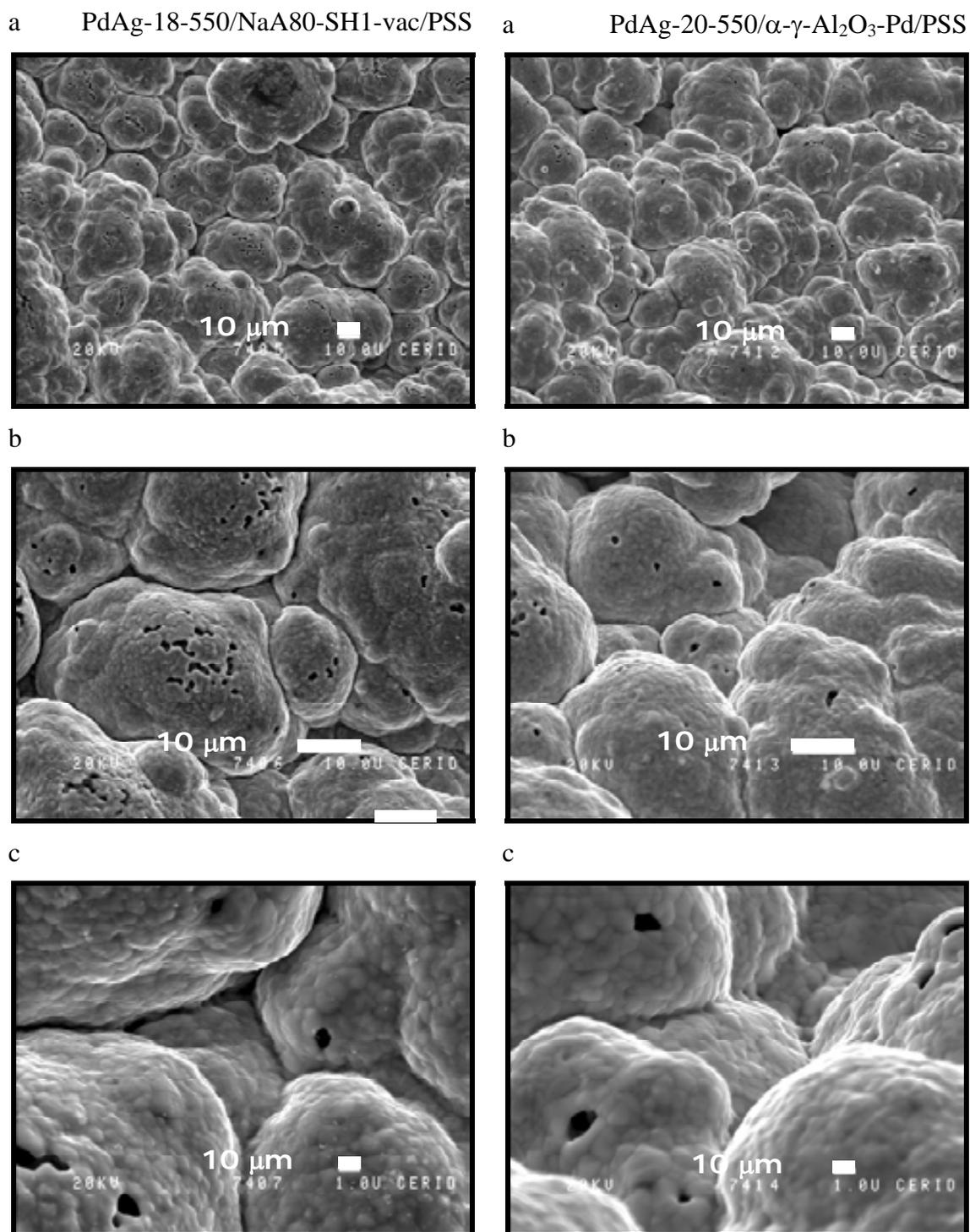


Figura 6.4. Micrografías SEM de vista frontal con diferentes magnificaciones de ambas membranas.

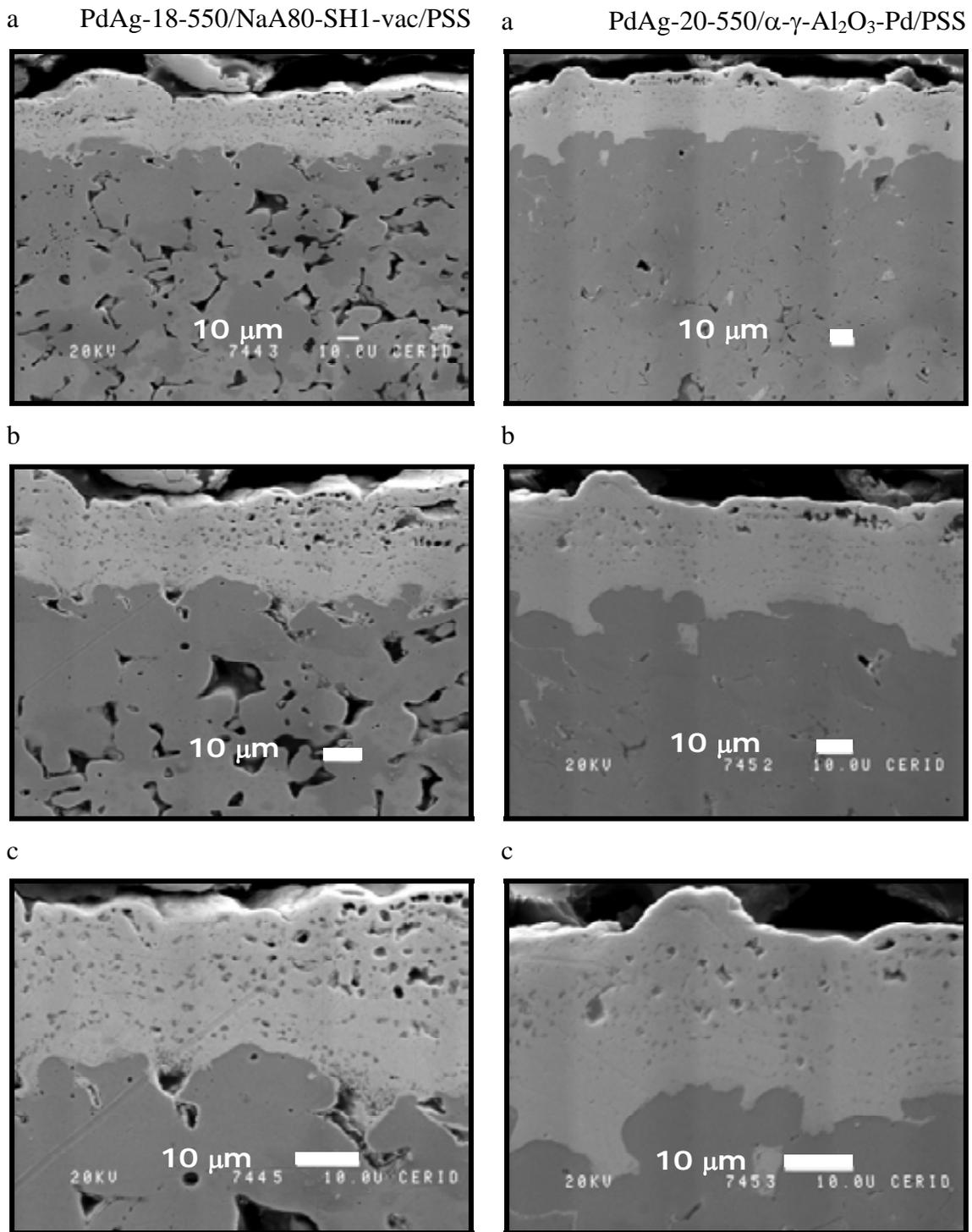


Figura 6.5. Micrografías SEM de vista transversal con diferentes magnificaciones de ambas membranas.

Espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDS)

Para obtener mayor información de la aleación Pd-Ag, se realizaron análisis elementales en una línea perpendicular a la película metálica, para determinar si la composición elemental de la película se mantuvo uniforme en toda la profundidad de la misma. En la Figura 6.6 se muestran los resultados obtenidos.

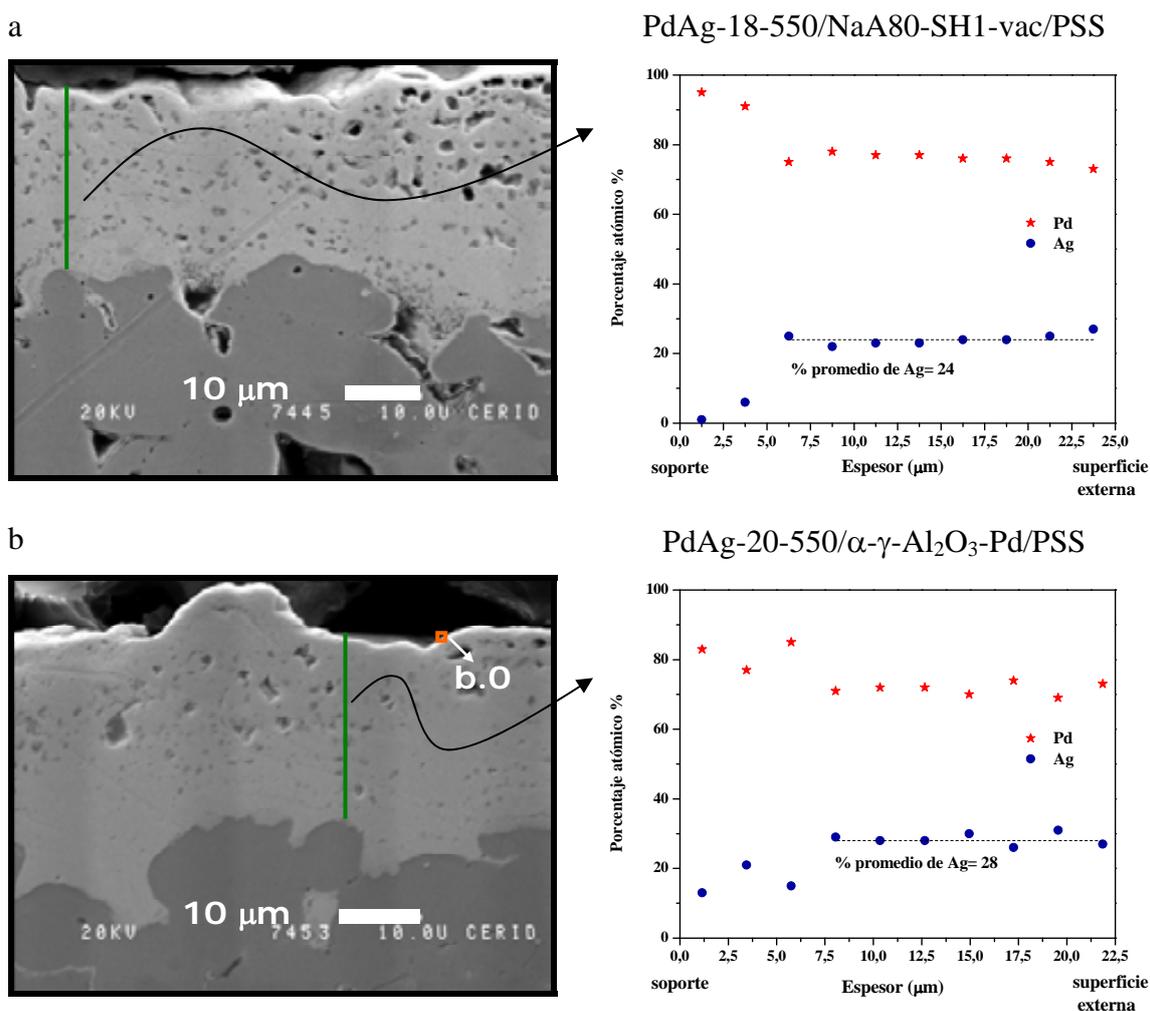


Figura 6.6. Resultados EDS de las membranas PdAg-18-550/NaA80-SH1-vac/PSS (a) y PdAg-20-550/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS (b).

Ambas membranas muestran una composición elemental homogénea hasta una profundidad de 15-20 μ m, desde la superficie externa. En las cercanías del sustrato poroso (5 μ m) se observa una disminución de la plata. Sin considerar esta zona puede observarse que la concentración promedio de Ag fue de 24 % para la membrana

PdAg-18-550/NaA80-SH1-vac/PSS y 28 % para la membrana modificada con alúmina (PdAg-20-550/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS). Estos valores son muy próximos al deseado de 23 %. Puede concluirse entonces que la secuencia de síntesis propuesta (Tabla 6.3) permitió lograr una película homogénea y controlar la concentración de los metales.

El % de plata encontrado, en los primeros 3 μ m desde la superficie externa, para la membrana PdAg-18-550/NaA80-SH1-vac/PSS, es ~ igual a 26 % según EDS, valor similar al obtenido mediante DRX (26,5 % - Tabla 6.4). Para la membrana PdAg-20-550/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS estos valores fueron 20,1 y 29 %, respectivamente.

Cabe destacar que mediante EDS y DRX se pudieron estimar los porcentajes de Pd y Ag, obteniéndose valores cualitativamente aceptables. Los valores obtenidos a partir de estas técnicas pueden presentar diferencias no sólo por el método empleado para cuantificar, sino también porque las zonas analizadas no son las mismas. Además podrían existir ciertas variaciones de la composición a nivel superficial en diferentes puntos de la membrana.

Notar que, los resultados obtenidos mediante EDS inducen que la aleación se formó en prácticamente todo el espesor de la película metálica (15-20 μ m), y no sólo en los primeros 2-3 μ m según datos de DRX (Figura 6.2).

Para completar el análisis elemental de la membrana, se muestran los resultados obtenidos en ciertos poros del sustrato, (Figura 6.7) del soporte en la membrana PdAg-18-550/NaA80-SH1-vac/PSS, que se modificó mediante una sola síntesis hidrotérmica.

De la Tabla 6.5 se observa que la relación promedio de Si/Al es igual a 0,8 siendo próxima a la relación teórica (1) correspondiente a la zeolita NaA. También puede observarse nuevamente que el paladio logra ingresar al sistema de poros, llegando incluso a profundidades de ~ 30 μ m. Debe recordarse que los primeros dos ciclos de activación de esta membrana se efectuaron con la asistencia de vacío, con el objetivo de favorecer la posterior adherencia de la película metálica al sustrato.

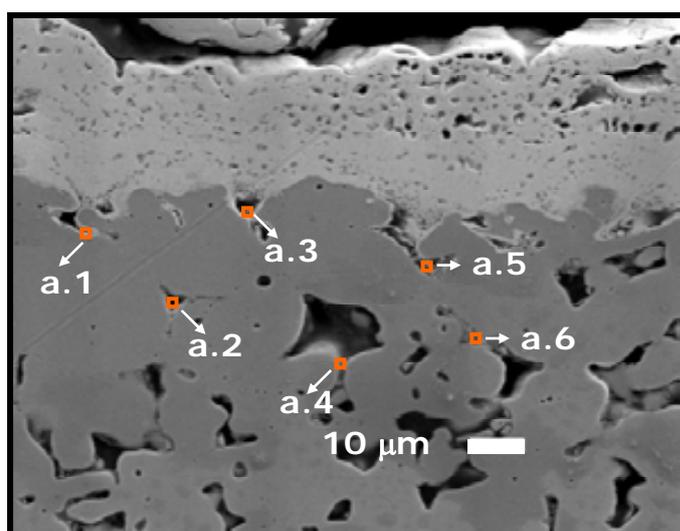


Tabla 6.5. Concentraciones % medidas mediante EDS.

Punto	Pd	Ag	Al	Si	Fe ^a
a.1	70		5	6	15
a.2	5		11	10	50
a.3	65		10	11	10
a.4			13	4	56
a.5	30	3	6	5	38
a.6	5	3	6	3	57

^a El % restante corresponde a Cr, Ni y Mo.

Figura 6.7. Análisis EDS del sustrato modificado mediante síntesis hidrotérmica.

Estos resultados completan los mostrados en Pág. 61-62, de otros sustratos modificados mediante síntesis hidrotérmica.

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Se analizó la segregación superficial del paladio y la plata, en la membrana PdAg-20-550/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS. Primeramente esta membrana se redujo en H₂ durante 10 minutos a 400°C en la cámara de pretratamiento del espectrómetro. Todos los análisis se realizaron empleando una fuente monocromática Al K α para evitar la interferencia de los picos satélites K $\alpha_{3,4}$.

Los espectros del Pd y Ag 3d de la membrana PdAg-20-550/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS se muestran en la Figura 6.8. Los picos presentaron una muy buena resolución y las señales del Pd y la Ag 3d_{5/2} se observaron en $335 \pm 0,1$ eV y $367,6 \pm 0,1$ eV, respectivamente. A modo comparativo se resume en la Tabla 6.6 datos reportados de concentración y posición de los picos de las membranas presentadas en los capítulos previos, puede decirse que la energía de enlace de Pd 3d_{5/2} y Ag 3d_{5/2} es similar a la obtenida previamente.

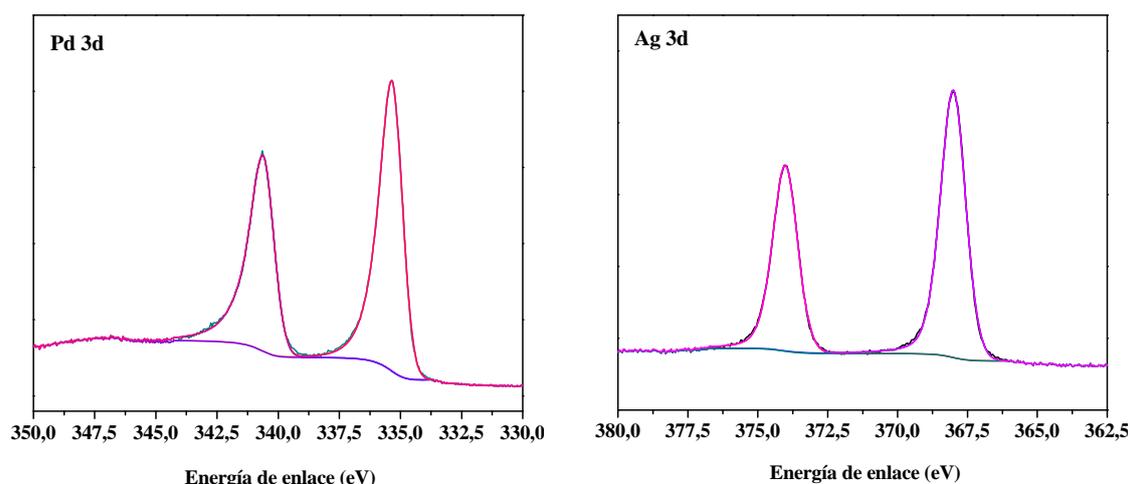


Figura 6.8. XP espectros de Pd y Ag 3d de la membrana PdAg-20-550/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS.

Observando la concentración de la Ag en la superficie, puede notarse que es considerablemente superior a la obtenida por EDS (Tabla 6.6), mostrando una segregación importante de este metal a nivel superficial. En la membrana estudiada, cuyo tratamiento térmico se realizó a 550°C durante 24 h, la concentración de Ag es igual a 47,4%. Este valor es intermedio considerando aquéllos obtenidos para temperaturas de tratamiento térmico iguales a 500 °C (49,4 %) y 600 °C (38,6 %). Este comportamiento, concuerda con el análisis previo mostrado en el Capítulo 5, a partir de la expresión de Langmuir MacLean.

Tabla 6.6. Energías de enlace y concentraciones relativas de Pd y Ag.

Membrana	Temp. de tratamiento térmico (°C)	Ag 3d _{5/2}	Pd 3d _{5/2}	Pd % XPS	Ag % XPS	Ag % EDS ^a
PdAg-26/ α - γ -Al ₂ O ₃ -Pd/PSS	500	367,7	335	50,6	49,4	32
PdAg-20-550/ α - γ -Al ₂ O ₃ -Pd/PSS	550	367,6	335	52,8	47,4	28
PdAg-20/ α - γ -Al ₂ O ₃ -Pd/PSS*	550	367,6	335,1	57,2	42,9	23
PdAg-20/ α - γ -Al ₂ O ₃ -Pd/PSS*	600	367,6	335,1	61,6	38,6	32
Pd/ γ -Al ₂ O ₃ -Pd/PSS			335,1	100		
Ag pura ^b		368,3				
Pd puro ^c			335,4	100		

^a Valor medido en el punto “x.0” (x = a, b ó c) de imágenes SEM (Figura 6.7 y Figura 5.8 .a, b y c).

^b Medido en nuestro instrumento.

^c Referencia [5].

Medidas de permeación

Las membranas se evaluaron en hidrógeno y nitrógeno puros a temperaturas entre 400° y 450°C, variando la diferencia de presión aplicada desde 10 hasta 100 kPa, manteniendo el lado permeado a presión atmosférica. La Figura 6.9 muestra un incremento lineal del flujo de H₂ con $\Delta P^{0.5}$ en todas las membranas y a todas las temperaturas estudiadas. Este comportamiento sugiere que el mecanismo de difusión de hidrógeno en la membrana cumple la ley de Sievert.

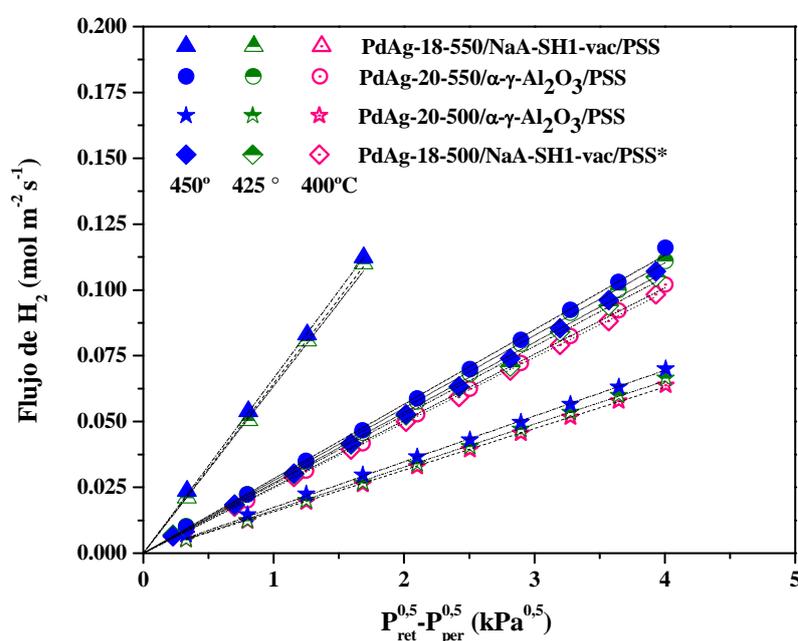


Figura 6.9. Flujo de H₂ vs. $\Delta P^{0.5}$.

La selectividad ideal de las cuatro membranas que se presentan en este capítulo, se muestra en la Figura 6.10. En las membranas sintetizadas se observa una leve disminución de la selectividad con el incremento de la diferencia de presión aplicada.

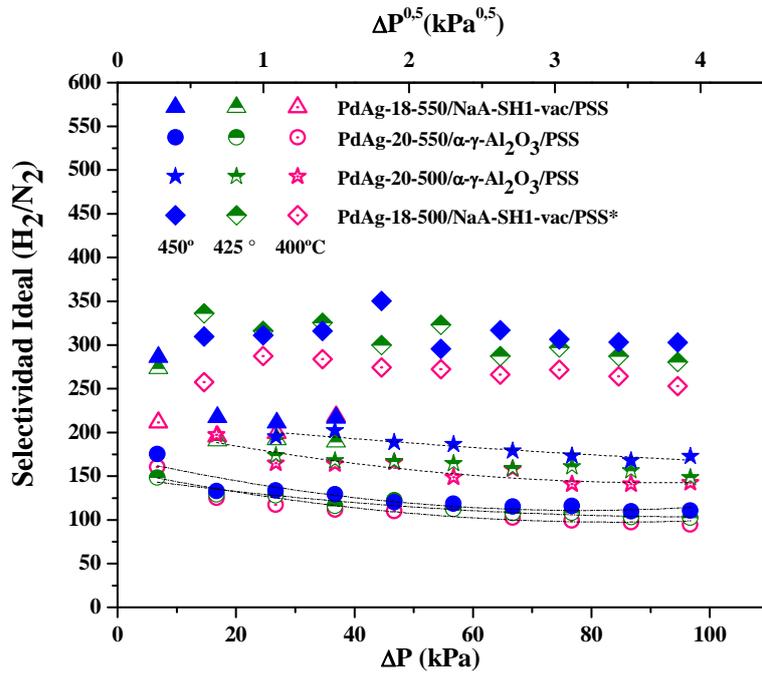


Figura 6.10: Selectividad Ideal (H_2/N_2).

Por otro lado, el incremento de temperatura aumenta la selectividad ideal. Esto se debe a que la difusión del hidrógeno atómico en la película metálica se incrementa con la temperatura, mientras que el flujo de nitrógeno decrece. En el siguiente capítulo, se abordará en profundidad el mecanismo de transporte de hidrógeno.

6.3 Análisis comparativo con membranas reportadas en la literatura

En esta sección se busca realizar un análisis comparativo con las membranas reportadas, en la Tabla 6.7 se muestran datos de flujo de hidrógeno y selectividades ideales, junto con otros parámetros. Bhandari et al. [4] prepararon membranas de Pd-Ag empleando como sustrato PSS (Incomel, Mott Corporation) modificado con γ -alúmina mediante sol gel, seguido de una calcinación a 550°C. El paladio y la plata se depositaron mediante electroless plating en forma secuencial. Los autores estudiaron el efecto de las condiciones de deposición en la morfología de los depósitos, con el objetivo de disminuir el crecimiento dendrítico característico de la Ag. En este trabajo no se reportaron datos de estabilidad térmica.

Tabla 6.7. Flujo de hidrógeno y selectividades ideales de membranas de Pd-Ag.

Membrana	Temp. de tratamiento térmico (°C)	Soporte ^a	Mod. PSS	Pd-Ag (μm)	T (°C)	ΔP (kPa)	Flujo H_2 ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$)	S. Ideal H_2/N_2
PdAg-20-550/ α - γ - Al_2O_3 -Pd/PSS	550	316 L (0,2)	α - γ - Al_2O_3	20	450	100	0,116	111
PdAg-20-500/ α - γ - Al_2O_3 -Pd/PSS	500	316 L (0,2)	α - γ - Al_2O_3	20	450	100	0,07	173
PdAg-18- 550/NaA80-SH1- vac/PSS	550	316 L (0,2)	NaA	18	450	40	0,112	216
PdAg-18- 500/NaA80-SH1- vac/PSS*	500	316 L (0,2)	NaA	18	450	100	0,107	303
Bhandari et al. [4]	550	A. Inox. (0,1)	γ - Al_2O_3	10	400	100	0,293	380
Zeng et al. [6]	550	α - Al_2O_3 γ - Al_2O_3 ^b	ZrO_2	2	550	100	0,43	\approx 4700

^a Grado de los soportes (en μm) se muestran entre paréntesis.

^b Tamaño promedio de poro= 5 y 0,5 μm , respectivamente.

Zeng et al. [6] sintetizaron membranas de Pd-Ag sobre un sustrato de alúmina asimétrica modificado con ZrO_2 , depositando el paladio y la plata en forma secuencial empleando soluciones comerciales. Los autores estudiaron como afecta la temperatura el transporte de hidrógeno en la película metálica. Observaron una importante desviación a la ley de Sievert a temperaturas por debajo de 200°C, y encontraron que

este comportamiento se relaciona a la presencia de la fase β del hidruro. La membrana exhibió una buena estabilidad durante 20 ciclos térmicos entre 200° y 400°C.

Las membranas sintetizadas, que se mostraron en este capítulo, presentaron selectividades ideales bajas entre 100 y 300, debido a las imperfecciones de las películas de Pd-Ag, causadas por el crecimiento dendrítico de la plata. Bhandari et al. [4] que emplearon como sustrato un acero inoxidable menos rugoso (grado = 0,1 μm) reportaron una selectividad ideal (H_2/N_2) muy similar igual a 380 a 100 kPa y 400°C. La membrana reportada por Zeng [6], presenta selectividades ideales (≈ 4700) superiores a las nuestras. Sin embargo, cabe destacar que emplearon un sustrato (soporte de alúmina asimétrica) y un modificador (óxido de zirconio) diferentes.

Las membranas tratadas a 500°C cuyos sustratos se modificaron con síntesis hidrotérmica de zeolita NaA presentaron flujos de H_2 superiores a los obtenidos con sustratos modificados mediante recubrimiento por inmersión (Tabla 6.7).

6.4 Conclusiones

La secuencia de la deposición metálica adoptada que involucró una deposición de Pd seguida de una deposición de Ag permitió lograr porcentajes de plata cercanos al valor deseado de 23 %.

Se observó mediante DRX y EDS, la completa formación de la aleación de Pd-Ag a 500° y a 550°C, esto fue debido al menor distanciamiento inicial entre la plata y el paladio ($< 1,1 \mu\text{m}$). Sólo se observaron picos de reflexión correspondientes a la aleación, y la concentración de EDS realizada en profundidad en la película metálica fue homogénea.

Las selectividades ideales (H_2/N_2) se mantuvieron entre 100 y 350, en todo el rango de diferencia de presión aplicada, estos valores fueron inferiores a los obtenidos en las membranas Pd-Ag con deposiciones prolongadas, debido a los mayores defectos presentes en las primeras, que pudieron observarse mediante SEM. El crecimiento dendrítico de la plata, originó los defectos observados.

Los resultados de EDS y DRX mostraron concordancia, sugiriendo que los parámetros de red obtenidos son correctos.

6.5 Bibliografía

- [1] M.E. Ayturk, E.E. Engwall, Y.H. Ma, Microstructure analysis of the intermetallic diffusion-induced alloy phases in composite Pd/Ag/porous stainless steel membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 4295.
- [2] J.N. Keuler, L. Lorenzen, R.D. Sanderson, V. Prozesky, W.J. Przybylowicz, Characterization of electroless plated palladium-silver alloy membranes, *Thin Solid Films* 347 (1999) 91.
- [3] Y.H. Ma, B.C. Akis, M.E. Ayturk, F. Guazzone, E.E. Engwall, I.P. Mardilovich, Characterization of intermetallic diffusion barrier and alloy formation for Pd/Cu and Pd/Ag porous stainless steel composite membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 2936.
- [4] R. Bhandari, Y.H. Ma, Pd–Ag membrane synthesis: The electroless and electroplating conditions and their effect on the deposits morphology, *J. Membr. Sci.* 334 (2009) 50.
- [5] M. Brun, A. Berthet, J.C. Bertolini, XPS, AES and Auger parameter of Pd and PdO, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 104 (1999) 55.
- [6] G. Zeng, A. Goldbach, H. Xu, Impact of support mass flow resistance on low-temperature H₂ permeation characteristics of a Pd₉₅Ag₅/Al₂O₃ composite membrane, *J. Membr. Sci.* 326 (2009) 681.

CAPITULO 7

*Mecanismo de transporte de hidrógeno
en membranas compuestas de Pd y Pd-Ag*

*El que puede cambiar sus pensamientos
puede cambiar su destino.
Stephen Crane*

CAPITULO 7

Mecanismo de transporte de hidrógeno en membranas compuestas de Pd y Pd-Ag

7.1 Introducción

El hidrógeno al difundir en las membranas compuestas de paladio y sus aleaciones se encuentra con diversas resistencias en su camino. En la película metálica, el flujo total de hidrógeno estará compuesto por dos contribuciones, una debido al mecanismo difusión solución del hidrógeno en la película metálica gobernada por la ley de Sievert, y una segunda, que existirá sólo si la membrana presenta imperfecciones. El tamaño de los defectos, determinará la coexistencia o no de la difusión Knudsen (mesoporos) y viscosa (macroporos). Luego, el hidrógeno atraviesa el soporte y debe vencer otra resistencia, donde los mecanismos Knudsen y viscoso estarán nuevamente presentes.

El objetivo de este capítulo, será determinar las diferentes contribuciones en el flujo total de hidrógeno partiendo de los datos experimentales obtenidos de las membranas más representativas de este estudio.

7.2 Flujos de H_2 y N_2 en membranas compuestas

En la literatura se han propuestos diferentes modelos para el transporte de hidrógeno y nitrógeno en membranas compuestas de Pd y Pd-Ag. A continuación se hará una descripción de los modelos propuestos para ambos gases.

Estas membranas compuestas consisten de una película de Pd (Pd-Ag) y un sustrato poroso en serie, donde cada capa presenta una resistencia al flujo de hidrógeno. Uno de los modelos propuestos más aceptados, se basa en considerar una resistencia total (R_{total}) de la membrana compuesta [1,2] por la suma de las resistencias de la película metálica ($R_{película}$), de la capa modificada del sustrato ($R_{sust\ mod}$) y del soporte

poroso (R_{sustrato}). No obstante, el hidrógeno al permear en la película de Pd y/o Pd-Ag puede hacerlo a través de los defectos (R_{defectos}) y de la capa densa metálica ($R_{\text{pel. met. densa}}$). Una representación esquemática del flujo en las membranas compuestas se muestra en la Figura 7.1.

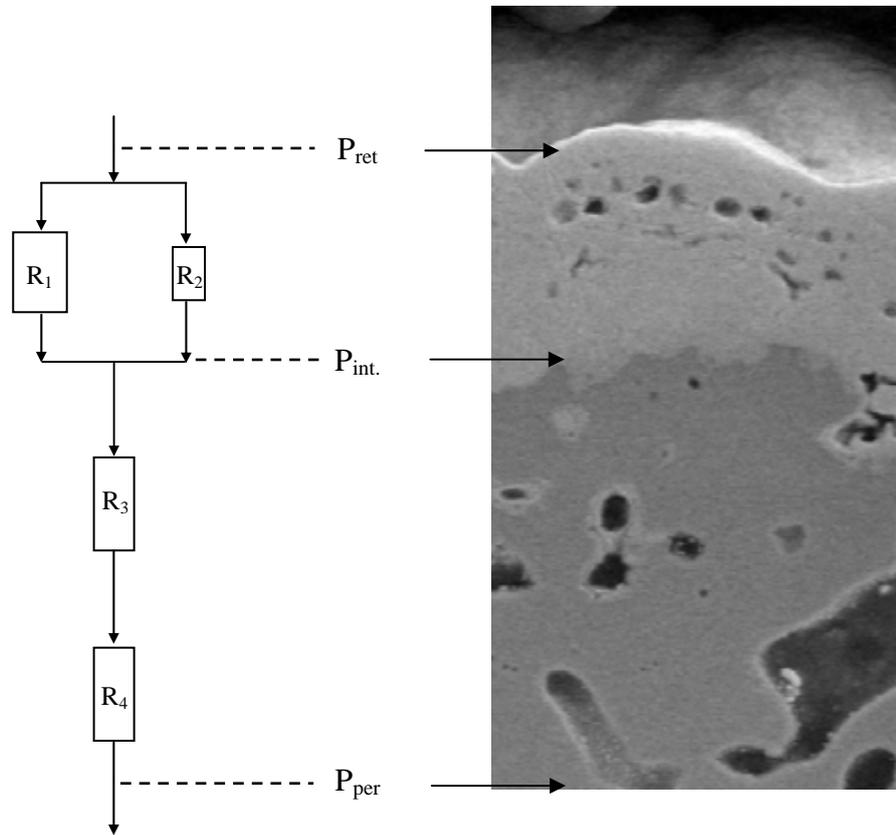


Figura 7.1. Representación esquemática del flujo de H_2 en membranas compuestas de Pd y PdAg.

Referencias. Resistencias al transporte de la película densa metálica (R_1), de los defectos en la película metálica (R_2), de la capa modificada (R_3), del sustrato poroso (R_4).

El flujo de H_2 es inversamente proporcional a las resistencias a la transferencia de materia involucradas (Figura 7.1), como puede observarse en la Ecuación (7.1).

$$J_{H_2} \propto \frac{1}{\left[\frac{1}{\left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right]} + R_3 + R_4 \right]} \tag{7.1}$$

En el caso de otros gases (N_2 , He, etc), que sólo pemean a través de las imperfecciones de la película metálica y de los poros del sustrato, el flujo es inversamente proporcional a las resistencias R_2 , R_3 y R_4 , Ecuación (7.2).

$$J_{N_2} \propto \frac{1}{[R_2 + R_3 + R_4]} \quad (7.2)$$

Por ende el factor de separación hidrógeno-nitrógeno, partiendo de las ecuaciones previas, toma la forma siguiente:

$$\alpha = \frac{[R_2 + R_3 + R_4]}{[1/[1/R_1 + 1/R_2] + R_3 + R_4]} \quad (7.3)$$

Si R_3 y R_4 se fijan o bien son despreciables frente a R_1 y R_2 , puede obtenerse una aproximación del flujo de hidrógeno y del factor de separación, como se expresa en las siguientes expresiones.

$$J_{H_2} \propto \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (7.4)$$

$$\alpha \propto 1 + \frac{R_2}{R_1} \quad (7.5)$$

Puede concluirse a partir del análisis de ambas ecuaciones que para sintetizar membranas con elevados flujos y elevadas selectividades ideales se debe disminuir R_1 y/o incrementar R_2 . La resistencia de la película metálica (R_1) depende del espesor de la película (si la reacción superficial no es la etapa limitante) [3], de la composición y de la microestructura. La resistencia de los defectos (R_2) puede incrementarse mediante la reducción del número y del tamaño de las imperfecciones.

Ahora bien, el flujo gaseoso en un sustrato poroso, puede cuantificarse de modo satisfactorio, mediante la expresión generalmente aceptada usando el modelo de dusty gas (DGM) planteado por E.A. Mason y A.P. Malinauskas [4,5]. Este modelo tiene en cuenta las contribuciones de la difusión Knudsen, como así también del flujo viscoso en la permeación. La expresión a la cual se arriba para un determinado gas, es la siguiente:

$$J_i^{sp}(T) = [\alpha_i^{sp}(T) + \beta_i^{sp}(T) \cdot \hat{P}] \Delta P \tag{7.6}$$

$$\Delta P = (P_a - P_b) \tag{7.7}$$

$$\hat{P} = \frac{P_a + P_b}{2} \tag{7.8}$$

$\alpha_i^{sp}(T)$ = coeficiente Knudsen del componente i en un sistema poroso (sp) [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$].

$\beta_i^{sp}(T)$ = coeficiente viscoso del componente i en un sistema poroso (sp) [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-2}$].

ΔP = diferencia de presión aplicada [Pa].

P_a = presión aguas arriba [Pa].

P_b = presión aguas abajo [Pa].

\hat{P} = presión media [Pa].

Un esquema representativo de dicho flujo en un medio poroso se muestra a continuación en la Figura 7.2 y su representación gráfica en la Figura 7.3.

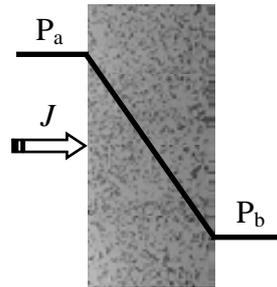


Figura 7.2. Esquema de difusión gaseosa en un medio poroso.

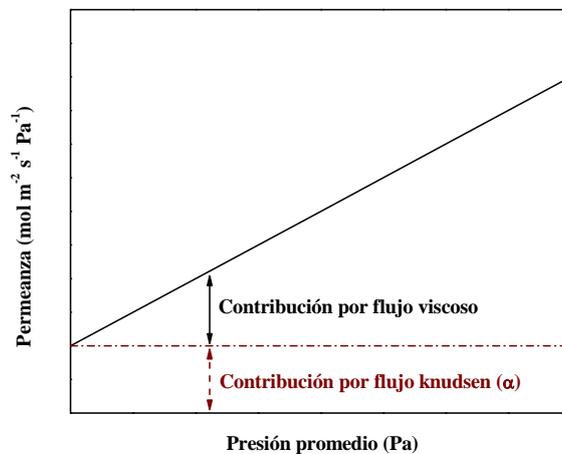


Figura 7.3. Permeancia en un medio poroso (sp).

Donde puede notarse que el coeficiente Knudsen α , es constante con la presión media, mientras que la contribución viscosa varía linealmente con la presión media (\hat{P}), siendo el coeficiente viscoso β el factor de proporcionalidad.

Por otro lado, para la permeación de hidrógeno en la película metálica densa puede aplicarse la ley de Sievert, considerando despreciable el espesor de la película frente al diámetro externo del soporte y así las expresiones de transferencia de materia pueden escribirse en geometría plana, arribando a la Ecuación (7.9).

$$J_{H_2}^{Sievert}(T) = \frac{Q(T)}{L} \Delta P^{0.5} \quad (7.9)$$

7.3 Determinación de las contribuciones viscosa, Knudsen, y Sievert

Para determinar las distintas contribuciones que conforman el flujo total de H₂, se empleará como herramienta de cálculo el flujo de N₂ tanto en el sustrato modificado como en la película metálica. No obstante, antes del desarrollo de las expresiones empleadas, es necesario destacar cuales son los datos de permeación determinados experimentalmente y los parámetros fijados para llevar a cabo dichas mediciones.

Datos experimentales

- _ Flujo de N₂ en el sustrato modificado a temperatura ambiente (T_0) en función de la diferencia de presión aplicada.
- _ Flujo de N₂ en los defectos de la película metálica a una dada temperatura de trabajo (T) en función del ΔP .
- _ Flujo de H₂ total en la película metálica a una dada temperatura de trabajo (T) en función del ΔP .

Debe tenerse presente que el lado permeado se mantuvo siempre a presión atmosférica.

Método de cálculo

Para plantear el cálculo deben tenerse presente las ecuaciones presentadas en la sección anterior, y el sistema en serie propuesto (Figura 7.1). A partir de esto, puede deducirse la expresión de los flujos de hidrógeno y nitrógeno que se muestran a continuación.

$$J_{H_2}^{total}(T) = J_{H_2}^{Sievvert}(T) + J_{H_2}^{def}(T) \quad (7.10)$$

$$J_{H_2}^{total}(T) = \frac{Q_o}{L} \exp\left[-\frac{E_p}{RT}\right] \left(P_{H_2,ret}^{0,5} - P_{H_2,int}^{0,5} \right) + \left[\alpha_{H_2}^{def}(T) + \beta_{H_2}^{def}(T) \hat{P}_{H_2}^{pel} \right] (P_{H_2,ret} - P_{H_2,int}) \quad (7.11)$$

$$J_{N_2}^{def}(T) = \left[\alpha_{N_2}^{def}(T) + \beta_{N_2}^{def}(T) \hat{P}_{N_2}^{pel} \right] (P_{N_2,ret} - P_{N_2,int}) \quad (7.12)$$

$$\hat{P}_{H_2}^{pel} = \frac{P_{H_2,ret} + P_{H_2,int}}{2} \quad (7.13)$$

$$\hat{P}_{N_2}^{pel} = \frac{P_{N_2,ret} + P_{N_2,int}}{2} \quad (7.14)$$

En el sustrato modificado, las expresiones resultantes son similares y se muestran en las Ecuaciones (7.15) y (7.16).

$$J_{H_2}^{SS\ mod}(T) = \left[\alpha_{H_2}^{SS\ mod}(T) + \beta_{H_2}^{SS\ mod}(T) \hat{P}_{H_2}^{SS\ mod} \right] (P_{H_2,int} - P_{H_2,per}) \quad (7.15)$$

$$J_{N_2}^{SS\ mod}(T) = \left[\alpha_{N_2}^{SS\ mod}(T) + \beta_{N_2}^{SS\ mod}(T) \hat{P}_{N_2}^{SS\ mod} \right] (P_{N_2,int} - P_{N_2,per}) \quad (7.16)$$

$$\hat{P}_{H_2}^{SS\ mod} = \frac{P_{H_2,int} + P_{H_2,per}}{2} \quad (7.17)$$

$$\hat{P}_{N_2}^{SS\ mod} = \frac{P_{N_2,int} + P_{N_2,per}}{2} \quad (7.18)$$

Si se normaliza el flujo de nitrógeno (permeanza) Ecuación (7.19) a temperatura ambiente en el sustrato modificado, y se linealiza en función de la presión media (\hat{P}) se obtienen los coeficientes α y β .

$$K_{N_2}^{SS\ mod}(T) = \alpha_{N_2}^{SS\ mod}(T) + \beta_{N_2}^{SS\ mod}(T) \hat{P}_{N_2}^{SS\ mod} \quad (7.19)$$

$$K_{N_2}^{SS\ mod}(T) = \frac{J_{N_2}^{SS\ mod}}{(P_{N_2,int} - P_{N_2,per})} \quad (7.20)$$

El parámetro α , como se mostró anteriormente, es la ordenada de la recta (Figura 7.3), y se conoce como coeficiente Knudsen. Su expresión [6] se muestra en la Ecuación (7.21).

$$\alpha_i^{sp}(T) = \frac{2}{6} \sqrt{\frac{8}{\pi}} \frac{\varepsilon \mu_k d_p}{L_{subs} \sqrt{RTM_i}} \quad (7.21)$$

$$\mu_K = \frac{1}{(\tau \cdot \theta_k)} \cong \frac{1}{\tau} \quad (7.22)$$

ε = porosidad del medio [adimensional].

μ_K = factor geométrico para la difusión Knudsen [adimensional].

θ_K = factor de reflexión [adimensional], función de la rugosidad de las paredes del poro.

τ = tortuosidad [adimensional].

L_{subs} = espesor del sustrato [m].

La pendiente de la Ecuación (7.19), proporciona el coeficiente del flujo viscoso o laminar. Este coeficiente se define mediante la Ecuación (7.23) [6].

$$\beta_i^{sp}(T) = \frac{1}{32} \cdot \frac{\varepsilon \mu_v d_p^2}{L_{subs} \eta_i(T) RT} \quad (7.23)$$

$$\mu_v = \frac{1}{\tau} \quad (7.24)$$

μ_v = factor geométrico para la difusión viscosa [adimensional].

$\eta_i(T)$ = viscosidad cinemática del componente i [$m^2 s^{-1}$].

Conociendo α y β del sustrato modificado para el nitrógeno, pueden estimarse los correspondientes coeficientes para dicho gas a otra temperatura y para el hidrógeno a la temperatura deseada, mediante las ecuaciones que a continuación se detallan. En el caso del coeficiente Knudsen, α a partir de la expresión ya conocida, Ecuación (7.21), es simple deducir la Ecuación (7.25) y sus dos casos particulares, Ecuaciones (7.26) y (7.27).

$$\alpha_{H_2}^{sp}(T) = \alpha_{N_2}^{sp}(T_0) \left[\frac{T_0}{T} \right]^{-0.5} \cdot \left[\frac{M_{N_2}}{M_{H_2}} \right]^{0.5} \quad (7.25)$$

$$\alpha_{N_2}^{sp}(T) = \alpha_{N_2}^{sp}(T_0) \left[\frac{T_0}{T} \right]^{0.5} \quad (7.26)$$

$$\alpha_{H_2}^{sp}(T) = \alpha_{N_2}^{sp}(T) \left[\frac{M_{N_2}}{M_{H_2}} \right]^{0.5} \quad (7.27)$$

Procediendo de modo similar con el coeficiente de flujo laminar o viscoso β , se puede arribar a la Ecuación (7.28). Si se asume que las viscosidades de ambos gases, siguen una función lineal con la temperatura en todo el rango de trabajo, Ecuación (7.29) [7], se puede obtener una expresión más compacta de este coeficiente, Ecuación (7.30). Ahora, conociendo que a 0°C las viscosidades del nitrógeno e hidrógeno son iguales a 16,7 y 8,4 $\mu\text{Pa s}^{-1}$, respectivamente [8], y se halla su cociente y se reemplaza en la Ecuación (7.30) se llega a la Ecuación (7.31). A partir de esta última expresión pueden deducirse sus dos casos especiales Ecuaciones (7.32) y (7.33) .

$$\beta_{H_2}^{sp}(T) = \beta_{N_2}^{sp}(T_0) \left[\frac{T_0}{T} \cdot \frac{\eta_{N_2}(T_0)}{\eta_{H_2}(T)} \right] \quad (7.28)$$

$$\eta_i(T) = \eta_i(T_0) \left[\frac{T}{T_0} \right] \quad (7.29)$$

$$\beta_{H_2}^{sp}(T) = \beta_{N_2}^{sp}(T_0) \left[\frac{T_0}{T} \right]^2 \cdot \left[\frac{\eta_{N_2}(T_0)}{\eta_{H_2}(T_0)} \right] \quad (7.30)$$

$$\beta_{H_2}^{sp}(T) = 1,988 \cdot \beta_{N_2}^{sp}(T_0) \left[\frac{T_0}{T} \right]^2 \quad (7.31)$$

$$\beta_{H_2}^{sp}(T) = 1,988 \cdot \beta_{N_2}^{sp}(T) \quad (7.32)$$

$$\beta_{N_2}^{sp}(T) = \beta_{N_2}^{sp}(T_0) \left[\frac{T_0}{T} \right]^2 \quad (7.33)$$

Ya conocidos los coeficientes Knudsen y viscoso del sustrato modificado a temperatura ambiente, se inician los cálculos con los datos experimentales obtenidos de las membranas compuestas a temperaturas de 350-500°C. Debe tenerse presente que en estado estacionario (EE), el flujo de nitrógeno se mantiene constante en ambos medios.

$$J_{N_2}^{def}(T) = J_{N_2}^{SS\text{mod}}(T) \quad (7.34)$$

Mediante la Ecuación (7.34) y recordando la Ecuación (7.16), se arriba a:

$$\left[\alpha_{N_2}^{SS\ mod} (T) + \beta_{N_2}^{SS\ mod} (T) \left(\frac{P_{N_2,int} + P_{N_2,per}}{2} \right) \right] (P_{N_2,int} - P_{N_2,per}) = J_{N_2}^{def} (T) \quad (7.35)$$

Para determinar la presión intermedia, se trabaja con esta expresión y se llega a una función cuadrática en $P_{N_2,int}$. Su resolución se muestra en la Ecuación (7.36) [9].

$$P_{N_2,int} = -\frac{\alpha_{N_2}^{SS\ mod}}{\beta_{N_2}^{SS\ mod}} + \left[\left(\frac{\alpha_{N_2}^{SS\ mod}}{\beta_{N_2}^{SS\ mod}} \right)^2 + 2 \cdot \frac{\alpha_{N_2}^{SS\ mod}}{\beta_{N_2}^{SS\ mod}} P_{N_2,per} + P_{N_2,per}^2 + 2 \cdot \frac{J_{N_2}^{def} (T)}{\beta_{N_2}^{SS\ mod}} \right]^{0,5} \quad (7.36)$$

Para emplear esta ecuación, es necesario previamente corregir por temperatura los coeficientes Knudsen y viscosos del sustrato modificado, Ecuaciones (7.25) y (7.31). Ahora, podrán obtenerse los parámetros correspondientes a las imperfecciones de la película metálica, a partir de la linealización de la siguiente expresión.

$$K_{N_2}^{def} (T) = \frac{J_{N_2}^{def} (T)}{(P_{N_2,ret} - P_{N_2,int})} = \left[\alpha_{N_2}^{def} (T) + \beta_{N_2}^{def} (T) \left(\frac{P_{N_2,ret} + P_{N_2,int}}{2} \right) \right] \quad (7.37)$$

Procediendo como en el caso anterior pueden determinarse los parámetros α y β para el nitrógeno y el hidrógeno a diversas temperaturas. Una representación esquemática de las caídas de presión y del sentido de flujos en ambos medios (película metálica y sustrato) se muestra en la Figura 7.4.

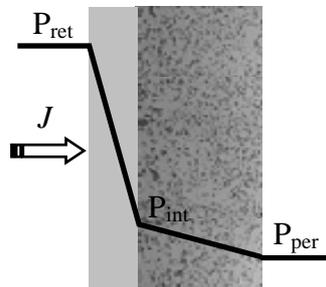


Figura 7.4. Esquema de permeación en una membrana compuesta.

Luego podrá obtenerse la presión intermedia para el hidrógeno $P_{H_2,int}$ mediante la Ecuación (7.39).

$$J_{H_2}^{def}(T) = J_{H_2}^{SS\ mod}(T) \quad (7.38)$$

$$\left[\alpha_{H_2}^{SS\ mod}(T) + \beta_{H_2}^{SS\ mod}(T) \left(\frac{P_{H_2,int} + P_{H_2,per}}{2} \right) \right] (P_{H_2,int} - P_{H_2,per}) = J_{H_2}^{def}(T)$$

$$P_{H_2,int} = -\frac{\alpha_{H_2}^{SS\ mod}}{\beta_{H_2}^{SS\ mod}} + \left[\left(\frac{\alpha_{H_2}^{SS\ mod}}{\beta_{H_2}^{SS\ mod}} \right) + 2 \cdot \frac{\alpha_{H_2}^{SS\ mod}}{\beta_{H_2}^{SS\ mod}} P_{H_2,per} + P_{H_2,per}^2 + 2 \cdot \frac{J_{H_2}^{def}(T)}{\beta_{H_2}^{SS\ mod}} \right]^{0,5} \quad (7.39)$$

Conociendo el valor de la presión intermedia puede obtenerse el valor del flujo de hidrógeno en los defectos de la película, la expresión resultante se muestra en la Ecuación (7.40).

$$J_{H_2}^{def}(T) = \left[\alpha_{H_2}^{def}(T) + \beta_{H_2}^{def}(T) \left(\frac{P_{H_2,ret} + P_{H_2,int}}{2} \right) \right] (P_{H_2,ret} - P_{H_2,int}) \quad (7.40)$$

A partir de este flujo y empleando la Ecuación (7.10) se estimará finalmente el flujo de hidrógeno debido exclusivamente al mecanismo difusión-solución Ecuación (7.41).

$$J_{H_2}^{Sievrt}(T) = J_{H_2}^{total} - J_{H_2}^{def}(T) \quad (7.41)$$

Puede decirse entonces, que a partir de este tratamiento es posible estimar las contribuciones Sievert, Knudsen y viscoso en la permeación de hidrógeno. Un diagrama de flujo, del cálculo propuesto, se muestra en la Figura 7.5.

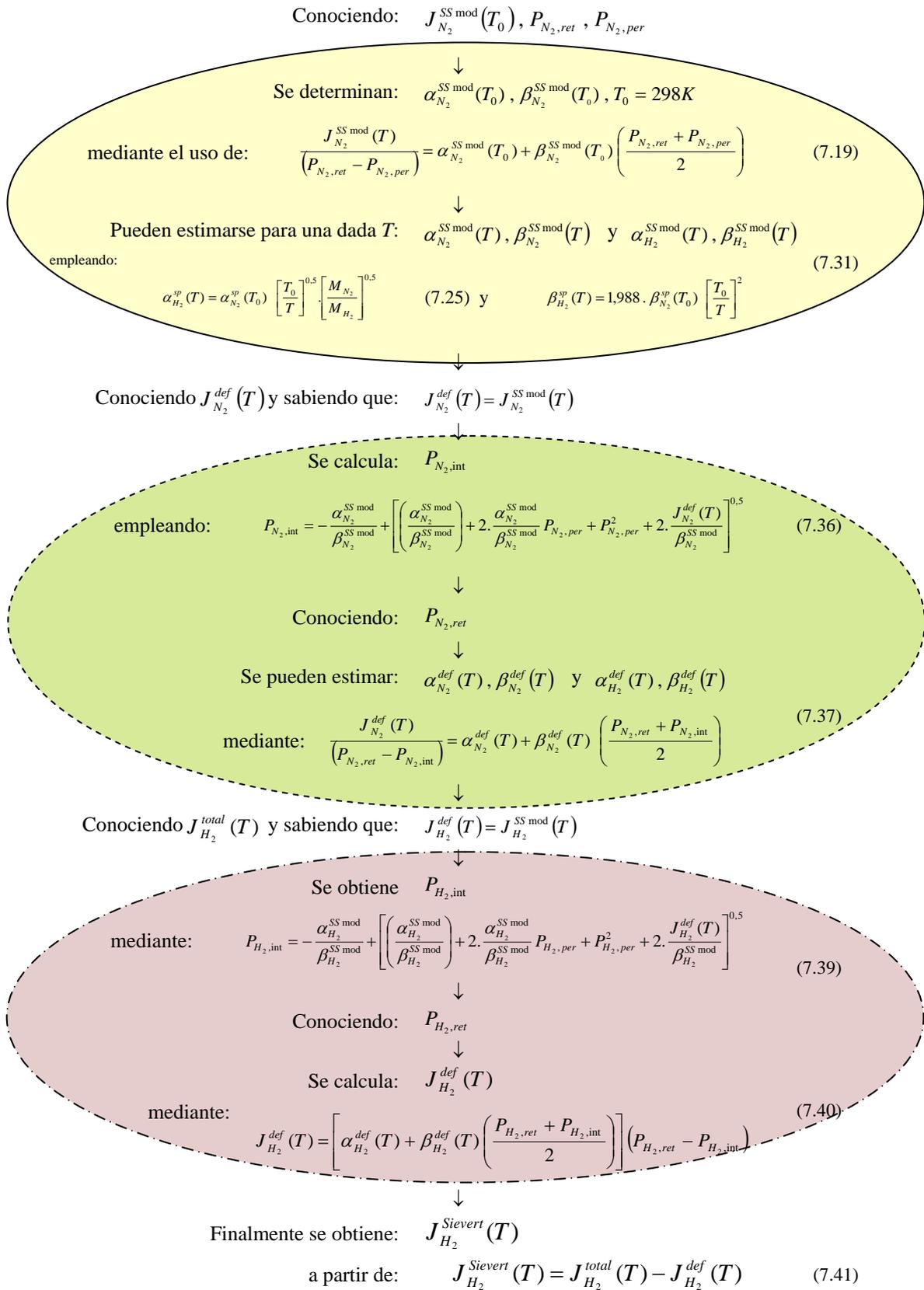


Figura 7.5. Diagrama de flujo de para determinar las contribuciones del flujo de H₂ en la membrana compuesta.

7.4 Procesamiento de datos experimentales

En esta sección del capítulo se mostrarán las distintas contribuciones del flujo de H₂, obtenidas al procesar los datos experimentales de las membranas seleccionadas.

Pd/NaA80-SH1-vac/PSS

La membrana Pd/NaA80-SH1-vac/PSS se eligió para este estudio ya que presentó los mejores valores de selectividad ideal y altos flujos de permeación. A partir de los datos de permeación de N₂, a temperatura ambiente en el sustrato modificado (Figura 7.6), se pudo estimar el coeficiente Knudsen y viscoso para el nitrógeno e hidrógeno a altas temperaturas. Estos parámetros se muestran en las expresiones numéricas obtenidas para sus respectivas permeancias en las Ecuaciones (7.42) y (7.43).

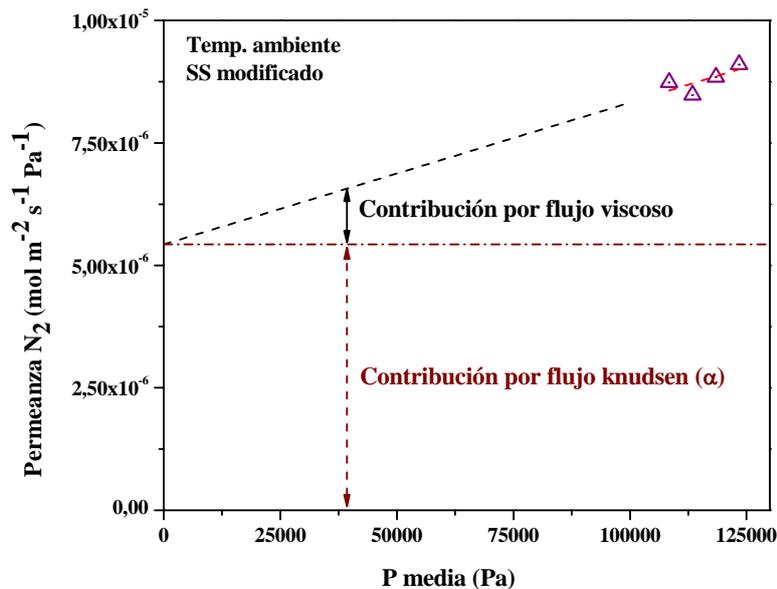


Figura 7.6. Contribución Knudsen y viscosa en el sustrato modificado NaA80-SH1-vac/PSS.

$$K_{N_2}^{SS\text{mod}}(25^\circ\text{C}) = 5,43 \times 10^{-6}(25^\circ\text{C}) + 2,90 \times 10^{-11}(25^\circ\text{C}) \left(\frac{P_{N_2,\text{int}} + P_{N_2,\text{per}}}{2} \right) \quad (7.42)$$

$$K_{H_2}^{SS\text{mod}}(450^\circ\text{C}) = \left[1,25 \times 10^{-5}(450^\circ\text{C}) + 8,21 \times 10^{-12}(450^\circ\text{C}) \left(\frac{P_{H_2,\text{int}} + P_{H_2,\text{per}}}{2} \right) \right] \quad (7.43)$$

Una vez conocida la resistencia del sustrato modificado, se pudo determinar la contribución Knudsen y viscosa correspondiente a la difusión gaseosa en las imperfecciones de la película metálica. Los datos experimentales y la regresión lineal de los mismos se muestran en la Figura 7.7. En este caso se consideraron los datos a 425°C, pues presentaron el mejor ajuste.

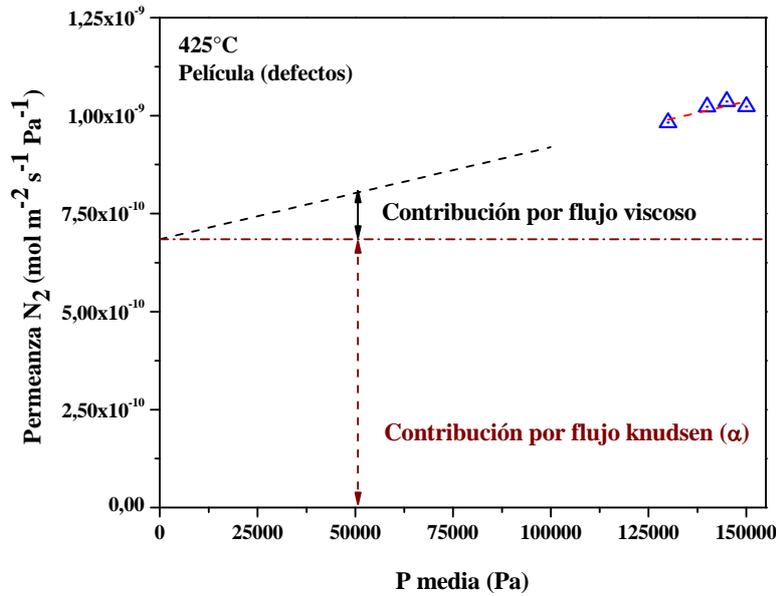


Figura 7.7. Contribución Knudsen y viscosa originada por las imperfecciones en la película metálica Pd de la membrana Pd/NaA80-SH1-vac/PSS.

A partir de los datos obtenidos se arribó a las expresiones numéricas para las permeancias del N₂ y el H₂ a diferentes temperaturas. A continuación se muestran las correspondientes a 450°C ((7.44 y (7.45).

$$K_{N_2}^{def} (450^\circ C) = \left[6,73 \times 10^{-10} (450^\circ C) + 2,18 \times 10^{-15} (450^\circ C) \left(\frac{P_{N_2,ret} + P_{N_2,int}}{2} \right) \right] \quad (7.44)$$

$$K_{H_2}^{def} (450^\circ C) = \left[2,52 \times 10^{-9} (450^\circ C) + 4,34 \times 10^{-15} (450^\circ C) \left(\frac{P_{H_2,ret} + P_{H_2,int}}{2} \right) \right] \quad (7.45)$$

Finalmente pudo aislarse la contribución Sievert del flujo de H₂, la representación gráfica de los datos estimados se muestra en la Figura 7.8. A partir de la regresión lineal de estos valores se obtuvo la (7.46).

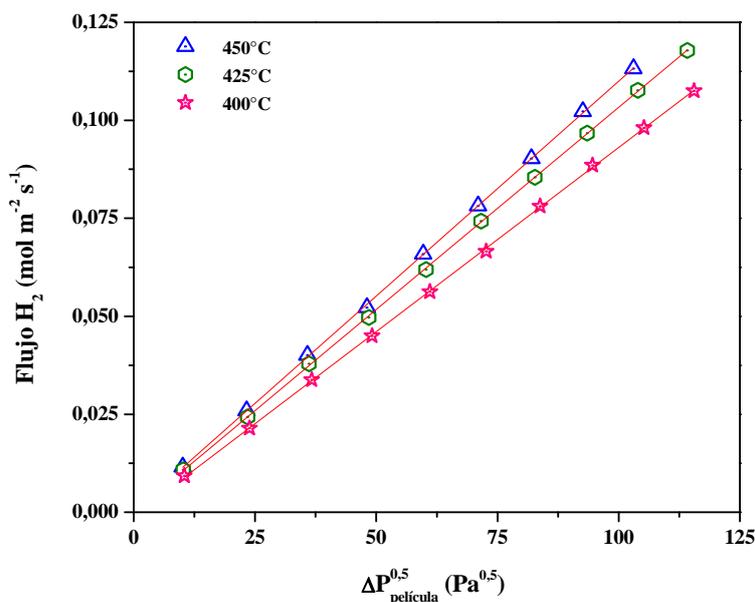


Figura 7.8. Flujo de H₂ debido al mecanismo difusión solución (ley Sievert) para la membrana Pd/NaA80-SH1-vac/PSS.

$$J_{H_2}^{Sievert}(450^\circ C) = 1,10 \times 10^{-3} (450^\circ C) (P_{H_2,ret}^{0,5} - P_{H_2,int}^{0,5}) \tag{7.46}$$

El flujo de hidrógeno Sievert a 450°C, varía con el ΔP aplicado entre el 99,78 y 99,83 % del flujo total de H₂, obteniéndose una pureza superior al 99,90 % en todos los casos.

PdAg-20/α-γ-Al₂O₃-Pd/PSS*

La membrana PdAg-20/α-γ-Al₂O₃-Pd/PSS* tratada a diferentes temperaturas se eligió para estudiar el efecto de esta variable sobre la estabilidad de la misma.

Tratamiento térmico a 500°C

La membrana PdAg-20/α-γ-Al₂O₃-Pd/PSS* mostró una alta selectividad ideal (H₂/N₂) posterior al tratamiento a 500°C, los datos de síntesis y caracterización se presentan en las Págs. 106-124. Partiendo de los datos conocidos de permeación de

nitrógeno e hidrógeno (Págs. 124-126) se determinarán las contribuciones de los diversos mecanismos en el flujo de hidrógeno.

La contribución Knudsen y viscosa del flujo de nitrógeno en el sustrato modificado se determinó mediante la Ecuación (7.19), a partir de la regresión lineal de los datos experimentales. En la Figura 7.9 se muestra la representación gráfica de la misma.

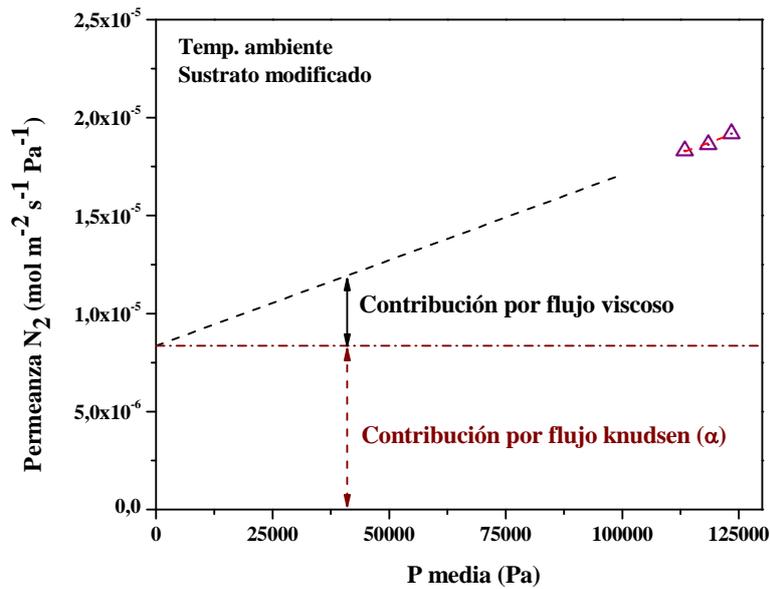


Figura 7.9. Contribución Knudsen y viscosa en el sustrato modificado α - γ - Al_2O_3 -Pd/PSS*.

De esta gráfica pudo obtenerse la expresión para la permeancia del nitrógeno en el sustrato modificado a temperatura ambiente, Ecuación (7.47), y deducir la permeancia del hidrógeno a 450°C Ecuación (7.48), incorporando las Ecuaciones (7.25) y (7.31) en la anterior.

$$K_{N_2}^{SS\text{mod}}(25^\circ\text{C}) = 8,36 \times 10^{-6}(25^\circ\text{C}) + 8,74 \times 10^{-11}(25^\circ\text{C}) \left(\frac{P_{N_2,\text{int}} + P_{N_2,\text{per}}}{2} \right) \quad (7.47)$$

$$K_{H_2}^{ss\text{mod}}(450^\circ\text{C}) = \left[1,92 \times 10^{-5}(450^\circ\text{C}) + 2,48 \times 10^{-11}(450^\circ\text{C}) \left(\frac{P_{H_2,\text{int}} + P_{H_2,\text{per}}}{2} \right) \right] \quad (7.48)$$

Luego conocidos α y β para el sustrato modificado, fue posible determinar la presión media para el nitrógeno e hidrógeno cuando difunden en la película metálica mediante las Ecuaciones (7.36) y (7.39), respectivamente.

Para obtener las contribuciones Knudsen y viscosa en la película debió realizarse una variación en el cálculo debido a que sólo se tiene un dato de permeación de nitrógeno a 100 kPa. Recordar que esta membrana presentó selectividad infinita cuando la diferencia de presión aplicada (ΔP) estuvo por debajo de este valor. Por lo tanto, no pudo realizarse una regresión lineal, pues sólo se posee un dato. Por tal motivo, se partió de la Ecuación (7.37) para dos temperaturas T_{ref} (450°C) y T (400°C) y se incorporaron en las expresiones para cada temperatura las Ecuaciones (7.26) y (7.33). Despejando de ambas ecuaciones α y β se obtuvieron las dos expresiones que a continuación se detallan.

$$\beta_{N_2}^{def}(T_{ref}) = \frac{\left(K_{N_2}^{def}(T) - K_{N_2}^{def}(T_{ref}) \cdot \left[\frac{T_{ref}}{T} \right]^{0.5} \right)}{\left(\hat{P}_{N_2}^{pel}(T) \cdot \left[\frac{T_{ref}}{T} \right]^2 - \hat{P}_{N_2}^{pel}(T_{ref}) \cdot \left[\frac{T_{ref}}{T} \right]^{0.5} \right)} \quad (7.49)$$

$$\alpha_{N_2}^{def}(T_{ref}) = K_{N_2}^{def}(T_{ref}) - \beta_{N_2}^{def}(T_{ref}) \cdot \hat{P}_{N_2}^{pel}(T_{ref}) \quad (7.50)$$

De las mismas pudo obtenerse los siguientes valores para ambos coeficientes.

$$\beta_{N_2}^{def}(450^\circ C) = 3,58 \times 10^{-10} \quad (7.51)$$

$$\alpha_{N_2}^{def}(450^\circ C) = 2,93 \times 10^{-16} \quad (7.52)$$

Con estos datos se obtuvo la permeanza de nitrógeno en los defectos, Ecuación (7.53), y además pudo deducirse la contribución viscosa y Knudsen del flujo de hidrógeno en los defectos de la película, Ecuación (7.54). Las expresiones resultantes se muestran a continuación.

$$K_{N_2}^{def}(450^\circ C) = \left[3,58 \times 10^{-10} (450^\circ C) + 2,93 \times 10^{-16} (450^\circ C) \left(\frac{P_{N_2,ret} + P_{N_2,int}}{2} \right) \right] \quad (7.53)$$

$$K_{H_2}^{def}(450^\circ C) = \left[1,34 \times 10^{-9} (450^\circ C) + 5,82 \times 10^{-16} (450^\circ C) \left(\frac{P_{H_2,ret} + P_{H_2,int}}{2} \right) \right] \quad (7.54)$$

Como ya se ha mostrado teniendo la expresión anterior, es posible despejar el flujo de Sievert, la gráfica resultante se muestra en la Figura 7.10.

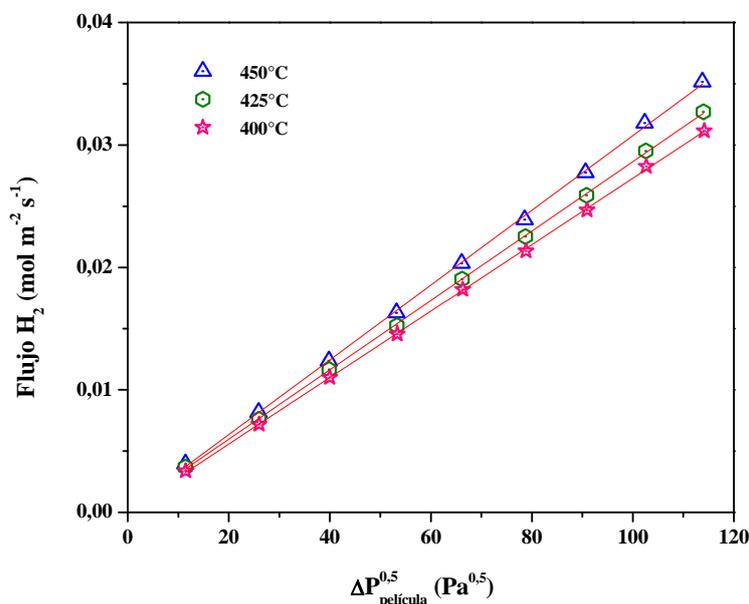


Figura 7.10. Flujo de H_2 debido al mecanismo difusión solución (ley Sievert) para la membrana PdAg-20/ α - γ - Al_2O_3 -Pd/PSS* tratada térmicamente a 500° C.

A partir de la regresión lineal de estos datos se obtuvo la siguiente expresión.

$$J_{H_2}^{Sievert}(450^\circ C) = 3,07 \times 10^{-4} (450^\circ C) \left(P_{H_2,ret}^{0,5} - P_{H_2,int}^{0,5} \right) \quad (7.55)$$

Esta contribución varía entre 99,65 y 99,74 % del flujo total de hidrógeno a 450°C. Tener presente que el porcentaje restante de 0,26 a 0,35 % corresponde a la contribución de los flujos Knudsen y viscoso.

Tratamiento térmico a 550°C

La membrana PdAg-20/ α - γ - Al_2O_3 -Pd/PSS* luego del tratamiento a 550°C mostró una disminución muy marcada de la selectividad ideal H_2/N_2 (Página 21). Por eso es importante determinar las contribuciones Knudsen, viscosa y Sievert para compararlas luego con las anteriores.

Los coeficientes Knudsen y viscoso para el N₂ y el H₂ del sustrato modificado se obtuvieron anteriormente, Ecuaciones (7.47) y (7.48). Conocidos estos parámetros pudo determinarse la presión media para el nitrógeno mediante la Ecuación (7.36). La estimación de esta presión permite luego obtener α y β para el nitrógeno en la película metálica. En este caso, se pudo realizar una regresión lineal de los datos de permeancia del nitrógeno, puesto que se contaron con varios valores. En la Figura 7.11 se muestra la gráfica correspondiente. Se observa que la contribución Knudsen (mesoporos) es despreciable frente a la contribución viscosa, la cual se incrementa con la presión media.

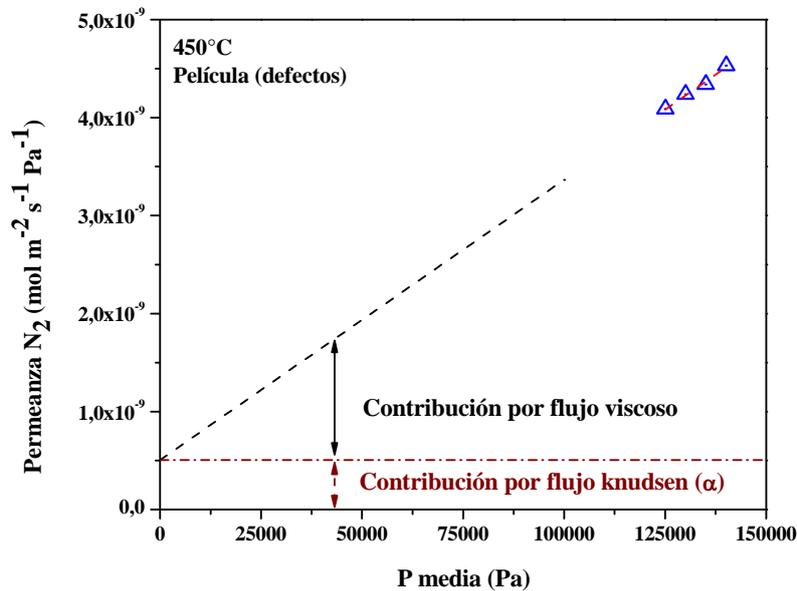


Figura 7.11. Contribución Knudsen y viscosa originada por las imperfecciones en la película metálica de la membrana PdAg-20/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS* tratada térmicamente a 550°C.

La expresión resultante, para la permeancia del nitrógeno a 450°C en los defectos, se muestran en la Ecuación (7.56). Al incorporar las Ecuaciones (7.27) y (7.32) se obtienen las contribuciones Knudsen y viscosa para el hidrógeno en la película metálica, Ecuación (7.57).

$$K_{N_2}^{def}(450^\circ C) = \left[5,06 \times 10^{-10}(450^\circ C) + 2,86 \times 10^{-14}(450^\circ C) \left(\frac{P_{N_2,ret} + P_{N_2,int}}{2} \right) \right] \quad (7.56)$$

$$K_{H_2}^{def} (450^\circ C) = \left[1,89 \times 10^{-9} (450^\circ C) + 5,69 \times 10^{-14} (450^\circ C) \left(\frac{P_{H_2,ret} + P_{H_2,int}}{2} \right) \right] \quad (7.57)$$

Conociendo estas contribuciones puede determinarse el flujo de H₂ mediante el mecanismo difusión-solución. En la Figura 7.12 se muestra la representación gráfica.

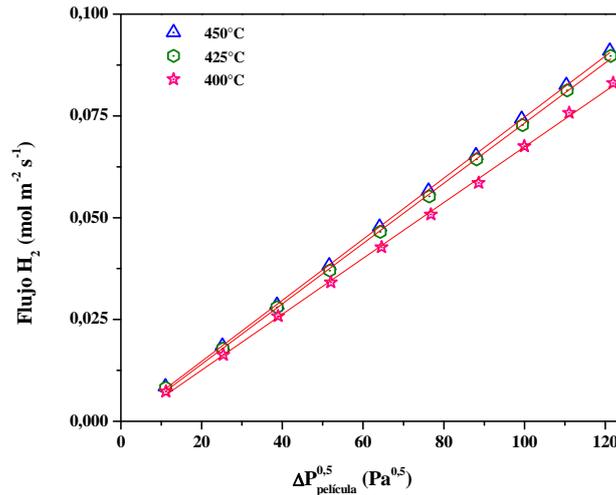


Figura 7.12. Flujo de H₂ debido al mecanismo difusión solución (ley Sievert) de la membrana PdAg-20/α-γ-Al₂O₃-Pd/PSS* tratada a 550° C.

A partir de la regresión lineal de estos datos se obtuvo la siguiente expresión para el flujo de hidrógeno.

$$J_{H_2}^{Sievert} (450^\circ C) = 7,5 \times 10^{-4} (450^\circ C) \left(P_{H_2,ret}^{0,5} - P_{H_2,int}^{0,5} \right) \quad (7.58)$$

En esta ocasión el flujo Sievert está comprendido entre 98,33 y 99,34 % del flujo total de hidrógeno en la membrana, debido al incremento de las contribuciones Knudsen y viscosa al flujo total. Es notorio observar como el coeficiente viscoso aumentó de $5,82 \times 10^{-16}$ (mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻²) a $5,69 \times 10^{-14}$ (mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻²), sugiriendo que se originaron una importante cantidad de defectos, en el orden de los macroporos, en la película durante el tratamiento térmico a 550°C.

Datos de otras membranas sintetizadas

Se procedió de modo similar con otras membranas sintetizadas, no obstante sólo se mostrarán una síntesis de los resultados obtenidos en la Tabla 7.1, incluyendo además los datos de las membranas Pd/NaA80-SH1-vac/PSS y PdAg-20/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS*.

Tabla 7.1. Parámetros de las tres contribuciones en el flujo total de H₂.

Membranas	Temp. de tratamiento térmico (°C)	SS modificado, H ₂		Membrana, H ₂		K x 10 ⁴	%H ₂ Sievert/H ₂ total	S. Ideal (H ₂ /N ₂)
		α x 10 ⁶	β x 10 ¹¹	α x 10 ⁹	β x 10 ¹⁴			
Pd/ α - γ -Al ₂ O ₃ -Pd/PSS	-	10,5	8,7	3,1	3,3	6,4	99	200
Pd/NaA80-SH1-vac/PSS	-	5,4	2,9	2,5	0,4	11,1	99,8	1030
PdAg-23/NaA-Pd/PSS	500	5,1	14,8	3,5	1,5	6,9	99,4	390
PdAg-20/ α - γ -Al ₂ O ₃ -Pd/PSS*	500	8,4	8,7	1,3	0,1	3,1	99,6	992
PdAg-20/ α - γ -Al ₂ O ₃ -Pd/PSS*	550	8,4	8,7	1,9	5,7	7,5	98,9	239
PdAg-18-500/NaA80-SH1-vac/PSS*	500	2,7	12,9	5,7	3,1	9,7	99,2	303

Unidades empleadas: α (mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹), β (mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻²) y K (mol m⁻² s⁻¹ Pa^{-0,5}).

Datos obtenidos a 450°C.

Como es de esperar, las membranas que poseen altas selectividades presentaron un mayor porcentaje de flujo Sievert. A partir de estos resultados se estimó la energía de activación.

7.5 Análisis comparativo con membranas reportadas en la literatura

En esta sección se busca comparar el comportamiento de las membranas compuestas de Pd y Pd-Ag sintetizadas, que se han presentado en los capítulos previos, con membranas reportadas en literatura. La energía de activación, la permeanza, y las selectividades ideales serán objeto de análisis. Es importante rescatar que los resultados propios de E_a y K que se incluyen se obtuvieron a partir de tres datos de temperatura y considerando exclusivamente la contribución Sievert.

Membranas de Pd

En la Tabla 7.2 se muestran datos de membranas compuestas de Pd reportadas en la bibliografía (Págs. 77-78 y Págs. 96-98) junto con dos de las sintetizadas en esta Tesis. Tener presente que el exponente n en la expresión del flujo de H_2 , Ecuación (7.59), de las membranas reportadas por Tong [10] y Höllein [11] son iguales a 0,64 y 0,65, por ende, antes de cualquier conclusión es importante tener presente que este exponente afecta el valor de la permeanza obtenida.

$$J_{H_2}(T) = \frac{Q(T)}{L} \Delta P^n \quad (7.59)$$

Tabla 7.2. Comparación de membranas compuestas de Pd.

Referencias	L (μm)	$K_0 \times 10^4$	E_a	T (°C)	$K \times 10^4$	n	ΔP (kPa)	S. Ideal (H ₂ /N ₂)
Pd/NaA80-SH1-vac/PSS	20	108,7	13,7	450	11,1	0,5	90	1030
Pd/α-γ-Al ₂ O ₃ -Pd/PSS	22	44,5	11,7	450	6,36	0,5	100	200
Tong et al. [10]	8	57,7	24,2	500	1,34	0,64		∞ ^e
Höllein et al. [11]	14	4,12	8,8	400	0,85	0,65	100	125
Guazzone et al. [12]	33			300	2,66	0,5		100 ^c
Wang et al. [13]	10	1,9	7,1	500	6,28	0,5	100	157 ^d
Rothenberger et al. [14]	21,3			400	1,51	0,5		∞ ^f
Zeng et. al. [15]	4	-	9,7	500	-	-	100	2880

Unidades empleadas: K_0 y K ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-n}$) y E_a (kJ mol^{-1}), ΔP (kPa).

^a Valores calculados a partir de tres datos de temperatura.

^c Al final de la caracterización, H₂/He.

^d H₂/Ar.

^e Flujo de He no detectable a 300 kPa de diferencia de presión.

^f H₂/He, hasta un ΔP < 350 kPa.

Los datos presentados en la literatura de E_a y K se calcularon considerando el flujo total de permeación de H₂, sin discriminar el mecanismo difusión-solución. Esto limita el análisis comparativo, ya que los parámetros obtenidos incluyen las contribuciones al flujo debido a los defectos de la película, y afectan su valor absoluto cuando las selectividades ideales son bajas. Las membranas sintetizadas por Guazzone [12] y Wang [13] presentan este inconveniente.

La desviación del exponente n del flujo de H_2 de la membrana sintetizada por Tong [10] se debe a que la disociación de hidrógeno comienza a controlar la permeación de H_2 , ya que mostró una selectividad ideal infinita. Se observa que la energía de activación presentó el mayor valor ($24,2 \text{ kJ mol}^{-1}$). En cambio, la membrana de $14 \mu\text{m}$ reportada por Höllein [11] que presenta una desviación similar del exponente n ($n=0,65$), posee una baja selectividad ideal (125), sugiriendo que la desviación al mecanismo Sievert se debe a las contribuciones Knudsen y viscosa. En ambos casos, los datos de permeanza no son convenientes para la comparación.

Los datos presentados por Rothenberger et al. [14] y Zeng et al. [15] no permiten evaluar todos los parámetros relacionados al mecanismo de permeación. En el primer caso, no se poseen datos de energía de activación, pues el mecanismo de permeación no sigue una ley tipo Arrhenius para la temperatura. Zeng et al. [15], no mostraron la funcionalidad del flujo de hidrógeno con la diferencia de presión aplicada, sin embargo debido al delgado espesor puede sugerirse que el exponente será mayor a 1.

Analizando todas las membranas reportadas en la literatura, puede concluirse que no permitieron realizar un sólido análisis comparativo.

Membranas de Pd-Ag

En la Tabla 7.3 se presentan datos de varias membranas de Pd-Ag reportadas en bibliografía (Págs. 128-129 y Págs. 150-151) junto con las mejores sintetizadas en esta Tesis.

Tong et al. [16] caracterizaron la membrana compuesta formada por $2 \mu\text{m}$ de una capa de Pd-Ag sobre $3 \mu\text{m}$ de Pd depositado previamente. Los autores sugieren que la alta energía de activación y el valor de n igual a 1, se debe a la presencia de una etapa controlante que difiere de la difusión del hidrógeno atómico en la película, esta etapa sería la disociación del H_2 .

Tabla 7.3. Comparación de membranas compuestas de Pd-Ag.

Referencias	L (μm)	Temp. de tempado ($^{\circ}\text{C}$)	$K_0 \times$ 10^4	E_a	T ($^{\circ}\text{C}$)	$K \times$ 10^4	n	ΔP (kPa)	S. Ideal (H_2/N_2)
PdAg-23/NaA-Pd/PSS	23	500	65	13,5	450	6,9	0,5	100	390
PdAg-20/ α - γ - Al_2O_3 -Pd/PSS*	20	500	15,5	9,7	450	3,1	0,5	100	990
PdAg-20/ α - γ - Al_2O_3 -Pd/PSS*	20	550	31	8,5	450	7,5	0,5	100	240
PdAg-18-500/NaA80-SH1-vac/PSS*	18	500	35,7	7,8	450	9,7	0,5	100	300
Tong et al. [16]	5	500	1,7	25,7	450	0,024	1		∞^a
Bhandari et al. [17]	10	550	48,2	4,3	400	22,5	0,5	100	380
Zeng et al. [18] ^b	2	550	-	9	550	-	-	100	≈ 4700
Tanaka et al. [19]	4,5	500			300	20,2	0,5	100	681

Unidades empleadas: K_0 y K ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-n}$) y E_a (kJ mol^{-1}).

^a Hasta 300 kPa.

^b E_a obtenido para un rango de temperatura entre 190 y 550 $^{\circ}\text{C}$.

Bhandari et al. [17] prepararon membranas de Pd-Ag empleando acero inoxidable como sustrato, modificado con γ -alúmina mediante sol gel. A partir de los datos de permeación pudieron determinar una baja energía de activación ($E_a = 4,3 \text{ kJ mol}^{-1}$) luego del tratamiento térmico a 550 $^{\circ}\text{C}$. Los autores adjudicaron este fenómeno a la formación de la aleación Pd-Ag. Ellos tuvieron en cuenta el flujo Sievert exclusivamente para el cálculo de los parámetros asociados a la permeación de hidrógeno.

Para la membrana altamente selectiva y de bajo espesor reportada por Zeng et al. [18], no se muestran resultados de la dependencia del flujo de H_2 con la diferencia de presión aplicada, por ende no es posible realizar una correcta comparación. Tanaka et al. [19] no mostraron datos de energía de activación, sólo puede observarse un elevado flujo de H_2 .

Puede concluirse que son muy limitados los trabajos de literatura que presentan los datos completos de permeación que permitan un exhaustivo análisis comparativo. Sólo Bhandari et al. [17] calcularon la energía de activación y la permeancia teniendo en cuenta el flujo Sievert exclusivamente.

Cabe destacar que en la literatura se reportaron muy pocas membranas de Pd-Ag que empleen como sustrato acero inoxidable poroso 316 L (grado = 0,2 μm). Este soporte se eligió para este trabajo de tesis, por ventajas tales como: bajo costo, alta resistencia mecánica, facilidad de manipulación y ensamble, lo que permite su aplicación en reactores de membrana.

7.6 Conclusiones

El procesamiento de los datos permitió determinar las contribuciones Knudsen y viscoso de los flujos de nitrógeno e hidrógeno.

El conocimiento de las contribuciones minoritarias fue útil para aislar el mecanismo de difusión-solución del hidrógeno en la película metálica. A partir del cual se determinaron la E_a y la K correctas asociadas a este mecanismo.

Esto permitiría realizar un análisis comparativo correcto, sin embargo hay escasos trabajos que presenten un estudio completo del mecanismo de permeación del hidrógeno y sus distintas contribuciones.

7.7 Bibliografía

- [1] R. Souleimanova, A.S. Mukasyan, A. Varma, Pd membranes formed by electroless plating with osmosis: H₂ permeation studies, *AIChE J.* 48 (2002) 262.
- [2] G. Xomeritakis, Y.S. Lin, Fabrication of a thin palladium membrane supported in a porous ceramic substrate by chemical vapor deposition, *J. Membr. Sci.* 120 (1996) 261.
- [3] S. Nam, K. Lee, A study on the palladium/nickel composite membrane by vacuum electrodeposition, *J. Membr. Sci.* 170 (2000) 91.
- [4] E.A. Mason, A.P. Malinauskas, *Gas Transport in Porous Media: The Dusty-gas Model*, Elsevier, Amsterdam, 1983.
- [5] S. Thomas, R. Schäfer, J. Caro, A. Seidel-Morgenstern, Investigation of mass transfer through inorganic membranes with several layers, *Catal. Today* 67 (2001) 205.
- [6] P.P. Mardilovich, Y. She, Y.H. Ma, M. Rei, Defect-free palladium membranes on porous stainless-steel support, *AIChE J.* 44 (1998) 310.
- [7] A.L. Hovart, *Physical properties of inorganic compounds*, Editorial: Crane and Russak (New York), 1975.
- [8] G. Elert, *Viscosity, The Physics Hypertextbook*, 1998-2004.
- [9] Y.S. Lin, Burggraaf, Preparation and Characterization of High-temperature thermally stable alumina composite membrane, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (1991) 219.
- [10] J. Tong, Y. Kashima, R. Shirai, H. Suda, Y. Matsumura, Thin Defect-Free Pd membrane deposited on asymmetric porous stainless steel substrate, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005), 8025.
- [11] V. Höllein, M. Thornton, P. Quicker, R. Dittmeyer, Preparation and characterization of palladium composite membranes for hydrogen removal in hydrocarbon dehydrogenation membrane reactors, *Catal. Today* 67 (2001) 33.
- [12] F. Guazzone, E.E. Engwall, Y.H. Ma, Effects of surface activity, defects and mass transfer on hydrogen permeance and n-value in composite palladium-porous stainless steel membranes, *Catal. Today* 118 (2006) 24.

- [13] D. Wang, J. Tong, H. Xu, Y. Matsumura, Preparation of palladium membrane over porous stainless steel tube modified with zirconium oxide, *Catal. Today* 93-95 (2004) 689.
- [14] K.S. Rothenberger, A.V. Cugini, B.H. Howard, R.P. Killmeyer, M.V. Ciocco, B.D. Morreale, R.M. Enick, F. Bustamante, I.P. Mardilovich, Y.H. Ma, High pressure hydrogen permeance of porous stainless steel coated with a thin palladium film via electroless plating, *J. Membr. Sci.* 244 (2004) 55.
- [15] G. Zeng, A. Goldbach, H. Xu, Defect sealing in Pd membranes via point plating, *J. Membr. Sci.* 328 (2009) 6.
- [16] J. Tong, R. Shirai, Y. Kashima, Y. Matsumura, Preparation of a pinhole-free Pd–Ag membrane on a porous metal support for pure hydrogen separation, *J. Membr. Sci.* 260 (2005) 84.
- [17] R. Bhandari, Y.H. Ma, Pd–Ag membrane synthesis: The electroless and electroplating conditions and their effect on the deposits morphology, *J. Membr. Sci.* 334 (2009) 50.
- [18] G. Zeng, A. Goldbach, H. Xu, Impact of support mass flow resistance on low-temperature H₂ permeation characteristics of a Pd₉₅Ag₅/Al₂O₃ composite membrane, *J. Membr. Sci.* 326 (2009) 681.
- [19] D.A. Pacheco Tanaka, M.A. Llosa Tanco, S. Niwa, Y. Wakui, F. Mizukami, T.Namba, T.M. Suzuki, Preparation of palladium and silver alloy membrane on a porous-alumina tube via simultaneous electroless plating, *J. Membr. Sci.* 247 (2005) 21.

CAPITULO 8

*Membranas compuestas de Pd y Pd-Ag
empleadas en la reacción de reformado seco de
CH₄*

*Creo que el agua algún día será empleada como combustible,
que el hidrógeno y el oxígeno, los cuales la constituyen,
usados en forma individual o conjunta,
originarán una fuente inagotable de calor y luz.*

Julio Verne

CAPITULO 8

Membranas compuestas de Pd y Pd-Ag empleadas en la reacción de reformado seco de CH₄

El objetivo último de las membranas desarrolladas es mejorar los procesos de purificación de hidrógeno y particularmente lograr la integración con la producción en una sola etapa mediante el empleo de reactores de membrana (RM).

Se seleccionaron las membranas compuestas más representativas de los diferentes tipos desarrollados en esta Tesis, que mostraron un comportamiento promisorio para su aplicación en el reactor de membrana empleando la reacción de reformado seco de CH₄. Esta misma reacción ha sido investigada en este grupo utilizando una membrana de Pd-Ag comercial (REB Research and Consulting), y catalizadores de metales nobles como Rh y Ru sobre soportes basados en lantano mostrando una alta actividad y estabilidad [1] sin formación de depósitos carbonosos. En el reactor de membrana construido con las membranas propias se empleó como catalizador el Rh (0,6)/La₂O₃. Más detalles acerca de la preparación y caracterización de los catalizadores se han reportado en trabajos anteriores [1,2].

La reacción de reformado seco de metano, Ecuación (8.1), es altamente endotérmica por lo que se ve favorecida a elevadas temperaturas.



En forma simultánea puede producirse la reacción inversa de gas de agua, Ecuación (8.2), dependiendo de las condiciones de reacción y del catalizador empleado.



En un reactor convencional de lecho fijo cuando coexisten ambas reacciones se observan conversiones de CO₂ mayores que la de CH₄ y relaciones H₂/CO < 1.

Las conversiones de metano y dióxido y el porcentaje de recuperación de H₂ son dos parámetros claves que permiten cuantificar la eficiencia del reactor de membrana para la producción de H₂ a partir de CO₂ y CH₄. El porcentaje de recuperación se define como la relación entre el flujo de hidrógeno permeado y el flujo de hidrógeno producido.

En este capítulo se presentan los datos obtenidos con: i) Dos membranas de PdAg cuyos sustratos se modificaron mediante recubrimiento por inmersión. ii) Una membrana de Pd-Ag sintetizada con deposiciones cortas de Pd y Ag. y iii) Una membrana de Pd con soporte modificado mediante síntesis hidrotérmica.

8.1 Membranas de Pd-Ag con sustrato modificado mediante recubrimiento por inmersión

Las membranas PdAg-19/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS y PdAg-23/NaA-Pd/PSS se emplearon en un RM para la reacción de reformado seco de metano siendo la temperatura de reacción de 450° C. Se adoptó esta temperatura de trabajo debido a los altos flujos de hidrógeno y la alta selectividad observados. Además a 450°C las membranas fueron estables. Los detalles de síntesis y permeación en gases puros se mostraron en las Págs. 106- 126.

Evaluación en el RM

En la Figura 8.1 se muestra la conversión de metano y el porcentaje de recuperación de hidrógeno. En línea punteada se representan los valores de las conversiones de equilibrio termodinámico, obtenidos considerando en el sistema la coexistencia de ambas reacciones, el reformado seco y la inversa del gas de agua.

La diferencia en la presión parcial de hidrógeno entre ambos lados de la membrana es la fuerza impulsora para la permeación de hidrógeno. Para variar la diferencia de presión se emplearon distintos flujos de gas de arrastre. Un aumento en el flujo de dicho gas reduce la presión parcial de hidrógeno en el lado permeado, lo que conduce a un aumento del caudal de hidrógeno que permea a través de la membrana.

Con ambas membranas se obtuvieron valores de la conversión de metano significativamente mayores al valor de equilibrio termodinámico (Figura 8.1.a). Esto muestra que al extraer el hidrógeno se desplaza el equilibrio aumentando la conversión de metano.

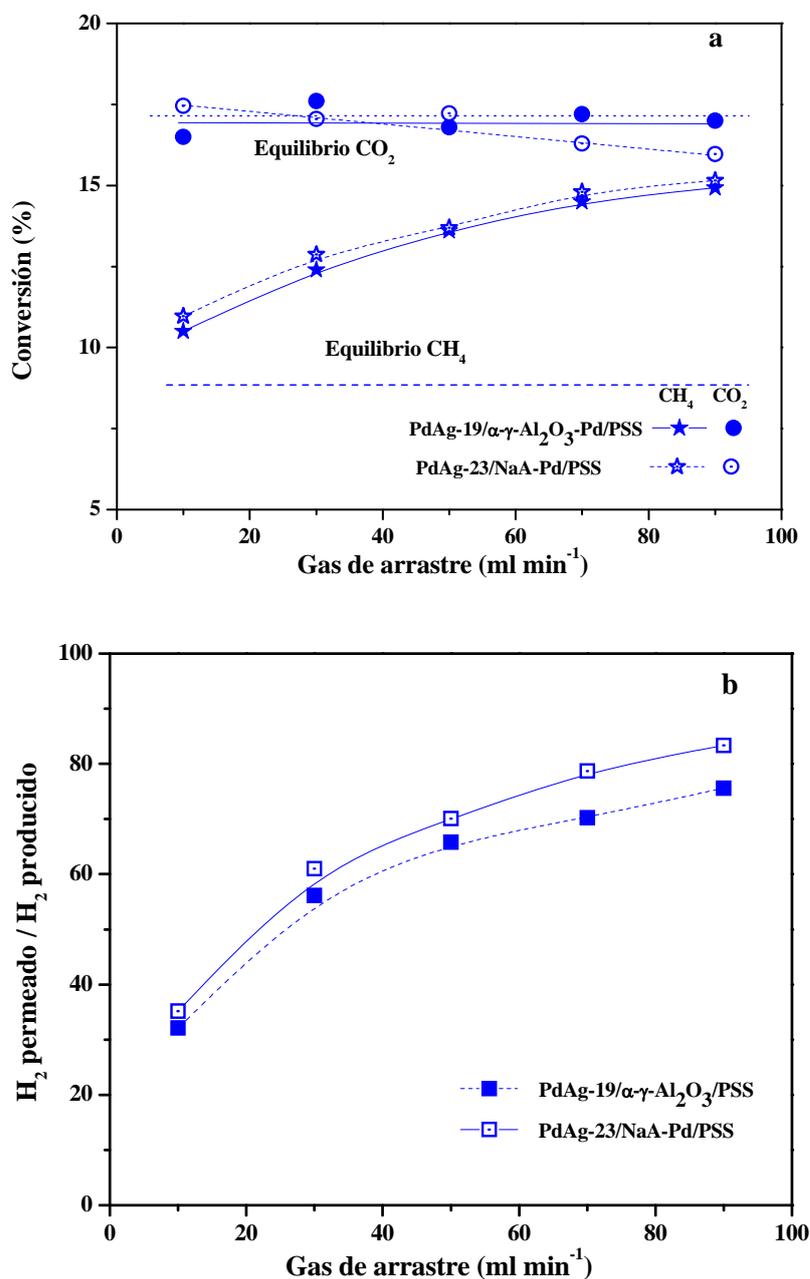


Figura 8.1. Producción de H₂ en reactor de membrana: (a) Conversión de reactivos, (b) % de recuperación de H₂.

Rh(0,6%)/La₂O₃ (W/F=2,4 x 10⁻³ g h ml⁻¹), mezcla reaccionante CH₄:CO₂:Ar (1:1:1,1), T= 450°C, área de permeación = 7,3 cm².

Las mayores conversiones se observaron con la membrana PdAg-23/NaA-Pd/PSS que presentó también los más altos valores de flujo de permeación (Pág. 125). Cabe destacar, que la conversión de CO₂ se mantiene prácticamente constante cercana al valor de equilibrio, para todo caudal de gas de barrido. Cuando se incrementa el flujo de gas de barrido se extrae más hidrógeno del sistema desfavoreciendo la reacción inversa del gas de agua. Esto produce que la conversión de metano se aproxime a la conversión del dióxido de carbono. Cuando el gas de barrido fue igual a 90 ml min⁻¹ la conversión de metano fue igual a 15,1 % superando al valor de equilibrio en un 72 %.

Cuando el flujo de gas de barrido alcanzó el mayor valor de 90 ml min⁻¹ ambas membranas alcanzaron un ~ 80 % de recuperación de hidrógeno. Según el reporte anual del DOE (Department of Energy) de Estados Unidos [3], la meta establecida para la recuperación de hidrógeno en reactores de membrana es precisamente del 80% para el año 2010.

Por otra parte, las selectividades de permeado obtenidas durante la reacción (Figura 8.2) son las más altas para la membrana PdAg-19/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS, la cual presentó las mayores selectividades ideales (Pág. 125). En este caso se observa que las relaciones H₂/CO₂ e H₂/CH₄ aumentan con el incremento del flujo de gas de arrastre (ΔP). Sin embargo, el aumento de esta última relación es menos significativo. Estos resultados sugieren que a bajo caudal de gas de arrastre se desfavorece la permeación de hidrógeno frente a los gases reaccionantes, probablemente debido al cubrimiento de la superficie metálica Pd-Ag por los gases de reacción que inhiben la disociación del H₂. Arstad et al. [4] estudiaron el efecto del CO para la reacción del gas de agua y el reformado con vapor de metanol sobre la permeación de hidrógeno. Ellos encontraron que una acumulación de especies adsorbidas fuertemente bloquea la adsorción/disociación del H₂. Oyama et al. [5] sostienen que selectividades de permeado H₂/CH₄ superiores a 100 permiten obtener altos rendimientos en los RMs. Los autores realizaron la simulación numérica de un reactor de membrana y demostraron que membranas con selectividad de hidrogeno de 100 permiten alcanzar el mismo rendimiento de un reactor que emplea membranas con selectividad infinita. Esta comparación se realizó manteniendo constante la permeanza del hidrógeno.

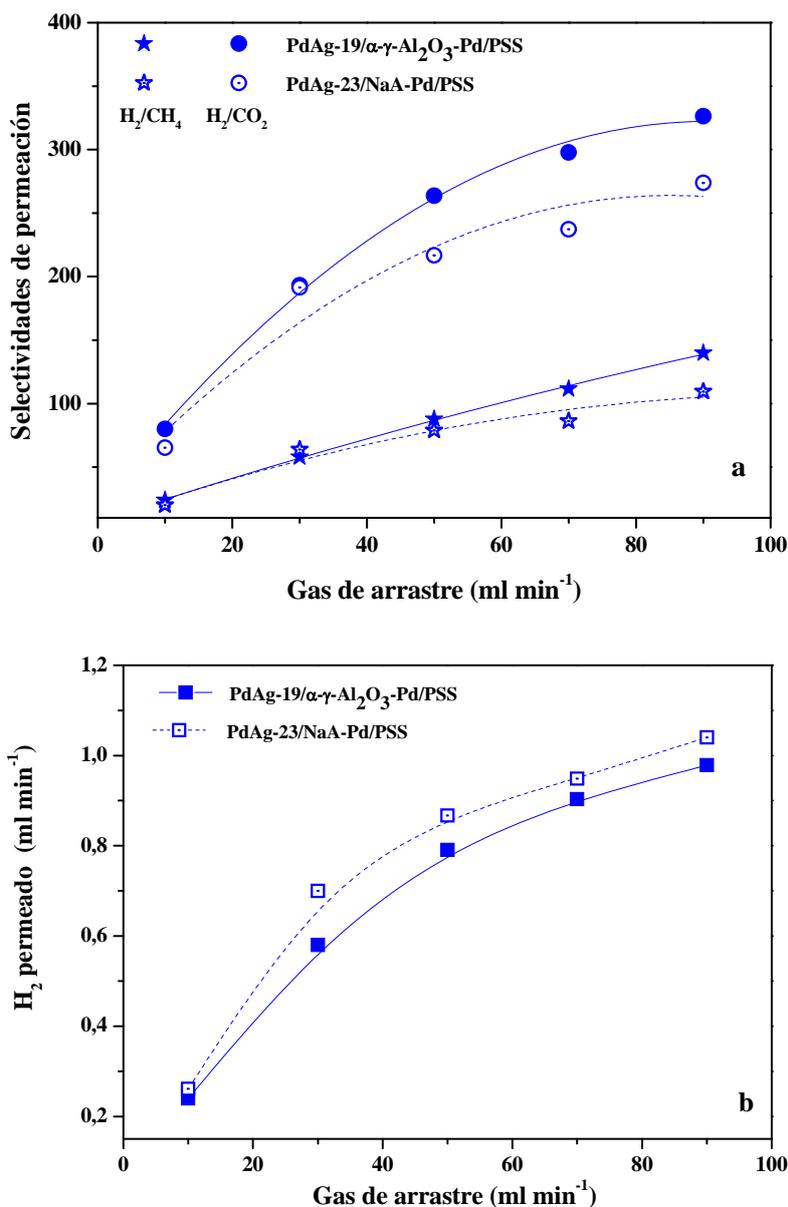


Figura 8.2. Efecto del gas de arrastre en las selectividades de permeación y el flujo de H₂ permeado. (a) Selectividades H₂/CH₄ y H₂/CO₂ y (b) H₂ permeado.

Rh(0,6%)/La₂O₃ (W/F=2,4 x 10⁻³ g h ml⁻¹), mezcla reaccionante CH₄:CO₂:Ar (1:1:1,1), T= 450°C, área de permeación = 7,3 cm².

Se observa que ambas membranas son promisorias para su empleo en reactor de membrana para la reacción de reformado seco de metano, ya que presentan selectividades de permeado H₂/CH₄ > 100, altos porcentajes de recuperación de H₂ cercanos a 80%, y altos flujos de hidrógeno.

Caracterización de las membranas

Las membranas estudiadas se templaron a 500°C durante un tiempo mayor a 150 h, luego se evaluaron desde 450° hasta 400° C en H₂ y N₂ puros entre 220 y 270 h. Finalmente se emplearon en el RM para la reacción de reformado seco durante 60 h a 450°C, siendo el tiempo total de tratamiento térmico y uso mayor a 450 h. Luego las membranas se caracterizaron empleando DRX, SEM, EDS y XPS.

Difracción de rayos X

Los difractogramas de ambas membranas se muestran en la Figura 8.3. En la membrana de PdAg-19/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS, luego del tratamiento térmico en atmósfera reductora de H₂ a 500°C (Figura 8.3.a), se observan los picos correspondientes a la aleación, pero con hombros correspondientes al paladio, por ende la aleación aún no se formó completamente. Se puede deducir por lo tanto, que se requieren temperaturas mayores para la formación completa de la aleación, o bien, favorecer un contacto más íntimo entre la plata y el paladio en la etapa de síntesis.

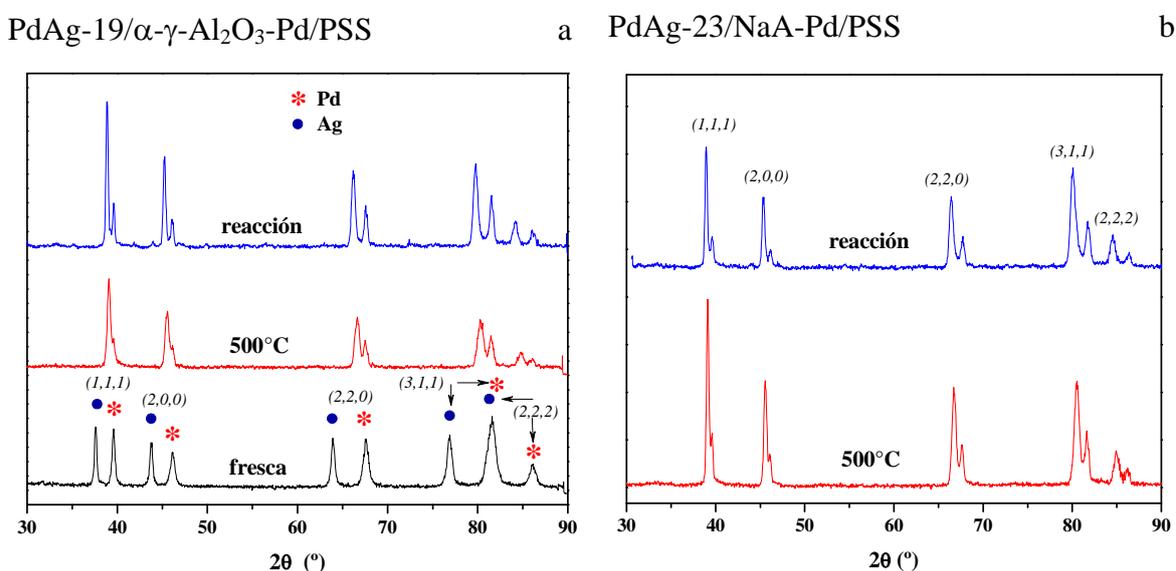


Figura 8.3. Difractogramas de las membranas frescas, después del tratamiento térmico a 500° C y posterior a su empleo en reactor de membrana (> 450 h en flujo de gases).

Los difractogramas realizados a ambas membranas, luego de la reacción de reformado seco de metano, muestran un leve distanciamiento ($\sim 0,2^\circ$) entre los picos de reflexión de la aleación y del paladio (ver Figura 8.4) del plano $(1,1,1)$, no obstante las intensidades relativas entre los picos permanecen constantes.

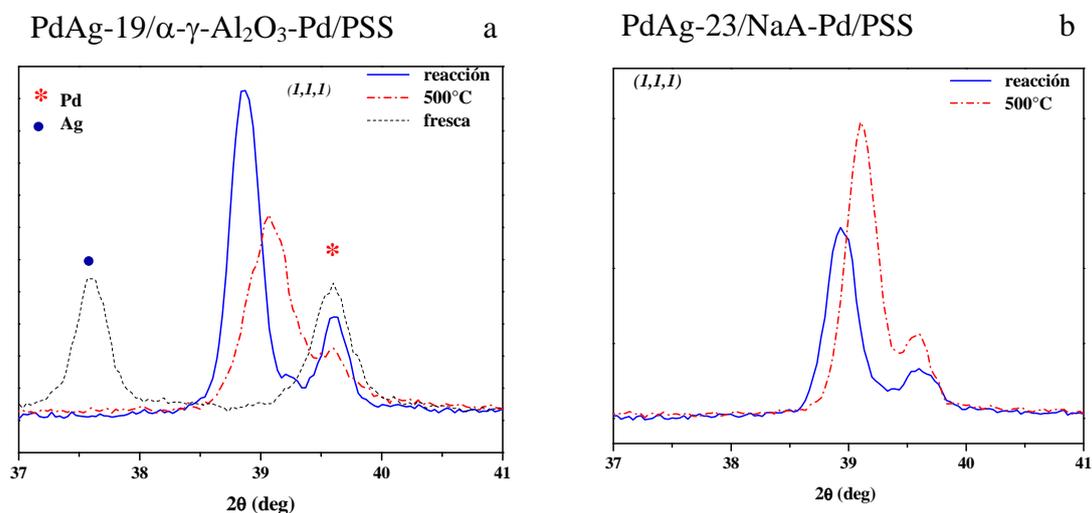


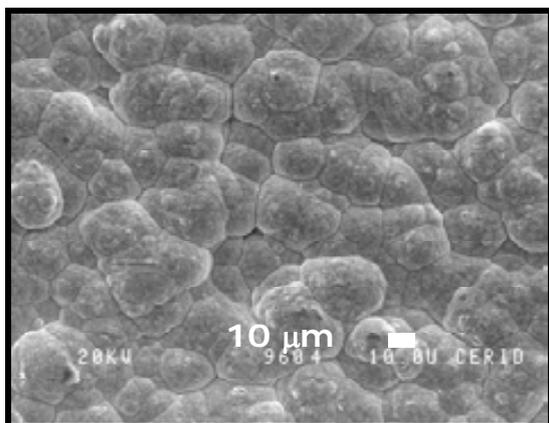
Figura 8.4. Difractogramas en la zona del plano $(1,1,1)$.

Estos difractogramas son similares a los obtenidos previamente, indicando que las condiciones de reacción empleadas (temperatura, composición de la mezcla reaccionante) no afectaron la estructura cristalina de las membranas de Pd-Ag.

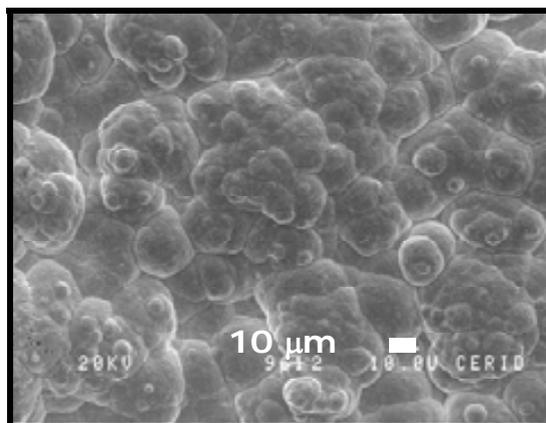
Microscopía de barrido electrónico (SEM)

La Figura 8.5 muestra las micrografías SEM de vista frontal de las membranas Pd-Ag posterior a su empleo en el reactor de membrana. Se observa la morfología característica de la película de Pd-Ag sintetizada mediante electroless plating con límites de los depósitos bien definidos [6]. No obstante, la membrana PdAg-23/NaA-Pd/PSS (ver Figura 8.5.b) posee una gran cantidad de depósitos pequeños ($5-10\ \mu\text{m}$) de forma redondeada, los cuales crecieron sobre otros de mayor tamaño, a diferencia de la membrana PdAg-19/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS que sólo muestra depósitos grandes ($20-50\ \mu\text{m}$), de forma irregular en toda su superficie externa. Por otro lado, esta membrana presenta una estructura más abierta a nivel superficial (Figura 8.5.c). Puede observarse en la

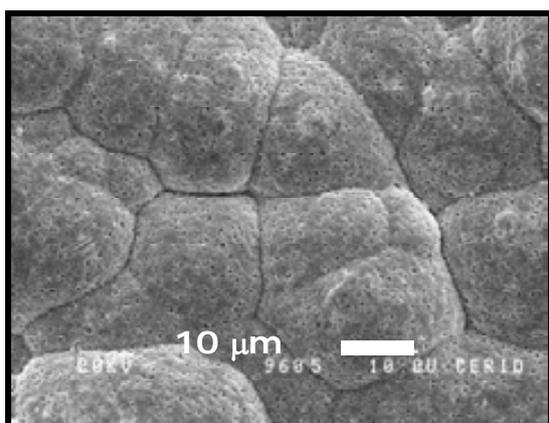
membrana PdAg-19/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS pequeñas partículas blancas y brillosas correspondientes a alúmina y Pd, debe tenerse presente que las alúminas fueron pre-activadas. Este efecto, no se observa con la ZNaA.

a PdAg-19/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS

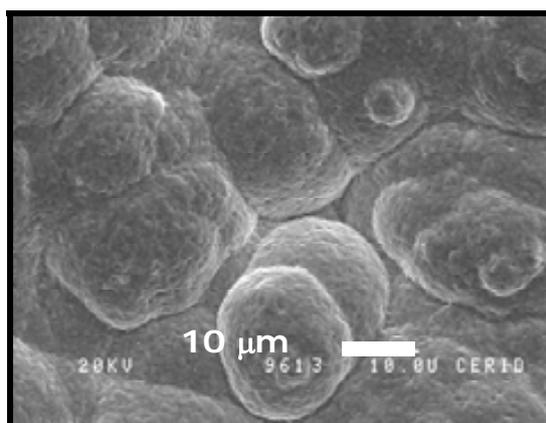
a PdAg-23/NaA-Pd/PSS



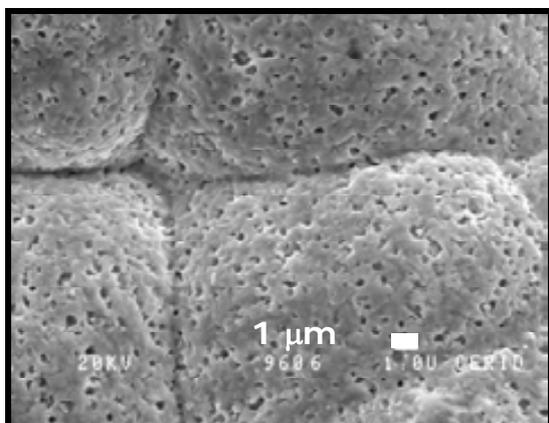
b



b



c



c

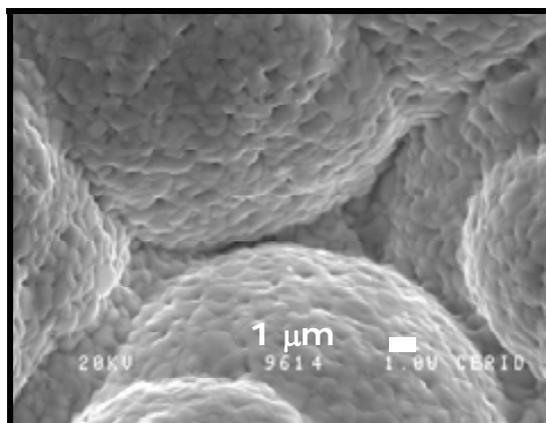
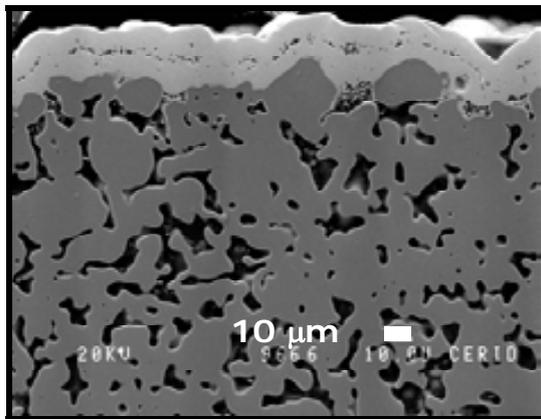
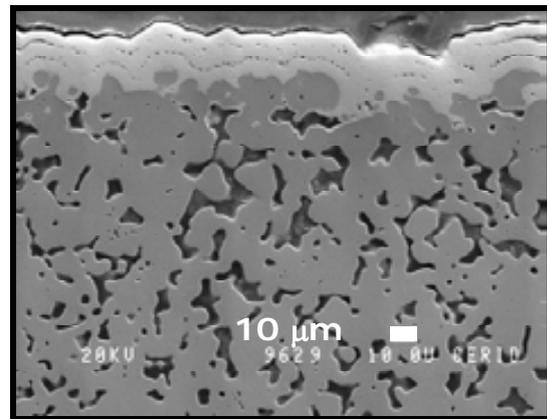


Figura 8.5. Micrografías SEM de vista frontal con diferentes magnificaciones de ambas membranas (> 450 h en flujo de gases).

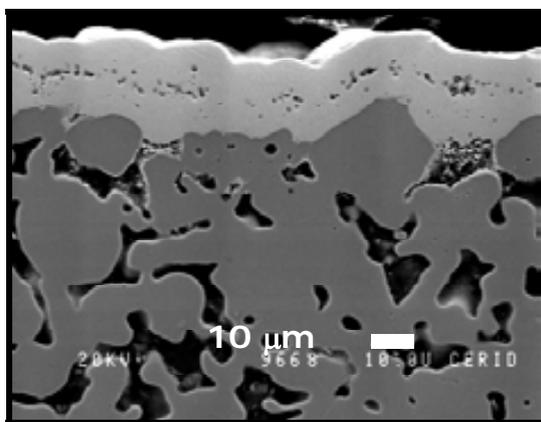
a PdAg-19/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS



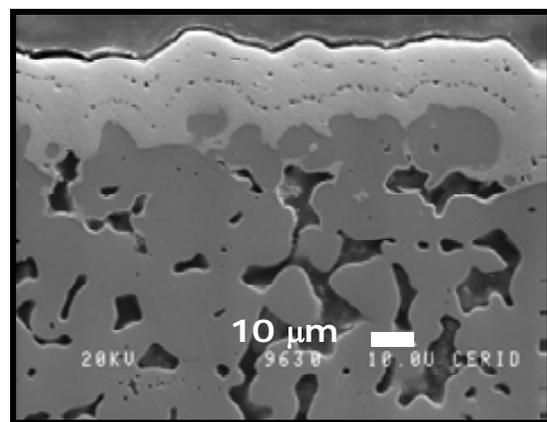
a PdAg-23/NaA-Pd/PSS



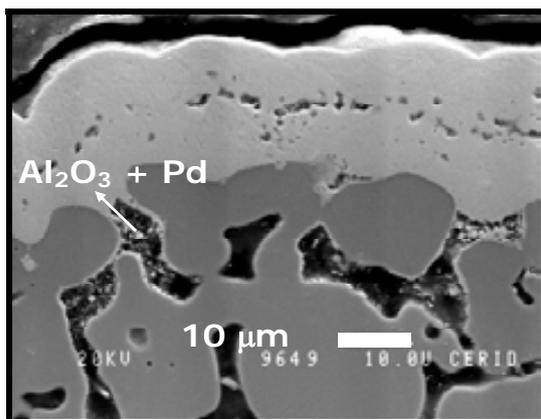
b



b



c



c

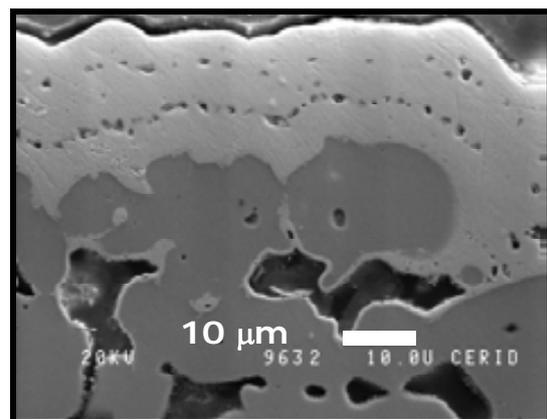


Figura 8.6. Micrografías SEM de vista transversal con diferentes magnificaciones de ambas membranas (> 450 h en flujo de gases).

Observando las micrografías de la vista transversal (Figura 8.6) puede decirse que la modificación del sustrato se llevó a cabo principalmente dentro de los poros,

permitiendo que la deposición autocatalítica de Pd y Ag se realice sobre todos los sitios de anclaje presentes en el sustrato (ver Figura 8.6), y en las zonas más externas de los poros, favoreciendo la adherencia entre la película metálica y el acero inoxidable poroso.

Espectroscopia de rayos X dispersiva en energía (EDS)

La composición elemental de las películas metálicas y de los sustratos modificados se analizó mediante EDS, la Figura 8.7 muestra las regiones medidas. La composición elemental promedio de la Ag en las películas de ambas membranas fue igual a 11%, inferior al valor buscado de 23 %, esto sugiere que la secuencia de síntesis empleada (Pág. 111) debería modificarse para lograr el porcentaje requerido. Además, puede observarse que la composición metálica no fue uniforme en el espesor de la membrana, sugiriendo que la aleación no se ha formado completamente, de acuerdo con lo observado mediante DRX (Figura 8.3). Notar que se produce un enriquecimiento de Ag en la superficie externa donde la concentración es de ~ 23% (Figura 8.7).

Las medidas realizadas en los puntos x.1, x.2, x.3 y x.4 (x = a ó b) sobre los soportes modificados de ambas membranas (ver Figura 8.7) se resumen en la Tabla 8.1. En la membrana PdAg-19/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS se observa la presencia de Pd y Al, además de los elementos propios del acero. En los poros más externos la concentración de Pd es elevada (puntos a.1 y a.4) y la de Al es cercana al 16%. Sin embargo, en poros interiores la concentración de Pd disminuyó considerablemente e incluso no se detectó su presencia (a.3), en cambio la concentración de Al se incrementó hasta el 57%. En la membrana modificada con zeolita NaA se observan puntos que poseen Si y Al, en concentraciones similares (b.2 y b.3), esto es esperable pues la relación de Si/Al es igual a 1 en la zeolita NaA. Por otra parte, el Pd sólo se observó en alta concentración en un poro cercano a la superficie externa del sustrato (b.1). Puede decirse, que ambas modificaciones permiten que el Pd ingrese considerablemente sólo en los poros exteriores, en cambio el Al ó Al y Si (membrana PdAg-23/NaA-Pd/PSS) penetran hasta más de 40 μ m. Este comportamiento puede deberse a que existen dos etapas de recubrimiento con alúminas o zeolita NaA previas a las deposiciones breves de Pd.

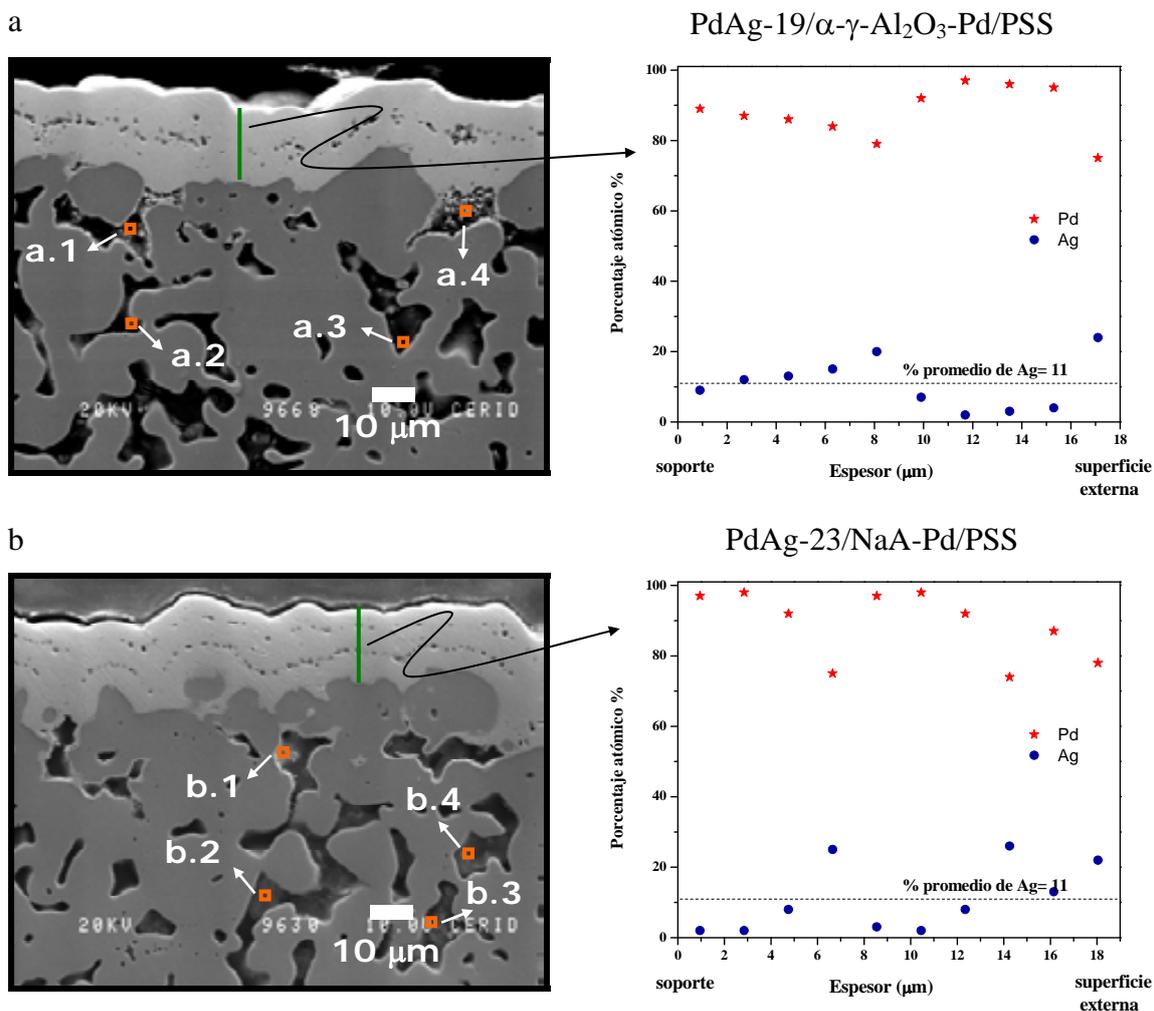


Figura 8.7. Medidas EDS de ambas membranas (> 450 h en flujo de gases).

Tabla 8.1. Concentraciones medidas sobre los poros del sustrato en ambas membranas mediante EDS.

Punto	Pd	Al	Si	Fe ^a	Ag
a.1	49	18	3	22	-
a.2	7	17	1	54	-
a.3		57	5	27	-
a.4	76	15		2	7
b.1	66	5	2	19	-
b.2	2	24	20	37	-
b.3	5	29	31	25	-
b.4	2	32	43	16	-

^a El % restante corresponde a Cr, Ni y Mo.

Concentraciones medidas en los puntos x.1, x.2, x.3 y x.4 de la imagen SEM(Figura 8.7.a y b).

Por otro lado, si se estima el espesor de las membranas, empleando para calcular el volumen específico de 11% de Ag obtenido mediante EDS, y se compara con el calculado previamente (Pág 107) se observa una diferencia entre ambos espesores inferior a 1 μm .

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Para estudiar la segregación superficial de los metales, las membranas se caracterizaron mediante XPS. Los espectros de los niveles internos de Ag 3d y Pd 3d de la membrana PdAg-23/NaA-Pd/PSS posterior al tratamiento térmico a 500°C, evaluación y reacción pueden observarse en la Figura 8.8. Los picos presentaron una muy buena resolución y las señales del Pd y la Ag 3d_{5/2} se observaron en $334,9 \pm 0,1$ eV y $367,7 \pm 0,1$ eV, respectivamente.

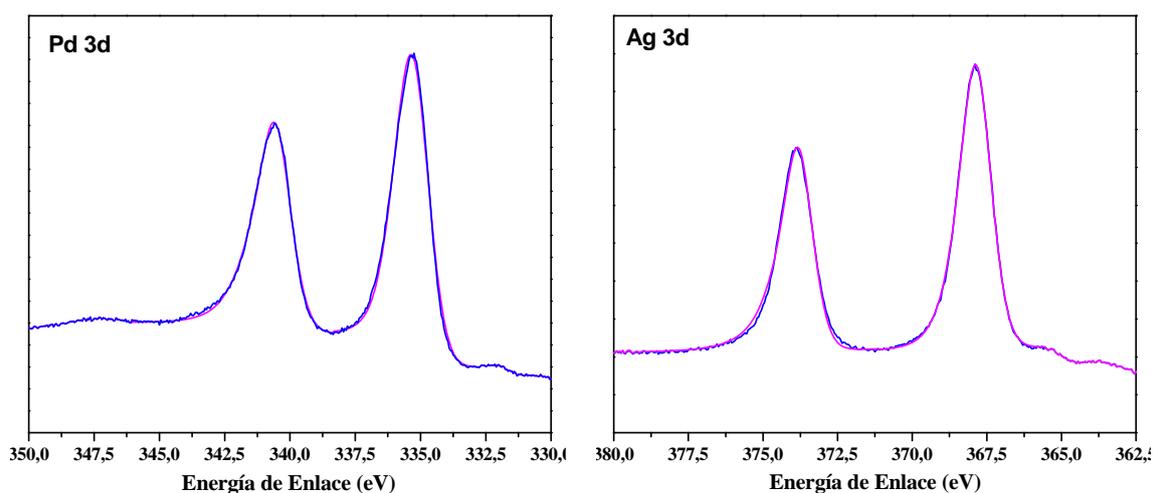


Figura 8.8. Espectros XP de Pd 3d y Ag 3d de la membrana PdAg-23/NaA-Pd/PSS (> 450 h en flujo de gases).

En la Tabla 8.2 se resumen las energías de enlace (EE) de las membranas sintetizadas, estos valores concuerdan con datos reportados por otros autores para aleaciones Pd-Ag. Ambas membranas presentan una concentración superficial de Ag superior a los valores determinados por EDS, la membrana PdAg-19/ α - γ -Al₂O₃-Pd/PSS presenta una composición elemental igual a 46,5 % Ag y 53,7 % Pd (Tabla 8.2). Para

ambas membranas el porcentaje de plata atómico superficial es similar a los obtenidos previamente.

Tabla 8.2. Energías de enlace y concentraciones relativas de Pd y Ag.

Membrana	Ag 3d _{5/2}	Pd 3d _{5/2}	Pd % XPS	Ag % XPS	Ag % EDS ^d
PdAg-19/Al ₂ O ₃ -Pd/PSS	367,4	334,8	53,5	46,5	32
PdAg-23/NaA-Pd/PSS	367,5	334,9	53,7	46,3	27
Pd/γ-Al ₂ O ₃ -Pd/PSS		335,1	100		
Ag pura ^a	368,3			100	
Pd puro ^b		335,4	100		
Pd49Ag51/C ^c	367,9	335,2	51	49	
Pd60Ag40/C ^c	367,85	335,35	60	40	

^a Medido en nuestro instrumento..

^b Referencia [7].

^c Referencia [8].

^d Valor medido sobre una muestra frontal de las membranas, analizada en una magnificación de 60 x.

8.2 Membrana de PdAg con deposiciones metálicas cortas

Se analizarán ahora los resultados en reacción de la membrana PdAg-20-500/α-γ-Al₂O₃/PSS, la cual se trató a 500°C. Los detalles de síntesis y permeación de gases puros se mostraron anteriormente (Págs. 135-148).

Evaluación en el RM

Las conversiones de CH₄ y CO₂ a 450°C obtenidas en el RM construido con la membrana PdAg-20-500/α-γ-Al₂O₃/PSS se muestran en la Figura 8.9.a. Se observa que la conversión del dióxido de carbono se acerca a la conversión de metano cuando el gas de arrastre se incrementa, debido a que al extraer el H₂ de la zona de reacción se desfavorece la reacción inversa del gas de H₂O (Figura 8.9.b). Notar que, a 70 ml min⁻¹ de gas de arrastre y a una temperatura de reacción igual a 450°C, la conversión de CH₄ es un 41 % superior al valor de equilibrio y el porcentaje de recuperación alcanza el 65 %.

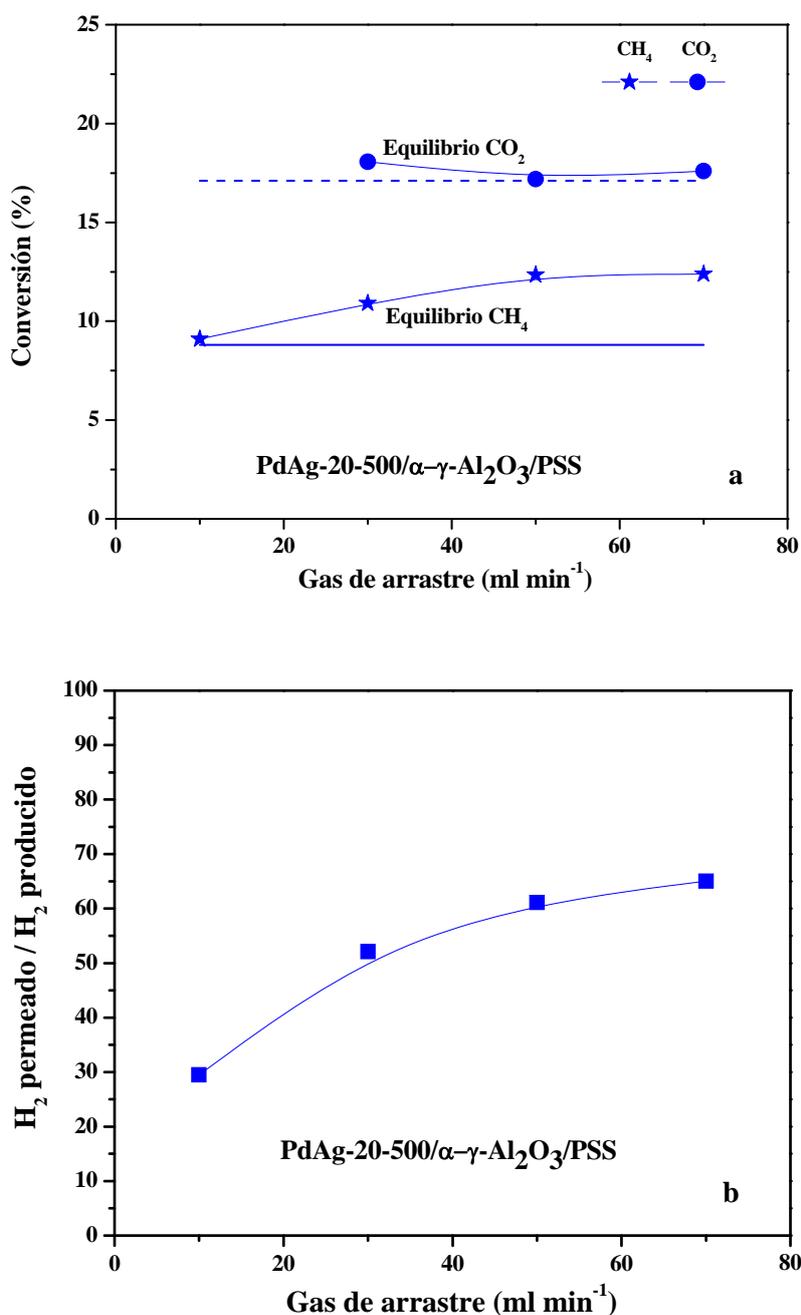


Figura 8.9. (a) Variación de las conversiones de los reactivos y (b) % de recuperación de H₂ con el gas de arrastre para la reacción de reformado seco.

Rh(0,6%)/La₂O₃ (W/F=2,4 x 10⁻³ g h ml⁻¹), mezcla reaccionante CH₄:CO₂:Ar (1:1:1,1), T= 450°C, área de permeación = 7,3 cm².

En la Figura 8.10 se muestran bajos valores de las selectividades de permeado, valores esperables teniendo en cuenta que la selectividad ideal (H₂/ N₂) estuvo

comprendida entre 165 y 205. Puede notarse que esta membrana presenta valores de selectividad de permeación, % de recuperación de H₂ y flujo de permeación bajos, comparados con la membrana reportada en Pág. 184.

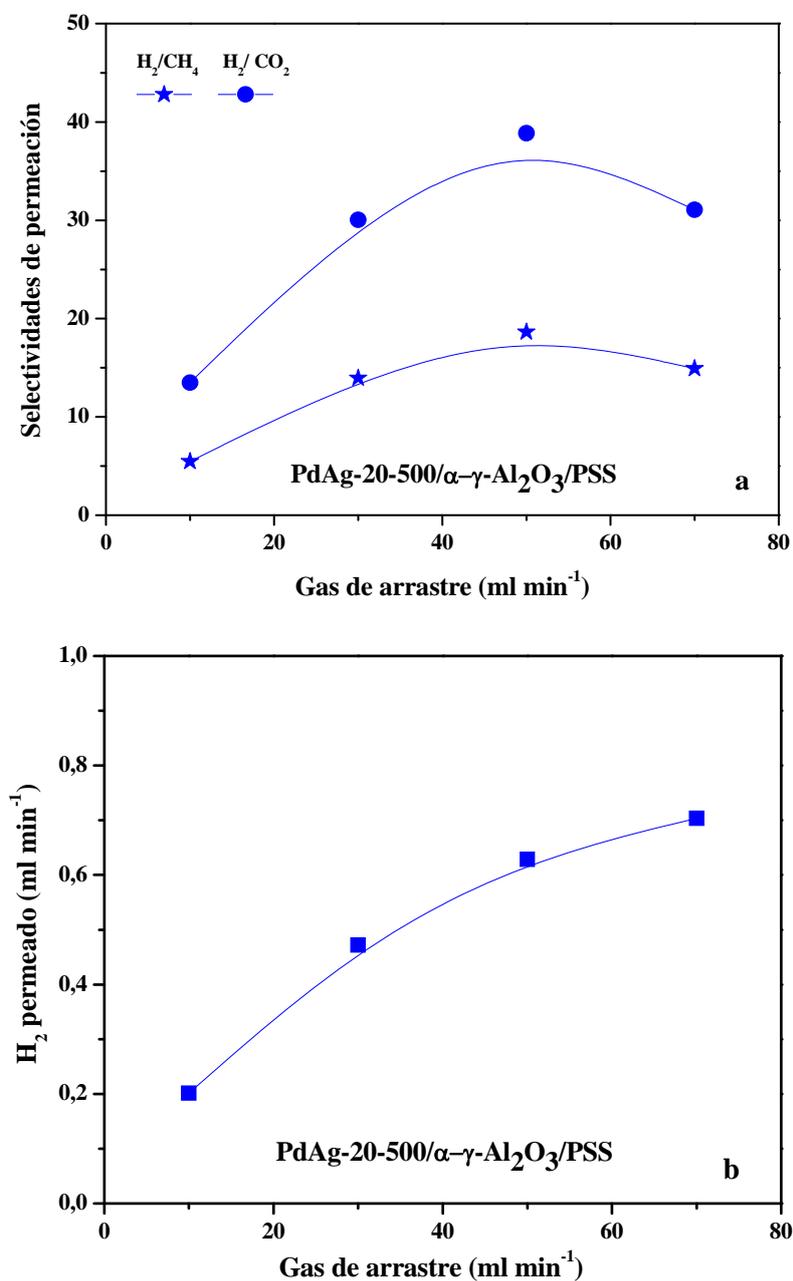


Figura 8.10. Comportamiento del reactor de membrana para la reacción de reformado seco. (a) Selectividad de H₂/CH₄ e H₂/CO₂. (b) H₂ permeado.

Rh(0,6%)/La₂O₃ (W/F=2,4 × 10⁻³ g h ml⁻¹), mezcla reaccionante CH₄:CO₂:Ar (1:1:1,1), T= 450°C, área de permeación = 7,3 cm².

Caracterización de la membrana

La membrana se trató térmicamente a 500°C 110 h, luego se evaluó desde 450° hasta 400° C en H₂ y N₂ puros 115 h. Finalmente se empleó en el RM para la reacción de reformado seco durante 60 h a 450°C, siendo el tiempo total de igual a 330 h. Luego la membrana se caracterizó empleando DRX, SEM, EDS y XPS.

Difracción de rayos X

El difractograma de la membrana PdAg-20-500/ α - γ -Al₂O₃/PSS luego de estar expuesta a las condiciones de reacción, muestra los picos de reflexión correspondientes a la aleación.

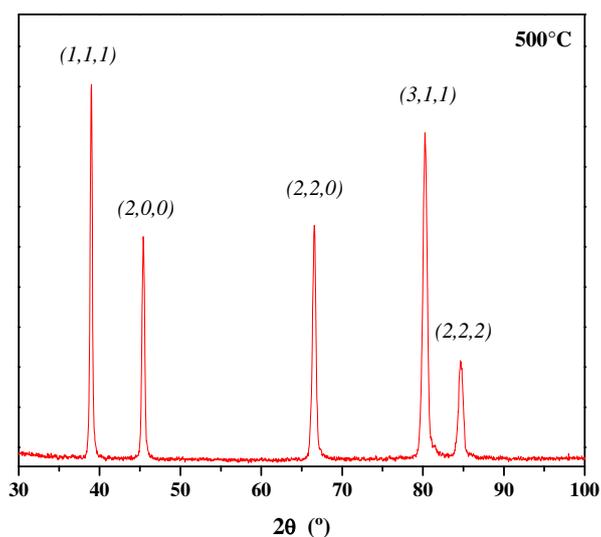


Figura 8.11. Difractograma de la membrana PdAg-20-500/ α - γ -Al₂O₃/PSS luego de reacción (> 330 h en flujo de gases).

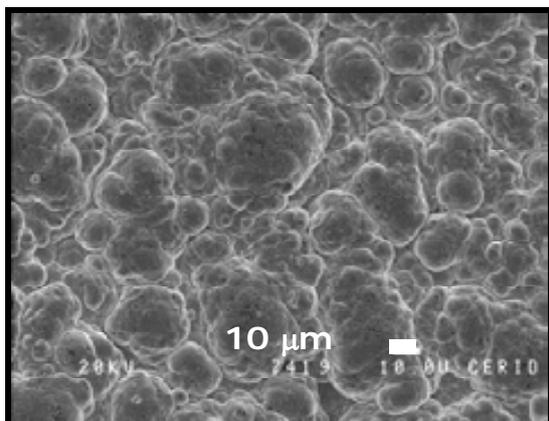
Cabe destacar, que la reacción no dio lugar a la formación de ninguna nueva fase, induciendo que las condiciones de reacción no afectaron la estructura de la membrana. En la Figura 8.11 se muestra el difractograma de la membrana PdAg-20-500/ α - γ -Al₂O₃/PSS, donde pueden notarse picos muy esbeltos pertenecientes a la aleación. A partir del promedio del parámetro de red obtenido con este difractograma y otros dos realizados en diferentes regiones de la membrana pudo

estimarse el porcentaje de la aleación en la zona más próxima a la superficie externa. El valor promedio del parámetro de red fue igual a 3,94009 Å (\pm 0,0019), que permitió estimar una concentración de Ag de 24,3 %, valor semejante se observó luego de la evaluación en H₂ y N₂ puros (Pág. 140). Cabe destacar, que esta composición es muy próxima a la deseada de 23 %.

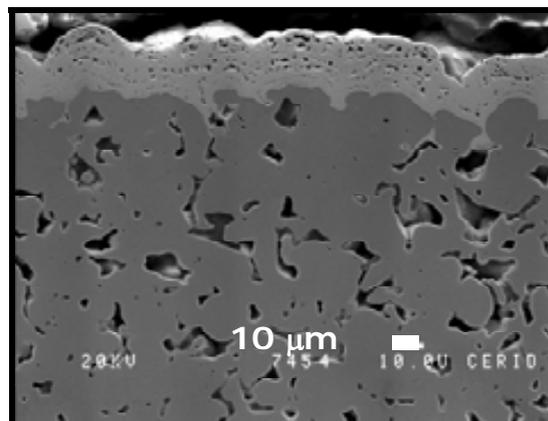
Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para analizar las características morfológicas de las deposiciones metálicas de Pd y Ag se empleó la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM). La vista frontal (Figura 8.12.a, b y c) presenta los depósitos característicos de Pd-Ag con límites bien marcados, evidenciándose defectos. La vista transversal (Figura 8.12.d, e y f) muestra una deposición metálica uniforme a lo largo de toda la superficie del sustrato modificado, con un espesor mayor en las zonas de apertura de poros. Por otro lado, es notoria la presencia de imperfecciones en líneas longitudinales correspondientes a las deposiciones de Ag.

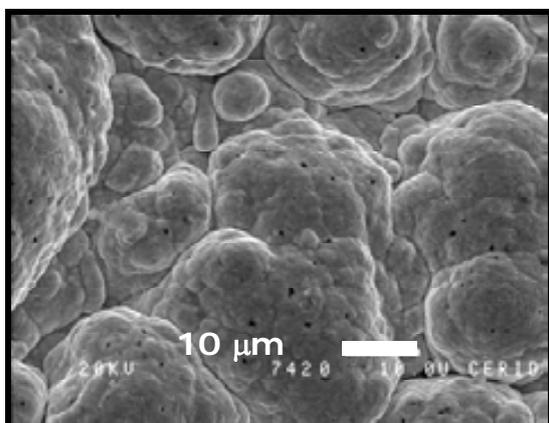
a Vista frontal



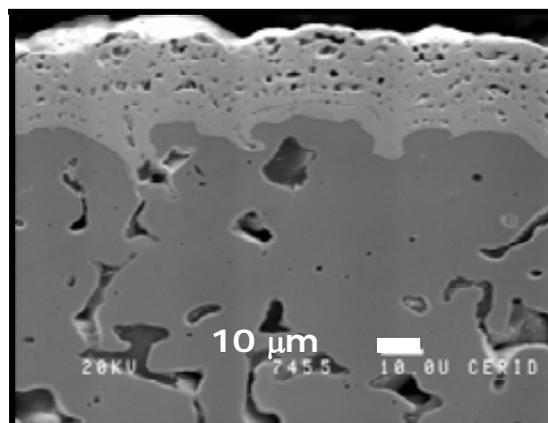
d Vista transversal



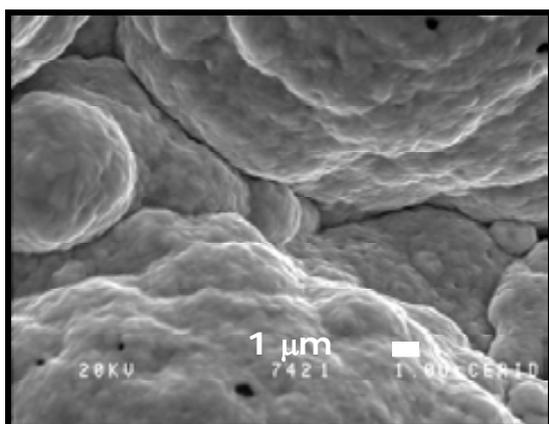
b



e



c



f

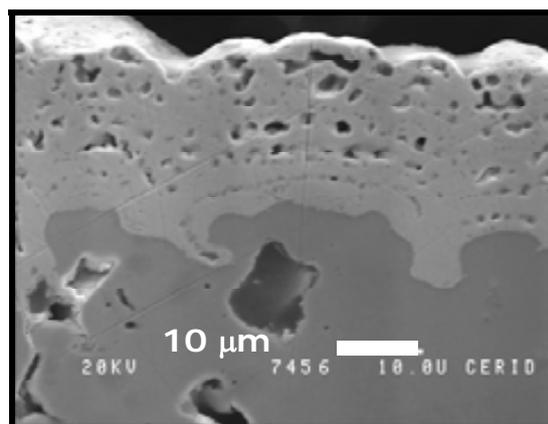


Figura 8.12. Micrografías SEM de vista frontal (a, b, c) y transversal (d, e, f) con diferentes magnificaciones de la membrana PdAg-20-500/ α - γ -Al₂O₃/PSS (> 330 h en flujo de gases).

Espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDS)

La composición elemental de los metales en la película metálica se estudió mediante espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDS) pudiendo observarse en la Figura 8.13 un valor promedio ~ 26 % cercano al deseado. Notar que el contenido de los metales se mantiene constante en los 12 μm más cercanos a la superficie externa.

Esta homogeneidad de la Ag y el Pd, junto con los difractogramas obtenidos luego de la evaluación (Pág 139) y la reacción (Figura 8.11) permitieron deducir que el tratamiento térmico a 500°C durante 110 h, para la secuencia experimental empleada (Pág. 132) fue suficiente para que se produzca la aleación en forma completa.

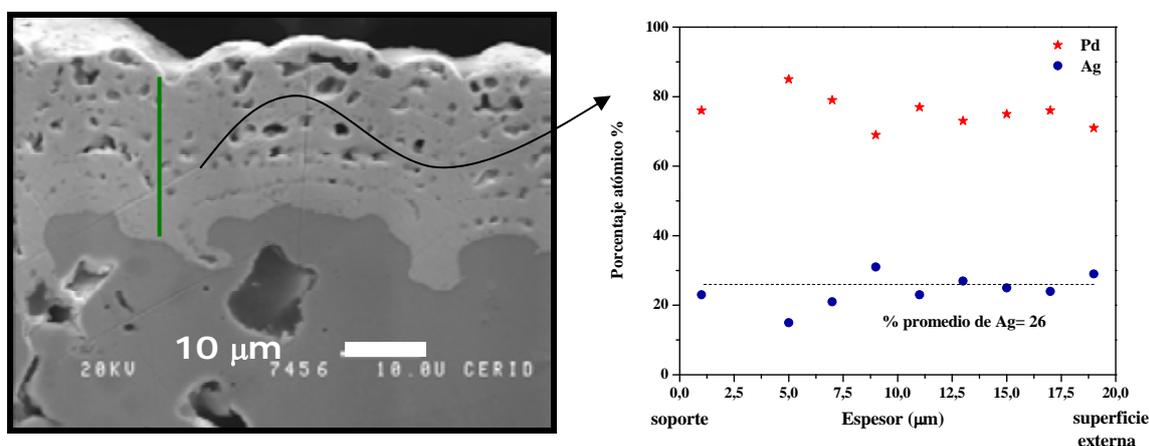


Figura 8.13. Resultados EDS de la membrana PdAg-20-500/α-γ-Al₂O₃-Pd/PSS.
(> 330 h en flujo de gases).

Por otro lado, en los primeros dos puntos de análisis EDS (Figura 8.13), cercanos a la superficie externa de la membrana, el contenido promedio de plata es igual a 26,5 % de Ag. Esta composición es similar a la obtenida mediante DRX (24,3 %).

Puede concluirse, que en esta membrana la aleación se formó completamente y el % de Ag obtenido es el deseado. Sin embargo, la membrana presenta bajos rendimientos en el RM, originados por la naturaleza dendrítica de los depósitos de plata que generan imperfecciones en la aleación con la consiguiente disminución de la selectividad.

8.3 Membrana Pd/NaA-SH1-vac/PSS

Ahora se mostrarán los resultados de reacción de la membrana de Pd puro, cuyo sustrato se modificó mediante síntesis hidrotérmica de zeolita NaA. Esta membrana se seleccionó para su aplicación en el reactor de membrana, debido a sus altos flujos de H₂, como así también por sus elevadas selectividades ideales H₂/N₂ > 1000. Los datos de la síntesis y de la evaluación se detallaron previamente (Págs. 65-76). La membrana estudiada se activó a 350°C 75 h, luego se evaluó desde 400°C a 450°C en H₂ y N₂ 100 h. Finalmente se empleó en el RM para la reacción de reformado seco durante 60 h a 450° y 500°C, siendo el tiempo total igual a 250 h.

Evaluación

Debido a su alto rendimiento la membrana se evaluó en reacción a dos temperaturas, 450° y 500°C. En las Figura 8.14 y Figura 8.15 se muestran las conversiones para cada temperatura, las cuales alcanzan valores aproximadamente constantes cuando se emplean caudales de gas de barrido mayores a 50 ml min⁻¹, siendo las conversiones de CH₄ iguales a 17,4 % y 24,9 % a 450° y 500°C respectivamente.

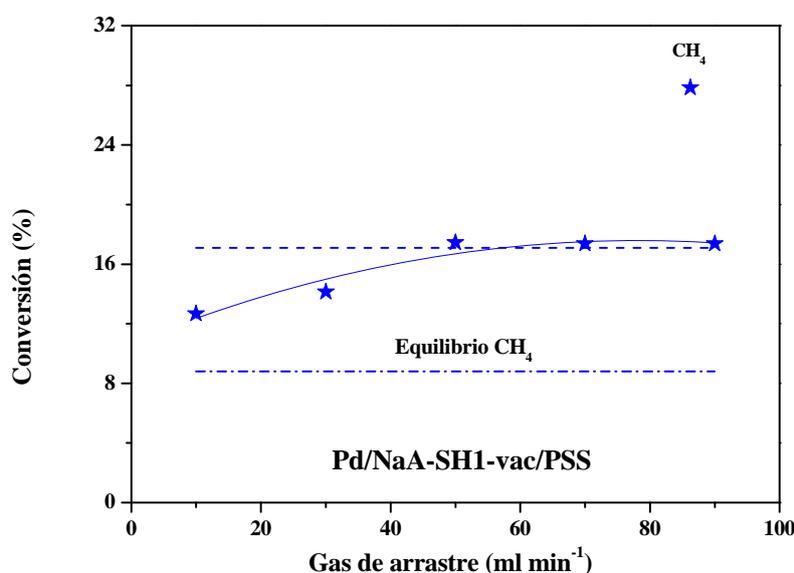


Figura 8.14. Variación de la conversión de CH₄ con el gas de arrastre para la reacción de reformado seco a 450°C.

Rh(0,6%)/La₂O₃ (W/F=2,4 x 10⁻³ g h ml⁻¹), mezcla reaccionante CH₄:CO₂:Ar (1:1:1,1), área de permeación = 7,3 cm².

El incremento en la conversión de CH₄ fue de 97 % y 53 % respecto a la conversión de equilibrio a 450° y 500°C, respectivamente.

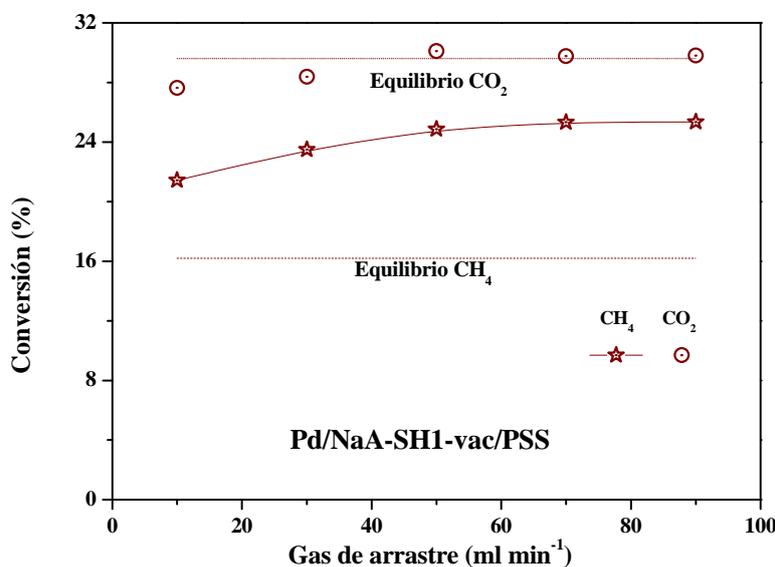
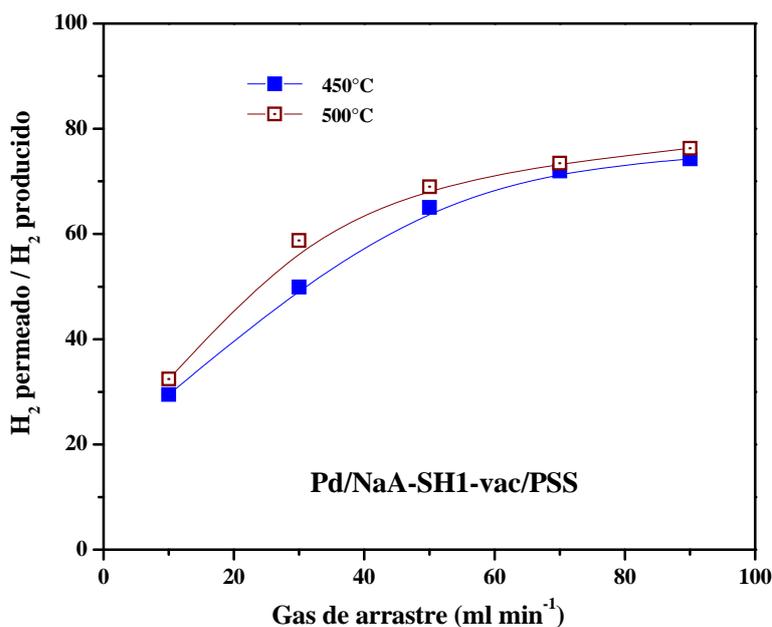


Figura 8.15. Variación de la conversión de CH₄ y CO₂ con el gas de arrastre para la reacción de reformado seco a 500°C.

Rh(0,6%)/La₂O₃ (W/F=2,4 x 10⁻³ g h ml⁻¹), mezcla reaccionante CH₄:CO₂:Ar (1:1:1,1), área de permeación = 7,3 cm².

En la Figura 8.16 se muestra la relación entre el hidrógeno permeado y el producido (recuperación de H₂) en función del caudal de gas de arrastre y en la Figura 8.17.a las altas selectividades de permeación de H₂/CH₄ y H₂/CO₂. A partir de las concentraciones relativas de los gases en la corriente de permeado, también pudo determinarse la pureza del H₂ obtenido. En la condición óptima de selectividad H₂/CH₄ (227) observada a 50 ml min⁻¹ y 450°C (Figura 8.17.a) la pureza del hidrógeno permeado fue de 99,5 %. Este valor supera el máximo que presentan las membranas PdAg-19/α-γ-Al₂O₃-Pd/PSS y PdAg-23/NaA-Pd/PSS Pd igual a 99 y 98,8 % (a 90 ml min⁻¹), respectivamente.

Figura 8.16. Recuperación de H₂.

Rh(0,6%)/La₂O₃ (W/F=2,4 x 10⁻³ g h ml⁻¹), mezcla reaccionante CH₄:CO₂:Ar (1:1:1,1), área de permeación = 7,3 cm².

No se mostraron resultados de la relación H₂/CO₂ ya que en esta membrana altamente selectiva al hidrógeno, el CO₂ presentó valores de concentración en el permeado cercanos al límite de detección del cromatógrafo.

El H₂ permeado mostró un incremento notorio con la temperatura de reacción (Figura 8.17.b), alcanzándose un valor de 1,8 ml min⁻¹ a 500°C y 90 ml min⁻¹ de gas de barrido. Este comportamiento se debe a que tanto la producción de hidrógeno (reacción endotérmica) como su permeación (ley de Sievert) se ven favorecidas por el incremento de la temperatura.

Teniendo presente el considerable incremento de las conversiones y del caudal de permeado, y que tanto las selectividades como el porcentaje de recuperación se mantuvieron constantes al aumentar la temperatura. Puede concluirse que la temperatura de 500°C es altamente atractiva para este sistema reaccionante, pues se mejoraron las condiciones de reacción sin detrimento de la calidad de la membrana.

Esta membrana no se caracterizó mediante DRX, SEM, EDS y XPS, pues la película metálica de Pd fue estudiada exhaustivamente en membranas obtenidas con

similar método de preparación observándose que no hubo variaciones morfológicas, de composición a nivel superficial y volumétrica después del tratamiento a altas temperaturas.

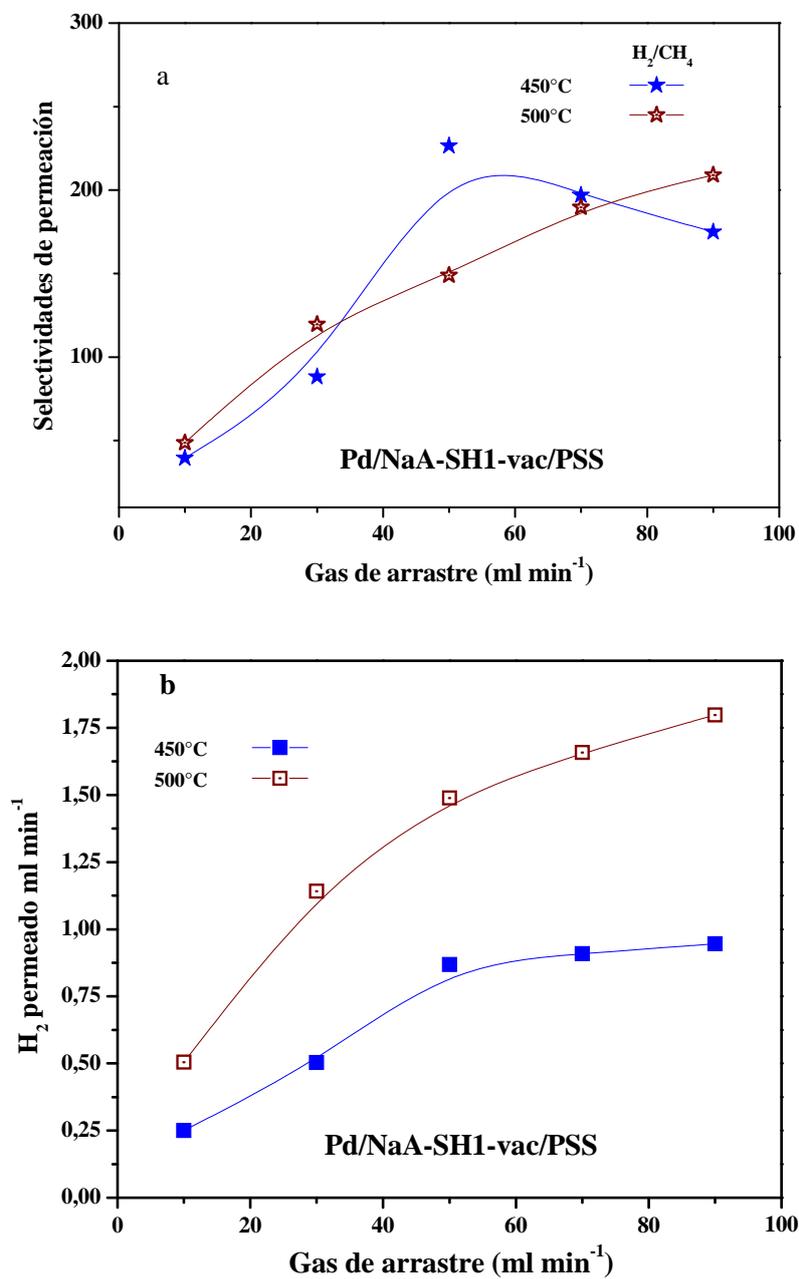


Figura 8.17. Producción y pureza del hidrogeno permeado en el RM. Selectividad de H₂/CH₄ e H₂/CO₂ (a). H₂ permeado (b).

Rh(0,6%)/La₂O₃ (W/F=2,4 x 10⁻³ g h ml⁻¹), mezcla reaccionante CH₄:CO₂:Ar (1:1:1,1), área de permeación = 7,3 cm².

8.4 Comparación entre reactores de membranas propios

En la Tabla 8.3 se resumen los valores de la conversión de metano y CO₂, el porcentaje de recuperación y las selectividades de permeación obtenidas empleando las membranas anteriormente descritas.

Tabla 8.3. Membranas de Pd y Pd-Ag empleadas en el RM para la reacción de reformado seco de metano.

Membrana ^a	T reacción	χ_{CH_4}	% de aumento de χ_{CH_4}	H ₂ permeado/ H ₂ producido	Select. perm. H ₂ /CH ₄	H ₂ permeado (ml min ⁻¹)	Pureza H ₂ %
PdAg-19/Al ₂ O ₃ - Pd/PSS	450	14,5	65	70	112	0,893	98,8
PdAg-23/NaA- Pd/PSS	450	14,8	68	79	86	0,949	98,4
PdAg-20-500/ α - γ -Al ₂ O ₃ /PSS	450	12,4	41	65	15	0,703	91
Pd/NaA-SH1- vac/PSS	450	17,4	98	72	197	0,909	99,5
Pd/NaA-SH1- vac/PSS	500	25,3	56	73	190	1,658	99,5

^a Datos obtenidos para un caudal de gas de barrido igual a 70 ml min⁻¹.

χ_{CH_4} = conversión de reacción del metano [adimensional].

Si bien la membrana PdAg-23/NaA-Pd/PSS presentó un 79 % de recuperación mayor a la membrana Pd/NaA-SH1-vac/PSS, debe destacarse que esto puede deberse a la menor selectividad de la primera.

La membrana Pd/NaA-SH1-vac/PSS fue la que reportó el mayor rendimiento para su empleo en un reactor de membrana en la reacción de reformado seco. La recuperación de H₂ alcanzó ~ el 72 % y la selectividad H₂/CH₄ dobló el valor de 100, que Oyama et al. [5] propusieron como límite para obtener altos rendimientos en los RMs.

8.5 Conclusiones

Las condiciones de reacción empleadas no afectaron la estructura cristalina, ni la morfología típica de las membranas compuestas.

Las membranas de Pd-Ag modificadas mediante recubrimiento por inmersión mostraron ser estables térmicamente, se mantuvieron a temperaturas entre 400° y 500°C durante más de 20 días.

La membrana de Pd-Ag con deposiciones cortas, presentaron defectos a lo largo de todo el espesor de la película metálica producidos por la naturaleza dendrítica de las deposiciones de plata. Estas imperfecciones fueron las causantes de los valores bajos de selectividades obtenidos en reacción.

La membrana desarrollada Pd/NaA-SH1-vac/PSS de mayor selectividad ideal, presentó el mejor comportamiento para la reacción de reformado seco de metano en RM. A 500° C mostró los más altos valores de conversión, selectividad de permeado y flujo de permeación, obteniendo hidrógeno con una pureza de 99,5 %.

8.6 Bibliografía

- [1] S. Irusta, J. Múnera, C. Carrara, E. Lombardo, L. Cornaglia, *Appl. Catal., A* 287 (2005) 147.
- [2] J. Múnera, S. Irusta, E. A. Lombardo, L.M. Cornaglia, *Appl. Catal., A* 245 (2003) 383-395.
- [3] DOE Hydrogen Program USA, FY 2008 Annual Progress Report. http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/annual_reports.html.
- [4] B. Arstad, H. Venvik, H. Klette, J.C. Walmsley, W.M. Tucho, R. Holmestad, A. Holmen, R. Bredesen, Studies of self-supported 1.6 mm Pd/23 wt.% Ag membranes during and after hydrogen production in a catalytic membrane reactor, *Catal. Today* 118 (2006) 63.
- [5] S.T. Oyama, H. Lim, An operability level coefficient (OLC) as a useful tool for correlating the performance of membrane reactors, *Chem. Eng. J.* 151 (2009) 351.
- [6] M.E. Ayturk, E.E. Engwall, Y.H. Ma, Microstructure analysis of the intermetallic diffusion-induced alloy phases in composite Pd/Ag/porous stainless steel membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 4295.
- [7] M. Brun, A. Berthet, J.C. Bertolini, XPS, AES and Auger parameter of Pd and PdO, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 104 (1999) 55.
- [8] P. Ptacek, Z. Bastl, XPS characterization of supported bimetallic palladium–silver clusters, *Appl. Surf. Sci.* 45 (1990) 319.

CAPITULO 9

Conclusiones y perspectivas futuras

*Da lo que tienes para que merezcas recibir lo que te falta.
San Agustín*

CAPITULO 9

Conclusiones y perspectivas futuras

9.1 Conclusiones generales

En esta Tesis se sintetizaron membranas de Pd y Pd-Ag mediante deposición autocatalítica, obteniendo selectividades ideales (H_2/N_2) entre 100 y 1000 a $450^\circ C$ y $\Delta P = 100$ kPa y flujos de H_2 entre 0,04 y $0,16 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Se logró mediante síntesis hidrotérmica de zeolita Na A y recubrimiento por inmersión de alúminas y zeolita NaA, modificar satisfactoriamente el sustrato. El propósito de esta modificación fue lograr una barrera difusiva efectiva y reducir el tamaño de poros del sustrato.

Se optimizó el contenido de Ag en la película metálica alcanzando el valor óptimo de 23 %, ajustando parámetros de síntesis tales como temperatura, concentración del metal, tiempo.

Se logró formar completamente la aleación Pd-Ag a $500^\circ C$, optimizando la secuencia de síntesis de los metales y el tiempo de cada deposición. No obstante, no pudo disminuirse el crecimiento dendrítico característico de la plata.

Cuando la aleación se obtuvo en forma completa, fue posible corroborar el porcentaje de los metales determinado mediante EDS a partir de la estimación del parámetro de red de la aleación empleando difracción de rayos X.

Se estudió la segregación superficial de Pd y Ag mediante XPS, encontrándose un enriquecimiento superficial de plata que se vio influenciado por la presencia de H_2 y por la temperatura de templado. La formación superficial de la aleación de paladio y plata se observó mediante el análisis de las energías de enlace de los niveles internos de ambos metales.

Se optimizó mediante una cuidadosa preparación las muestras para SEM y EDS, en corte transversal que permitió obtener información de las membranas compuestas sintetizadas. Se logró de este modo estudiar la estructura porosa del sustrato modificado y de la película de Pd y Pd-Ag, como así también la distribución de los componentes en la profundidad de la membrana.

Pudo aislarse la contribución Sievert del flujo total de hidrógeno, a partir del procesamiento de los datos de permeación, los cuales permitieron determinar los flujos Knudsen y Sievert. Esto permitiría realizar un análisis comparativo correcto con las membranas compuestas de Pd y sus aleaciones, reportadas en la literatura. Sin embargo hay escasos trabajos que presenten un estudio completo del mecanismo de permeación del hidrógeno y sus distintas contribuciones.

Las membranas más representativas se aplicaron en un reactor de membrana para la reacción de reformado seco. Se empleó Rh(0,6)/La₂O₃ como catalizador, las temperaturas de evaluación fueron 450° y 500° C y se alimentó la mezcla reaccionante CH₄:CO₂:Ar (1:1:1,1). La membrana Pd/NaA-SH1-vac/PSS fue la que presentó el mejor rendimiento para esta reacción. El flujo de H₂ permeado fue > 1,75 ml min⁻¹, la recuperación de hidrógeno fue cercana al 73 % y las selectividades de H₂/CH₄ ~ 200.

9.2 Perspectivas futuras

A partir de los resultados mostrados en la tesis y las conclusiones generales se ha propuesto realizar actividades futuras para completar este trabajo, las cuales se mencionan a continuación.

Optimizar los espesores metálicos sin detrimento de las selectividades ideales (H₂/ N₂), para disminuir la resistencia a la transferencia de materia, y obtener así altos flujos de permeación para el hidrógeno. Esto trae aparejado un menor requerimiento de paladio bajando el costo de las membranas. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos con la zeolita NaA se propone emplear diferentes tipos de zeolitas como modificadores del sustrato. El método de deposición a utilizar será tanto la síntesis hidrotérmica como recubrimiento por inmersión.

En caso de películas de Pd-Ag, se propone optimizar la deposición de plata para evitar el crecimiento dendrítico de este metal. Para lograr este objetivo, debe considerarse en primer lugar ajustar las condiciones de deposición para la técnica empleada hasta ahora “deposición autocatalítica”. La segunda opción es emplear electroplating para depositar la Ag que podría desfavorecer el crecimiento vertical característico de este metal.

Evaluar las membranas compuestas de Pd y Pd-Ag en condiciones de mezclas, que contengan CO, CO₂, CH₄ para estudiar el efecto de estos gases sobre la permeación de hidrógeno.

Emplear las membranas sintetizadas de Pd y Pd-Ag en un reactor de membrana, para la reacción de reformado seco y combinado de metano, empleando catalizadores más activos, como pueden ser Rh/La₂O₃-SiO₂ y Ru/La₂O₃. La otra reacción que resulta interesante emplear en el reactor de membrana es la reacción inversa del gas de agua. Cabe destacar que actualmente en el grupo, se está optimizando el catalizador (Ru/Fe₂O₃- SiO₂) para esta reacción.

ANEXOS

Se puede quitar a un general su ejército, pero no a un hombre su voluntad.
Confucio

ANEXO I

Sistemas cristalinos

En este Anexo se busca resumir parámetros asociados a los sistemas cristalinos, necesarios para una mejor interpretación de resultados que se muestran de difracción de rayos X (DRX), en los diversos capítulos de este trabajo.

Un *crystal* es un sólido ordenado en tres dimensiones. El orden del cristal se debe al apilamiento de una unidad fundamental con una geometría básica, denominada *celda unidad*, que se repite y cuyo empaquetamiento define la *simetría del cristal*. Para definir las características externas de un cristal se emplean las coordenadas geométricas. Los ejes de referencia x , y , z son denominados *ejes cristalográficos*. Estas unidades tienen asociados *parámetros de celda* o *parámetros cristalográficos*, que son las *longitudes* a , b , c y los *ángulos* α , β y γ que forman la celda y que coinciden con los ejes cristalográficos x , y , z (ver Figura AI.1).

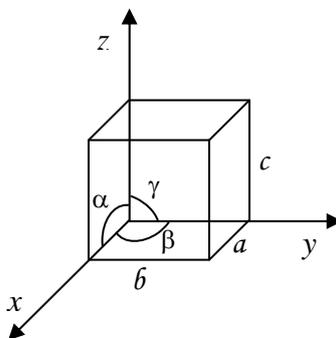


Figura AI.1. Celda unitaria.

Los cristales pueden clasificarse, en función de los ejes de rotación e inversión que poseen, en *siete sistemas cristalinos* o *sistemas de ejes cristalográfico*. Cada sistema cristalino, poseerá entidades imaginarias, formadas por un átomo o un grupo de átomos denominadas *puntos reticulares*. Sólo existen 14 posibilidades, conocidas como *redes de Bravais*, para distribuir los puntos reticulares en el sistema cristalino y que presente en las diversas posiciones el mismo entorno. En la Tabla AI.2 se muestran los sistemas cristalinos, con las diversas redes de Bravais posibles.

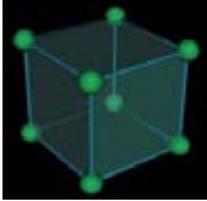
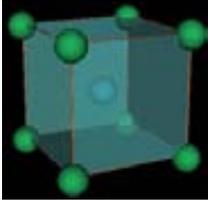
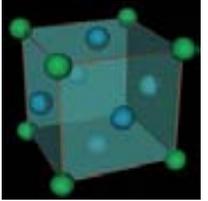
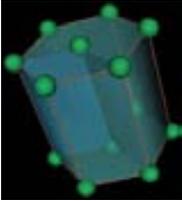
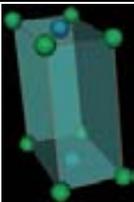
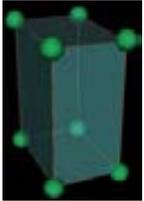
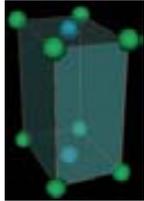
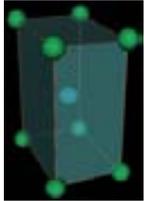
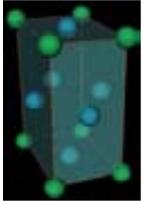
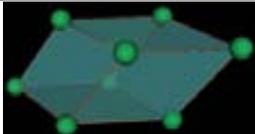
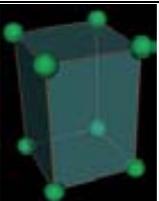
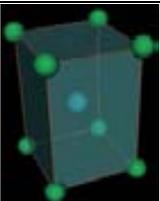
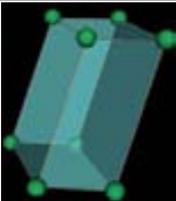
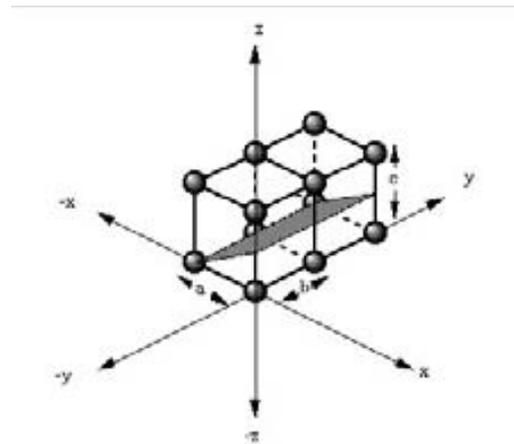
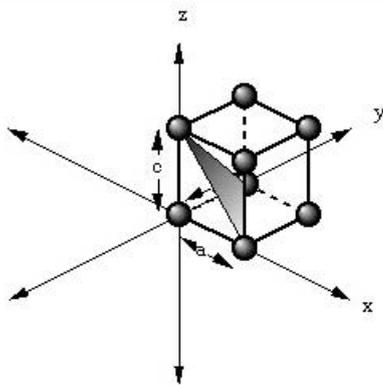
Sistema cristalino	Redes de Bravais			
Cúbico	 Simple	 Centrada en el cuerpo	 Centrada en las caras	
Hexagonal	 Hexagonal			
Monoclínico	 Simple	 Centrada en las bases		
Ortorrómbico	 Simple	 Centrada en las bases	 Centrada en el cuerpo	 Centrada en las caras
Romboédrico	 Romboédrica			
Tetragonal	 Simple	 Centrada		
Triclínico	 Triclínica			

Figura AI.2. Combinación de los siete sistemas cristalinos y de las redes de Bravais.

AI.1 Los índices de Miller

Las caras de un cristal son planas en las tres dimensiones del espacio, y quedan contenidas en un plano, según los ejes cristalográficos elegidos (x, y, z) [1]. Teniendo en cuenta, el plano original y las intersecciones con cada eje cristalográfico (arbitrariamente a cada intersección se le confiere un número entero) pueden definirse tres números, de suma utilidad para definir una red cristalina, denominados *índices de Miller*. Estos índices son las inversas de las intersecciones. Todo plano paralelo a la cara del cristal tendrá índices proporcionales. A modo ilustrativo, en la Figura AI.3 se muestran diversos índices de Miller en un sistema cúbico.



	a	b	c
Intercepción	1	1	1
Recíproca	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$
Valor resultante	1	1	1
Índices de Miller	(111)		

	a	b	c
Intercepción	-1	∞	$\frac{1}{2}$
Recíproca	$\frac{1}{-1}$	$\frac{1}{\infty}$	$\frac{1}{1/2}$
Valor resultante	-1	0	2
Índices de Miller	$\bar{1}02$		

Figura AI.3. Planos con diversos índices de Miller en un sistema cúbico.

AI.2 Distancia interplanar (d)

Los índices de Miller, son parámetros útiles para determinar la distancia interplanar (d) y su funcionalidad para un sistema cúbico se muestra en la Ecuación (AI.1).

$$d_{hkl}^{cubic} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{AI.1})$$

En el sistema cúbico el primer pico de reflexión corresponde a los planos $(1,0,0)$ para la celda primitiva o simple (p), $(1,1,0)$ para la celda centrada en el cuerpo (bcc), $(1,1,1)$ para la celda centrada en las caras (fcc), por lo tanto $h^2+k^2+l^2=1, 2$ y 3 respectivamente.

La identificación de la red de Bravais se puede realizar conociendo las reglas de presencia o ausencia sistemática de algunos planos de difracción [2]. Esta regla para el sistema cúbico son las siguientes:

Red primitiva (p): todos los planos de difracción están permitidos.

Red centrada en el cuerpo (bcc): solo están permitidos los planos con $h+k+l$ pares.

Red centrada en las caras (fcc): solo están permitidos los planos en los cuales h, k, l son todos pares o todos impares.

Teniendo presente estas reglas pueden determinarse los siguientes valores de Índices de Miller para las tres redes de Bravais posibles en el sistema cúbico, los mismos se resumen en la Tabla AI.1.

Tabla AI.1. Valores de h , k , l para un sistema cúbico.

Celda (p)		Celda (bcc)		Celda (fcc)	
(h,k,l)	$1/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	(h,k,l)	$1/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	(h,k,l)	$1/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$
$(1,0,0)$	$1/\sqrt{1}$	$(1,1,0)$	$1/\sqrt{2}$	$(1,1,1)$	$1/\sqrt{3}$
$(1,1,0)$	$1/\sqrt{2}$	$(2,0,0)$	$1/\sqrt{4}$	$(2,0,0)$	$1/\sqrt{4}$
$(1,1,1)$	$1/\sqrt{3}$	$(2,1,1)$	$1/\sqrt{6}$	$(2,2,0)$	$1/\sqrt{8}$
$(2,0,0)$	$1/\sqrt{4}$	$(2,2,0)$	$1/\sqrt{8}$	$(3,1,1)$	$1/\sqrt{11}$
$(2,1,0)$	$1/\sqrt{5}$	$(3,1,0)$	$1/\sqrt{10}$	$(2,2,2)$	$1/\sqrt{12}$
$(2,1,1)$	$1/\sqrt{6}$	$(2,2,2)$	$1/\sqrt{12}$	$(4,0,0)$	$1/\sqrt{16}$
$(2,2,0)$	$1/\sqrt{8}$	$(3,2,1)$	$1/\sqrt{14}$	$(3,3,1)$	$1/\sqrt{19}$

AI.3 El paladio y la plata

Como ya se ha mencionado, la difracción de rayos X ha permitido profundizar en la determinación de características esenciales de los sistemas cristalinos, tales como estructura cristalina, espaciado de átomos, tamaño de cristal. Esta técnica es posible realizar en forma sencilla, la identificación cualitativa y cuantitativa de los compuestos presentes en una muestra sólida cristalina. Por otro lado, el estudio de transformación de fases, formación de aleaciones, etc, pueden abordarse mediante este fenómeno físico.

Ahora se abordará específicamente los sistemas cristalinos de paladio, plata y sus aleaciones. Es importante destacar que estos tres sistemas presentan una estructura cúbica centrada en las caras (Figura AI.2). Las posiciones de los picos de reflexión de la Ag y el Pd se muestran en la Tabla AI.2. Cuando la aleación se forma completamente, los picos de paladio y plata desaparecen y aparece entre ambos el correspondiente a la aleación, la posición y el parámetro de red (a) están relacionados con el porcentaje elemental de Ag y Pd en la aleación.

Tabla AI.2. Posiciones de los picos de reflexión para el paladio y la plata.

(h,k,l)	Paladio ^a	Intensidad	Plata ^b	Intensidad
(1,1,1)	40,152	100	38,148	100
(2,0,0)	46,698	60	44,315	40
(2,2,0)	68,180	42	64,484	25
(3,1,1)	82,174	55	77,546	26
(2,2,2)	86,702	15	81,616	12
(4,0,0)	104,877	13	97,994	4
(3,3,1)	119,481	40	110,63	15
(4,2,0)	124,798	11	115,068	12
(4,2,2)			135,105	13

^a PDF 46-1043.^b PDF 04-0783.

AI.4 Bibliografía

- [1] M. Faraldos, C. Goberna, Técnicas de análisis y caracterización de materiales, Editorial: Consejo Superior de Investigaciones Científicas (Madrid), 2002.
- [2] W.T. Sproull, X-rays in practice, Editorial: McGraw-Hill (New York), 1946.

Anexo II

Nomenclatura

AII.1 Parámetros generales

P	presión [Pa].
x_i	fracción molar del componente i [adimensional].
R	constante universal de los gases [8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹].
T	temperatura [K].
M_i	peso molecular [g mol ⁻¹].
Δh°	calor de reacción [kJ mol ⁻¹].
χ_i	conversión de reacción del reactivo i [adimensional].

AII.2 Parámetros relacionados con el transporte de materia

$J_i^{sp}(T)$	flujo molar del componente i en un sistema poroso (sp) [mol m ⁻² s ⁻¹].
B_0^e	constante de permeabilidad [m ²].
D_{ij}^e	coeficiente de difusión binaria [m ² s ⁻¹].
$D_{K,i}^e$	coeficiente de difusión Knudsen [m ² s ⁻¹].
k_0^e	parámetro Knudsen [m].
$K_i^{sp}(T)$	permeanza del componente i en un sistema poroso (sp) [mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹].
d_p	diámetro de poro [m].
$J_i^{K,sp}(T)$	flujo molar Knudsen del componente i en el sistema poroso (sp) [mol m ⁻² s ⁻¹].
$\alpha_i^{sp}(T)$	coeficiente Knudsen del componente i en un sistema poroso (sp) [mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹].
ΔP	diferencia de presión aplicada [Pa].
P_a	presión aguas arriba [Pa].
P_b	presión aguas abajo [Pa].
ε	porosidad del medio [adimensional].
μ_K	factor geométrico para la difusión Knudsen [adimensional].

θ_K	factor de reflexión [adimensional].
τ	tortuosidad [adimensional].
L_{sus}	espesor del sustrato [m].
$J_i^{V,sp}(T)$	flujo molar viscoso del componente i en el sistema poroso (sp) [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$].
$\beta_i^{sp}(T)$	coeficiente viscoso del componente i en un sistema poroso (sp) [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-2}$].
\hat{P}	presión media [Pa].
$\eta_i(T)$	viscosidad cinemática del componente i [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$].
μ_v	factor geométrico para la difusión viscosa [adimensional].
$J_{H_2}^{Siev}(T)$	flujo de H_2 (Sievert) [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$].
$Q(T)$	permeabilidad de H_2 (Sievert) [$\text{mol m m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-0,5}$].
L	espesor de la membrana [m].
$P_{H_2,ret}$	presión de hidrógeno del lado retenido (aguas arriba) [Pa].
$P_{H_2,per}$	presión de hidrógeno del lado permeado (aguas abajo) [Pa].
$\Delta P^{0,5}$	[diferencia de presión aplicada] ^{0,5} [Pa] ^{0,5} .
Q_0	factor pre-exponencial de la permeabilidad de H_2 (Sievert) [$\text{mol m m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-0,5}$].
E_a	energía de activación [kJ mol^{-1}].
K_0	factor pre-exponencial de la permeanza de hidrógeno (Sievert) [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-0,5}$].
$D(T)$	difusividad [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$].
$S(T)$	solubilidad [$\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-0,5}$].
$K_{H_2}^{Siev}(T)$	permeanza de hidrógeno (Sievert) [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-0,5}$].

AII.3 Parámetros relacionados con técnicas de caracterización

n	orden de difracción (n° entero) [adimensional].
λ	longitud de onda de la fuente de rayos X [Å].
d	distancia interplanar [Å].
θ	ángulo de incidencia [radianes].
h	constante de Planck [$4,14 \times 10^{-15} \text{ eV s}$].
ν	frecuencia de la onda [Hz].
I_i	intensidad del fotoelectrón del átomo i de energía cinética EK_i .
J	flujo incidente de rayos X en la muestra a una energía característica ($h\nu$).
N_i	densidad de átomos de la especie i .

σ_i^x	sección de fotoionización del nivel x del átomo i .
Θ	ángulo de eyección del electrón [radianes].
$\lambda (EK_i)$	camino libre medio inelástico del fotoelectrón de energía cinética EK_i [m].
$T (EK_i)$	transmisión del analizador para la energía cinética EK_i .
ΔG_s	energía libre de Gibbs asociada a la segregación [kJ mol^{-1}].
A	número de Avogadro [$6,23 \times 10^{23}$ átomos mol^{-1}].
γ_i	tensión superficial del elemento puro i [kJ m^{-2}].
$\hat{N}^{at sup}$	densidad atómica promedio superficial [átomos m^{-2}].
$N_i^{at sup}$	densidad atómica superficial del elemento i [átomos m^{-2}].
$\rho_i^{másica}$	densidad másica volumétrica del elemento i [g m^{-3}].
$\rho_i^{at vol}$	densidad atómica volumétrica del elemento i [átomos m^{-3}].
x_i^{sup}	fracción molar superficial del elemento i [adimensional].
x_i^{vol}	fracción molar volumétrica del elemento i [adimensional].