

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

Doctora en Química

Título de la Tesis

Estudio de aleaciones binarias y ternarias en base a Pd para el desarrollo de membranas catalíticas

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, FIQ-UNL-CONICET)

Tesista: Lic. Agustina Dalla Fontana

Directora: Dra. Ana M. Tarditi

Co-Directora: Ing. Laura M. Cornaglia

Miembros del jurado

Dr. Alberto Baruj (Instituto Balseiro, CONICET)

Dr. Fernando Mariño (Universidad de Buenos Aires, CONICET)

Dr. José Luis Fernández (Universidad Nacional del Litoral, CONICET)

*And our dreams will break the boundaries of our
fears*

Para todos los que se atreven a soñar,
siempre hay un camino

Índice

Agradecimientos	6
Resumen	8
Capítulo 1: Introducción	10
1.1. <i>Uso de fuentes energéticas no renovables y su impacto en la polución ambiental</i>	11
1.1.1. Hidrógeno como alternativa al uso de combustibles fósiles.....	12
1.1.2. Características principales del hidrógeno.....	13
1.1.3. Oportunidades, desafíos y perspectivas futuras relativas a la economía del hidrógeno.....	14
1.2. <i>Técnicas de purificación de hidrógeno para su empleo en celdas combustibles a baja temperatura</i>	16
1.3. <i>Membranas en base a Pd y sus aleaciones para la obtención de hidrógeno de alta pureza</i>	18
1.3.1. Características generales de las membranas.....	18
1.3.2. Membranas en base a Pd y sus aleaciones.....	24
1.4. <i>Comportamiento de las membranas de Pd y sus aleaciones en presencia de gases contaminantes</i>	27
1.5. <i>Soportes y su modificación como paso previo a la síntesis de membranas binarias y ternarias de Pd</i>	28
1.5.1. Métodos de síntesis para la obtención de membranas en base a Pd.....	29
1.6. <i>Reactores de membrana</i>	33
1.6.1. Desarrollo de membranas catalíticas para la producción y purificación simultánea de hidrógeno.....	35
1.7. <i>Objetivos</i>	36
1.7.1. Objetivo general.....	36
1.7.2. Objetivos específicos.....	37

1.8. Bibliografía.....	40
Capítulo 2: Metodología experimental.....	53
2.1. Resumen.....	54
2.2. Sustratos empleados para la síntesis de las membranas en base a Pd.....	55
2.2.1. Acondicionamiento de los soportes.....	56
2.2.2. Modificación de los soportes.....	57
2.3. Síntesis de membranas binarias y ternarias en base a Pd.....	60
2.4. Funcionalización superficial con 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES).....	65
2.5. Síntesis de las membranas catalíticas.....	66
2.5.1. Membranas catalíticas en base a Ru y Rh para su aplicación en la reacción de reformado seco de metano.....	66
2.5.2. Membranas catalíticas en base a zeolita PtNaA para su aplicación en la reacción de desplazamiento de gas de agua.....	67
2.6. Evaluación de las propiedades permo-selectivas de las membranas en presencia de diferentes gases.....	69
2.7. Evaluación en reacción de las membranas catalíticas.....	71
2.7.1. Reformado seco de metano (DRM).....	71
2.7.2. Desplazamiento del gas de agua (WGS).....	72
2.8. Caracterización fisicoquímica de las muestras sintetizadas.....	74
2.8.1. Difracción de rayos X (DRX).....	74
2.8.2. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	76
2.8.3. Espectroscopia de iones de baja energía (LEIS o ISS).....	79
2.8.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	82
2.8.5. Fluorescencia de rayos X (FRX).....	83
2.8.6. Dispersión dinámica de luz (DLS).....	85

2.8.7. Espectroscopia de reflectancia difusa de infrarrojo con transformada de Fourier (DRIFT).....	85
2.9. Bibliografía.....	87
Capítulo 3: Circonia estabilizada con itria como modificador de soporte para la síntesis de membranas en base a Pd.....	89
3.1. Resumen.....	90
3.2. Introducción.....	91
3.3. Modificación del soporte con YSZ.....	93
3.4. Membranas binarias de Pd sintetizadas sobre soportes modificados con YSZ.....	102
3.5. Evaluación de las propiedades permo-selectivas de las membranas.....	110
3.5.1. Membranas PdAu sobre soportes planos.....	110
3.5.2. Membranas PdAu sobre soportes tubulares.....	112
3.6. Conclusiones parciales.....	116
3.7. Bibliografía.....	118
Capítulo 4: Permeación de hidrógeno y propiedades superficiales de membranas PdAu y PdAgAu en presencia de CO, CO₂, H₂S y vapor de H₂O.....	123
4.1. Resumen.....	124
4.2. Introducción.....	125
4.3. Formación de la aleación y composición superficial.....	127
4.4. Propiedades de permeación en presencia de CO, CO ₂ , H ₂ S y vapor de H ₂ O.....	133
4.4.1. Efecto de mezclas conteniendo CO.....	135
4.4.2. Efecto de mezclas conteniendo CO ₂	138
4.4.3. Efecto de mezclas conteniendo CO y vapor de H ₂ O.....	143
4.5. Propiedades superficiales de las aleaciones binarias y ternarias luego de la exposición a CO, CO ₂ , vapor de H ₂ O y sus mezclas.....	148

4.5.1. Composición superficial determinada mediante XPS.....	148
4.5.2. Composición de la capa más externa determinada mediante LEIS.....	155
4.6. Conclusiones parciales.....	158
4.7. Bibliografía.....	159
Capítulo 5: Desarrollo de membranas catalíticas en base a Ru o Rh soportadas sobre aleaciones de Pd.....	163
5.1. Resumen.....	164
5.2. Introducción.....	165
5.3. Desarrollo de membranas catalíticas en base a Ru y Rh soportados sobre un sistema binario $La_2O_3(27\%)-SiO_2$	168
5.3.1. Funcionalización con APTES.....	170
5.3.2. Deposición del catalizador sobre las membranas compuestas.....	179
5.3.2.1. Efecto del tamizado.....	180
5.3.2.2. Deposición del catalizador del lado opuesto de la aleación en base a Pd.....	185
5.4. Conclusiones parciales.....	189
5.5. Bibliografía.....	190
Capítulo 6: Desarrollo de membranas catalíticas en base a zeolita PtNaA soportadas sobre aleaciones de Pd.....	195
6.1. Resumen.....	196
6.2. Introducción.....	197
6.3. Optimización del recubrimiento de zeolita NaA sobre membranas PdAu.....	199
6.4. Recubrimiento catalítico PtNaA en la superficie de membranas PdAu.....	209
6.5. Conclusiones parciales.....	211
6.6. Bibliografía.....	213

Capítulo 7: Membranas catalíticas: producción de hidrógeno mediante reformado seco de metano y desplazamiento del gas de agua.....	216
7.1. Resumen.....	217
7.2. Introducción.....	218
7.3. Membranas catalíticas.....	220
7.3.1. Membranas catalíticas en base a Ru y Rh.....	220
7.3.1.1. Propiedades permo-selectivas en presencia gases puros y de mezclas.....	220
7.3.1.2. Evaluación en reacción de las membranas catalíticas.....	222
7.3.2. Membranas catalíticas en base a zeolita PtNaA.....	230
7.3.2.1. Propiedades permo-selectivas en presencia gases puros y de mezclas.....	230
7.3.2.2. Evaluación en reacción de las membranas catalíticas.....	235
7.4. Conclusiones parciales.....	241
7.5. Bibliografía.....	243
Capítulo 8: Conclusiones finales y perspectivas futuras.....	248
8.1. Conclusiones finales.....	249
8.2. Actividades futuras.....	252

Agradecimientos

A mis directoras Ana y Laura por las enseñanzas proporcionadas, los sabios consejos y el acompañamiento durante todos estos años. Pero por sobre todo muchas gracias por abrirme las puertas al mundo de la catálisis, un poco (bastante) diferente al lugar de donde venía, y a este maravilloso grupo.

A todo el grupo de Fisicoquímica, por hacer del ambiente de trabajo un lugar cómodo y agradable. Gracias por el apoyo y la buena predisposición.

A la Facultad de Ingeniería Química, por ser un lugar de excelencia en el ámbito de formación académica. Sigamos apostando al acceso a la educación pública de calidad y al crecimiento en la ciencia.

A todos los becarios (Fer, Ane, Di, Sabri, Yoha, Pau, Laurita, Angie, Pauli, Saquito, Nico, Nano, Pocho, Anto, Bren, Fede, Luisito, Luisote, Agus) a los que están y a los que se fueron, muchas gracias por todos los momentos compartidos, la ayuda cuando fue necesaria y el aguante en los momentos de crisis. Gracias por hacer que todos los días sean brillantes, son la mejor mala junta.

A mis rickitos del Upside Down (Fer y Ramo). Compañeros de ofi (bueno ya no 😞), de tristezas y también fiestas. Doy gracias por haberlos cruzado en el camino, los quiero bien fuerte! (Diego estamos viendo si llena tu silla, feo!).

A Flor, Cata y Lu, las adoptaditas. Gracias por su aguante y bellas palabras de aliento siempre.

A Omar por la revisión exhaustiva de esta Tesis. Gracias de corazón por la buena onda.

A los teatreros del Roma (Ane, Pame, Jime, Guille x 2, Agus, Mati, Lichi, Vale, Lauri), por llenar mi último año de Tesis de una hermosa luz. Los quiero!

A mis viejos por estar siempre en las buenas y en las malas, ser mi apoyo y bancarme en todas las decisiones. Sepan que este logro es suyo primero.

A mis hermanas por los momentos compartidos, por hacerme reír, por hacerme enojar, pero sobre todo por estar siempre. Nos amamos, nos odiamos, pero seguimos ahí.

A mis amigas de toda la vida Pili, Pame y Tania, imposible saber cuánto las quiero y menos decirlo. Gracias por el aguante de siempre, los años lo único que logran es reforzar el lazo.

A mis amigas vernianas que también hace rato que me aguantan Mary, Pitu, Mili, Firo. Gracias por acompañarme en este camino y bancarme siempre. Las adoro!!! (A JC, Ema, Lolo y Jere también).

A mis facultativas bellas e inteligentes Marian, Chele y Lu. A veces lejos, a veces cerca, pero siempre ahí.

A las animalistas más lindas Mar, Cin, Mica, Agos. Esas que siempre te acompañan con un mate (y de paso te dejan un gato).

A Martin por los años de amistad y aguante de mi colgidez. Prometo comprar una agenda así después no me olvido qué día nos juntamos.

A Gladis por estar siempre a mi lado. Gracias las charlas, los consejos, las bromas y el cariño. Sos una segunda mamá.

A mis 3 terremotos (Kali, Colo y Arya) por darme tanto amor (y algunos dolores de cabeza).

A mi negra Feli que me espera del otro lado, porque todos los perros van al cielo.

A los luceros de mi noche estrellada por guiar mis pasos hacia buen puerto.

A Leo por todo y un poco más, brindo fuerte porque después de 11 años la vida nos sigue encontrando juntos. Gracias miles por seguir siendo mi faro, logras que la noche oscura y llena de terrores sea menos pavorosa.

Resumen

Esta Tesis se enmarca dentro del estudio de vectores de energía amigables con el medio ambiente, con el objetivo de aportar nuevos conocimientos en la obtención de H₂ mediante el empleo de membranas metálicas. La producción y purificación de este gas, a partir de la implementación de membranas catalíticas en base a aleaciones binarias y ternarias de Pd, constituyen el objetivo principal.

Para la síntesis de las membranas catalíticas se partió de aleaciones binarias y ternarias de Pd sintetizadas mediante deposición auto-catalítica secuencial. Como paso previo a la deposición metálica de los componentes de la aleación se optimizó la modificación del soporte mediante recubrimiento por inmersión de circonia estabilizada con itria, obteniéndose una capa homogénea, de morfología suavizada, sobre soportes con diferente geometría. Empleando soportes planos se logró disminuir el espesor de la película de PdAu, alcanzando un incremento en la permeancia de H₂ y manteniendo la selectividad.

Se evaluaron diferentes secuencias de síntesis mediante deposición auto-catalítica, siendo posible en ambos casos obtener aleaciones PdAgAu en fase fcc. Las membranas presentaron un flujo de permeación de H₂ similar en las mismas condiciones de evaluación. En presencia de CO y mezclas conteniendo CO y H₂O, las membranas PdAgAu exhibieron una menor inhibición en la permeancia en comparación con las PdAu. En presencia de CO₂ la aleación ternaria mostró una mayor inhibición, observándose una completa recuperación de la permeancia luego del tratamiento en corrientes conteniendo estos gases. Cuando se introdujo H₂S, se observó un marcado descenso en la permeancia de hidrógeno tanto para la aleación PdAu como para la PdAgAu.

Como paso previo a la deposición del catalizador se evaluó el efecto de la funcionalización superficial con APTES de las membranas en base a Pd. Los datos obtenidos mostraron que se alcanzó una saturación superficial al emplear una solución con una concentración entre 0,5-1,0% v/v de APTES. Las membranas funcionalizadas con APTES permanecieron estables en atmósfera inerte a alta temperatura. Se sintetizaron membranas catalíticas en base a Ru y Rh (soportados sobre La₂O₃-SiO₂) sobre las membranas funcionalizadas, empleando las condiciones optimizadas para la deposición del catalizador.

Las membranas catalíticas sintetizadas en base a Ru y Rh fueron activas y estables para el reformado seco de metano. Estas membranas presentaron valores de conversión de metano y dióxido de carbono similares a los obtenidos para los catalizadores en polvo

evaluados en un reactor de lecho fijo en las mismas condiciones. Los mejores valores de conversión se obtuvieron al implementar las variantes experimentales de deposición del catalizador en el lado opuesto de la película selectiva y al depositar el catalizador por goteo a partir de una suspensión mantenida en ultrasonido.

Se emplearon membranas PdAu para su aplicación en la preparación de membranas catalíticas PtNaA-PdAu. Mediante la funcionalización de las membranas con una solución 1,0% v/v de APTES, antes y después de la siembra de las semillas de zeolita NaA, se logró obtener un recubrimiento homogéneo y compacto. Empleando las condiciones optimizadas se obtuvo un recubrimiento de zeolita PtNaA homogéneo y con un elevado intercrecimiento de cristales sobre una membrana PdAu mediante el método de encapsulado de Pt.

Las membranas catalíticas tubulares PtNaA-PdAu se evaluaron en la reacción de desplazamiento del gas de agua a 400 °C. Estas membranas fueron activas y estables en condiciones de reacción, sin evidenciar formación de metano, obteniéndose una recuperación de hidrógeno de 34%. La buena recuperación de H₂, junto con la estabilidad exhibida por estas membranas resultan atractivas y motivan a mejorar la ganancia de masa del catalizador en pos de lograr mayores niveles de conversión.



Capítulo 1
Introducción

1.1. Uso de fuentes energéticas no renovables y su impacto en la contaminación ambiental

Con el crecimiento de la población y la industrialización, la demanda energética mundial ha aumentado rápidamente, conduciendo a un incremento acelerado en la utilización de combustibles fósiles. Esta situación ha provocado un marcado deterioro ambiental en las últimas décadas [1-3]. En la Tabla 1.1 se presenta un análisis de la coyuntura actual en cuanto a la relación entre el consumo mundial de combustibles fósiles y su impacto en el deterioro ambiental.

Tabla 1.1. Consumo mundial de combustibles fósiles y daño ambiental 2015-2016*.

Combustible fósil empleado	(en 10¹⁸ J por año)
Carbón	112,5
Petróleo	208,6
Gas natural	126,6
Total	447,7
Daño ambiental	(en 10⁹ USD)
Carbón	522
Petróleo	442,8
Gas natural	252
Total	1216,8
Efecto en la economía y en la sociedad	
Población total	7,4 x 10 ⁹
Distribución del daño	USD 164,4 per cápita
Producto bruto mundial (WP, por sus siglas en inglés)	USD 74152,5 x 10 ⁹
Distribución del WP	USD 10020,6 per cápita

* Tabla adaptada de [4].

En la actualidad, el 81% del total de suministro primario de energía y el 66% de la generación eléctrica están basados en combustibles fósiles (carbón, gas natural y petróleo). Aunque gran parte de la contaminación surge de la quema de combustibles fósiles en motores de combustión interna de vehículos motorizados y barcos, una contribución significativa también es realizada por la quema de carbón para la generación de electricidad [5, 6]. Teniendo en cuenta las tasas de consumo actuales, se espera que las reservas mundiales comprobadas de carbón, petróleo y gas natural duren aproximadamente 200, 40 y 60 años, respectivamente. La tasa de producción pico de combustibles líquidos ocurrió en el período 2005-2015, mientras que se pronostica que la respectiva de gas natural probablemente ocurrirá en 2030 [7]. Luego de estos máximos, el conjunto de los recursos decaerá. Esta situación contribuye ampliamente a la

exacerbación de los problemas medioambientales (tales como calentamiento global), coyunturas económicas y crisis políticas. La reducción de las fuentes fósiles es una cuestión crítica que necesita ser superada para alcanzar un futuro energético sustentable. La búsqueda de sistemas de energía alternativos a los combustibles fósiles comenzó durante la crisis del petróleo en 1970, al observarse un incremento en el nivel de CO₂ atmosférico, el cual se correlacionó inequívocamente con el cambio climático. El cambio atmosférico más significativo ha sido el incremento sostenido en la concentración de CO₂ atmosférico desde el comienzo de la revolución industrial; debido a esto la concentración atmosférica de CO₂ se estima que se encuentra en 400 ppm. Se visualiza la gravedad de este problema teniendo en cuenta que las emisiones de CO₂ globales se incrementaron de 2 billones de toneladas en 1900 a más de 36 billones de toneladas 115 años después [8]. En la actualidad, la preocupación se encuentra enfocada en el aumento de la temperatura global [9]. En la Conferencia de Cambio Climático de las Naciones Unidas, llevada a cabo en París en el año 2015, 195 países acordaron un plan para reducir las emisiones de CO₂ y de otros gases de efecto invernadero [10]. En 2018, el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático reportó que las emisiones de CO₂ antropogénicas netas a nivel mundial deberían alcanzar el valor de cero para el año 2050, en concordancia con el objetivo de limitar el incremento de la temperatura global a 1,5 °C [11].

1.1.1. Hidrógeno como alternativa al uso de combustibles fósiles

En las últimas décadas se ha focalizado la atención en la búsqueda de “energías limpias” con el objetivo de disminuir la polución provocada por los gases de efecto invernadero. Más aún, las políticas gubernamentales en cuanto a salud y ambiente actuales a escala global están apuntando con mayor fuerza al objetivo de lograr la disminución de los contaminantes del aire, tanto en escenarios civiles como industriales [12, 13]. Sin embargo, el desarrollo de nuevos sistemas energéticos a partir de fuentes renovables o sustentables es todavía un desafío. Por consiguiente, se está llevando a cabo una intensa investigación relacionada con el aprovechamiento de los recursos renovables. Una fuente energética sustentable debe ser aquella que no implique un desgaste con su uso continuo y que no involucre emisiones contaminantes significativas u otros problemas ambientales, riesgos para la salud o conduzca a desigualdades sociales [14]. Las fuentes no convencionales de energía o fuentes de energía renovables incluyen la eólica, solar, aerotérmica, geotérmica, hidrotérmica, mareomotriz, hidráulica, biomasa, los gases producidos en rellenos sanitarios y plantas de tratamiento de aguas residuales y los biogases. Teniendo en cuenta que el 27% de la energía a nivel mundial se destina al sector transporte y que un alto porcentaje de ella proviene de combustibles líquidos (especialmente gasolina y petrodiesel y, en menor proporción, de combustibles gaseosos

como el gas natural), muchos países han implementado políticas para incentivar el uso de biocombustibles, siendo los de mayor uso en el mundo el bioetanol y el biodiesel. En la actualidad, los esfuerzos se enfocan hacia los biocombustibles de segunda y tercera generación, que se producen a partir de materias primas que no se utilizan para la alimentación, en su mayoría residuos agroindustriales o cultivos energéticos. En este marco, el hidrógeno se presenta como un candidato atractivo para reemplazar a los combustibles fósiles debido a que no produce emisiones contaminantes al ser utilizado en celdas de combustible.

1.1.2. Características principales del hidrógeno

A pesar de que el hidrógeno es el elemento más abundante en el universo no es una fuente primaria de energía como lo son el carbón, el petróleo o el gas natural, por lo que no se lo encuentra libre en la naturaleza. Se trata de un transportador o vector energético, por lo que tiene que ser producido a partir de otras formas de energía. En condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica, la densidad específica del hidrógeno es baja. Al mismo tiempo, el valor de la energía por unidad de masa (densidad energética) es más alto que el de los combustibles orgánicos conocidos [15] y se encuentra entre 120 MJ kg^{-1} en su valor mínimo de calentamiento (LHV, por sus siglas en inglés) y 142 MJ kg^{-1} en su valor máximo de calentamiento (HHV, por sus siglas en inglés) [16, 17]. Sumado a estas características, se destaca de manera preponderante que la combustión del hidrógeno, a diferencia de otros combustibles, no se encuentra acompañada por emisiones tóxicas al ambiente (sólo vapor de agua); por este motivo es considerada la fuente de energía más limpia [18]. Los problemas asociados a la producción y el almacenamiento de H_2 , la seguridad de operación de los sistemas y la transición a un diagrama de circuito eléctrico han sido resueltos parcialmente mediante el empleo de celdas de combustible [19]. Sin embargo, un requerimiento necesario para el empleo del hidrógeno en las celdas de combustible con membranas de intercambio protónico (PEMFCs, por sus siglas en inglés) es que el mismo debe ser de elevada pureza. Tanto el monóxido como el dióxido de carbono ejercen efectos negativos sobre las celdas PEM que emplean corrientes conteniendo H_2 provenientes del reformado de hidrocarburos; estos efectos son más marcados en el rango de temperatura convencional de operación ($< 80 \text{ }^\circ\text{C}$) [20]. Se encuentra bien documentado en la literatura que el CO se une fuertemente a los sitios del Pt (catalizadores comúnmente empleados para la oxidación anódica del H_2 en el rango de temperatura empleado en la PEMFC), lo cual resulta en una reducción de los sitios activos superficiales disponibles para la adsorción y oxidación del hidrógeno. Baschuk y Li [21] reportaron que el envenenamiento provocado por el CO se encuentra fuertemente vinculado con diferentes factores tales como la concentración de CO, el tiempo de exposición, la temperatura de

operación de la celda y el tipo de catalizador anódico empleado. Por otro lado, también es importante considerar a la hora de analizar el efecto del CO el método de síntesis del catalizador empleado y la estructura de la celda combustible [22]. Debido a la relevancia de este contaminante es que, en la mayoría de los casos, se define la calidad del H₂ a emplear en las PEMFCs en función de la concentración de este gas. El límite máximo permitido actualmente es de 0,2 ppm; este valor se encuentra determinado por los estándares ISO FDIS 14687-2 y SAE J2719. Este umbral surgió del consenso entre expertos de Japón, Corea, EE. UU. y la Unión Europea. De todos modos, estos estándares están sujetos a revisiones periódicas y la especificación para el CO puede ser modificada en base a nuevos descubrimientos. Este hidrógeno de elevada pureza se puede obtener separando el hidrógeno a partir de una corriente de gases, empleando membranas permeables a dicho gas.

La producción de H₂ a nivel industrial proviene principalmente del reformado con vapor de hidrocarburos, en su mayoría gas natural. Por otro lado, también se ha estudiado la producción de H₂ a partir de fuentes renovables, como es el caso de los biocombustibles etanol y glicerol. La producción de hidrógeno a partir de biocombustibles es considerada una de las técnicas más prometedoras debido a su contenido orgánico y elevada disponibilidad. A pesar de las ventajas en cuanto al uso de fuentes renovables para la producción de H₂, en la actualidad una parte considerable de la literatura está basada en el reformado de metano en reactores de membrana (RMs). Existen varios métodos alternativos para la obtención de H₂; dentro de los principales pueden mencionarse: 1) la recuperación como subproducto durante la producción de cloro y a partir de los gases de combustión en las refinerías (el método más económico), 2) el empleo de tecnologías de conversión catalítica de hidrocarburos, 3) a partir de gas de síntesis a través de la oxidación parcial de hidrocarburos y 4) la electrólisis, la técnica más cara y que más energía consume, pero que presenta la ventaja de que el H₂ producido puede ser empleado sin necesitar de una etapa de purificación adicional [19].

1.1.3. Oportunidades, desafíos y perspectivas futuras relativas a la economía del hidrógeno

El hidrógeno tiene numerosas aplicaciones en la industria y en el sector de producción energética. Sin embargo, la fuerza impulsora más importante hacia una economía basada en el hidrógeno debería provenir de la búsqueda de herramientas para lograr alcanzar los desafíos energéticos globales en el marco de la mitigación de los efectos del cambio climático. Para lograr una masividad en la economía del hidrógeno, todavía existen numerosos desafíos. Éstos incluyen cuestiones técnicas tales como la estabilidad y confiabilidad de las celdas de combustibles, económicas (relacionadas con el costo de la

integración de las celdas de combustible a los sistemas en funcionamiento en la industria), la infraestructura requerida y la cadena de suministro para la producción y el transporte a gran escala de hidrógeno, así como también el capital de inversión, las normas técnicas de seguridad y regulaciones legales. Se requiere incrementar los esfuerzos para resolver estos asuntos antes de alcanzar la globalización en cuanto a las tecnologías relacionadas con el hidrógeno o dar lugar a la llamada "economía del hidrógeno".

Con respecto a la tecnología de las celdas de combustible, se podría considerar que las celdas de combustible estacionarias y las celdas de combustible para vehículos son las formas más comunes mediante las cuales se puede almacenar y emplear hidrógeno. Según la temperatura de operación de una celda de combustible, se pueden clasificar en celdas de baja temperatura (celda de combustible alcalina, celda de combustible de membrana de intercambio de protones y celda de combustible de ácido fosfórico) y alta temperatura (celda de combustible de carbonato fundido y celda de combustible de óxidos sólidos). A pesar de la probada factibilidad de aplicar celdas de combustible de hidrógeno, los costos de manufactura, la eficiencia energética y la durabilidad son aspectos que deben ser mejorados. La cadena de suministros y la infraestructura disponible son otros problemas cruciales para alcanzar una economía del hidrógeno. Los costos totales son una cuestión fundamental. De acuerdo a una estimación, a pesar de que el costo total de la materia prima es barato (el costo de la gasificación del carbón y de la biomasa es USD 2,6 GJ⁻¹, USD 9,3 GJ⁻¹ del reformado de metano con vapor a partir del natural y USD 17,8 GJ⁻¹ de la electrólisis), los costos totales de producción se incrementan a USD 15-30 GJ⁻¹, mientras que el costo neto se incrementa a USD 35-50 GJ⁻¹, de los cuales el costo de almacenamiento, transporte y distribución es cercano a USD 20 GJ⁻¹ [23]. Los costos de distribución se elevan debido a que se requieren cañerías especiales para evitar la fragilización provocada por el hidrógeno.

Para lograr la adquisición del equipamiento necesario para el montaje de una estación de producción de hidrógeno o la construcción de cañerías de transporte, alcanzar la popularización de las celdas de combustible de vehículos y aumentar la capacidad de almacenamiento, existe una gran inversión inicial que no se puede evitar. Esta cuestión es conocida como "Valle de la Muerte" y representa el déficit acumulado luego de la construcción y operación hasta que los réditos sobrepasen a los costos totales. Este período generalmente tiene una duración de alrededor de 15 años [24]. Una cuestión crítica se encuentra relacionada con la promoción de una amplia cooperación entre municipios, compañías locales y sector público; esta relación constituye un modelo de negocios ingenioso para compartir la inversión inicial. Por otro lado, una cadena de suministro libre de CO₂ es otro dilema crítico dentro de la economía del hidrógeno. Por

ejemplo, en el caso de la producción de hidrógeno a partir de gas asociado al petróleo y lignitos, se espera que la combinación con la tecnología CCS (por sus siglas en inglés, *carbon capture and storage* o captura y almacenamiento de carbono) reduzca la emisión de CO₂.

Finalmente, surge la necesidad de revisar las regulaciones y normativas existentes ya que la tecnología del hidrógeno generará nuevos aspectos relacionados con la producción y uso de la energía. De acuerdo a lo reportado por Ball y Weeda [24], las normativas deberían estar vinculadas a tres cuestiones: la confiabilidad de las estaciones de hidrógeno que soportan el reabastecimiento de combustible en el tiempo asociada con la seguridad en las mismas, la medición con exactitud de la cantidad de hidrógeno y el suministro de hidrógeno que debe cumplir con las especificaciones requeridas para su uso. El éxito del desarrollo de la economía del hidrógeno dependerá en forma crucial del desarrollo y comercialización competitiva de vehículos eléctricos basados en celdas de combustible. Alcanzar un modelo de negocio universal adecuado mediante la asociación público-privada aumentaría significativamente la confiabilidad en los proyectos relacionados con el hidrógeno.

1.2. Técnicas de purificación de hidrógeno para su empleo en celdas combustibles a baja temperatura

Teniendo en cuenta lo mencionado respecto a la pureza que debe presentar el H₂ para su empleo en celdas de combustible de baja temperatura, se han desarrollado numerosas técnicas para su enriquecimiento a partir de corrientes gaseosas. Los métodos de purificación se pueden englobar en:

- **Métodos catalíticos.** Dentro de estos métodos se encuentran comprendidos aquellos en los cuales se lleva a cabo una reacción química asistida por un catalizador. En este grupo se pueden englobar las reacciones de metanación, desplazamiento del gas de agua y oxidación preferencial de CO, entre otras.
- **Métodos de difusión.** Comprenden aquellos en los que interviene una separación selectiva mediante membranas.
- **Métodos físicos.** En esta categoría se encuentran incluidas la adsorción por cambio de presión (PSA), la separación criogénica y la absorción.

La elección del método para la purificación del H₂ depende de factores como volumen de producción, grado de recuperación, pureza final del hidrógeno, impurezas a

separar, entre otros. Actualmente, los métodos físicos son los más utilizados en la purificación de este gas a gran escala. Sin embargo, las elevadas presiones requeridas en el proceso PSA tornan a este método una alternativa muy costosa. Otra de las variantes empleadas son los métodos catalíticos. Dependiendo de la reacción, mediante esta vía se produce la eliminación de algún compuesto que actúa como impureza en etapas posteriores. Mediante la aplicación de la reacción de oxidación preferencial de CO (COPrOx, por sus siglas en inglés) se lleva a cabo la purificación en una corriente rica en H₂. Una desventaja importante que presenta este método es que se requiere un reactor adicional, lo que implica mayores costos; por otro lado, a la salida del mismo se obtiene H₂ mezclado con CO₂.

Las reacciones empleadas para la generación de H₂ pueden ser llevadas a cabo en reactores de membrana, los cuales combinan los procesos de reacción y separación en un mismo dispositivo [25]. De acuerdo a la definición de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), un RM es un dispositivo que combina las propiedades de separación de las membranas con una reacción catalítica en una sola unidad. Estos reactores permiten obtener un mayor rendimiento con respecto al empleo de un reactor convencional en reacciones que están limitadas por el equilibrio termodinámico. Para solucionar este problema, los RMs cuentan con una membrana selectiva, de forma que el hidrógeno se remueve selectivamente de la zona de reacción hacia el permeado a medida que se produce. Esta separación ocasiona un desplazamiento del equilibrio hacia la formación de productos y aumenta la conversión de los reactivos, en comparación con el uso de un reactor convencional. Dentro de las ventajas que implican el empleo de RMs (además del ya mencionado incremento en la conversión de las reacciones limitadas por el equilibrio), se pueden mencionar las siguientes como las más significativas: permite alcanzar el mismo desempeño que el obtenido en un reactor convencional, operando en condiciones más suaves (tales como a una menor temperatura) y reducción de costos de capital debido a la combinación de la reacción y separación en un único sistema [26, 27].

Hay un gran número de posibles aplicaciones para los reactores de membranas inorgánicas, pero las aplicaciones comerciales se encuentran emergiendo lentamente debido a la existencia de limitaciones prácticas tales como factores de separación bajos, fugas a temperaturas elevadas, envenenamiento del catalizador y de la membrana y limitaciones de transferencia de masa [28]. Las aplicaciones potenciales más importantes de los RMs en la industria petroquímica o para protección ambiental son: reformado con vapor de metano [29-37], desplazamiento del gas de agua [26, 38-44], reformado con vapor de metanol [45], reformado seco de metano [46] y remoción de SO₂ y H₂S [47].

Como se mencionó, uno de los sistemas de reacción más empleados en la industria es el reformado con vapor de metano. Este es un proceso bien establecido, en el cual el vapor y el hidrocarburo ingresan al reactor y se combinan sobre un catalizador (usualmente en base a Ni) a elevada presión y temperatura. La conversión de metano se encuentra alrededor del 75-85% debido a que se encuentra limitada por el equilibrio termodinámico [48]; sin embargo, la conversión de equilibrio puede ser alcanzada fácilmente debido a que la actividad de los catalizadores es elevada a la temperatura de reacción de interés industrial. La reacción es endotérmica y habitualmente requiere temperaturas cercanas a 850 °C para mantener una conversión adecuada. Las ventajas de emplear RMs para el reformado de metano incluyen: la resolución de las limitaciones termodinámicas (lo cual resulta en menores temperaturas de operación), un menor volumen de reactor y una disminución de la demanda energética para la separación. Sin embargo, debido a que la temperatura del proceso disminuye, se favorece la formación de carbón; por este motivo se requiere de catalizadores robustos para evitar trabajar a elevada dilución de vapor. El control de las presiones parciales de las corrientes de hidrógeno y de vapor puede colaborar en evitar la formación de carbón [35].

1.3. Membranas en base a Pd y sus aleaciones para la obtención de hidrógeno de alta pureza

1.3.1. Características generales de las membranas

Desde hace mucho tiempo se conoce que los procesos que emplean membranas selectivas son muy atractivos para la separación de H₂ de alta pureza. Una membrana se puede considerar como una barrera o película, que permite la transferencia de determinados componentes y evita o restringe el paso de otros. El transporte a través de la membrana se realiza siempre aplicando una fuerza impulsora, la cual puede ser un gradiente de presión o de concentración o potencial químico a través de la membrana. Otras fuerzas impulsoras en las separaciones que emplean membranas son la temperatura o la diferencia de potencial eléctrico [28].

Las membranas pueden ser clasificadas con respecto a su naturaleza, geometría y régimen de separación [49]. Se pueden dividir en dos grandes categorías: membranas inorgánicas y orgánicas. Cuando la membrana selectiva es aplicada en procesos químicos de separación de gases a temperaturas elevadas (600-1000 °C), las membranas de tipo inorgánico son la única opción adecuada. Con respecto a la clasificación en cuanto a morfología y estructura de la membrana, las membranas inorgánicas se pueden dividir en dos grupos: cerámicas y metálicas. Dentro de estos dos grupos, las membranas cerámicas a su vez se pueden subdividir según su diámetro de poro como microporosas ($d_p < 2$ nm),

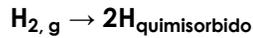
mesoporosas ($2 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm}$) y macroporosas ($d_p > 50 \text{ nm}$), mientras que las metálicas pueden ser clasificadas en soportadas y no soportadas. En el caso de las soportadas, la preparación se realiza depositando una delgada película selectiva sobre un sustrato poroso.

Generalmente, las membranas inorgánicas son estables en un rango de temperatura entre 200 y $800 \text{ }^\circ\text{C}$ y, en algunos casos, pueden ser operadas a temperaturas más elevadas (membranas cerámicas por encima de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$). A su vez, las membranas pueden ser subdivididas en cuatro categorías generales, de acuerdo a su geometría: tubular, fibra hueca, enrollada en espiral y superficie plana [49]. A pesar de que las técnicas de síntesis de membranas (en particular, la deposición auto-catalítica) son en mayor o menor medida adaptables a diferentes geometrías, las membranas tubulares son la opción más adecuada para ser aplicadas a escala industrial [50]. Aunque las membranas sintetizadas sobre soportes planos son más simples de preparar y se adaptan bien a una amplia gama de diseños de sellado, tienen un área superficial reducida y una relación alta entre las áreas de sellado y de la membrana. Por otro lado, las membranas tubulares exhiben una mayor relación área superficial/volumen, además de presentar la ventaja de su facilidad de ensamblaje en un módulo de permeación [51].

La separación gaseosa a través de las membranas puede ser atribuida a cuatro mecanismos básicos bien conocidos: i) difusión Knudsen, ii) tamizado molecular, iii) difusión superficial y iv) solución-difusión [52, 53]. La separación en base a la difusión Knudsen ocurre cuando el diámetro de poro de la barrera efectiva es más pequeño que el camino libre medio del gas a ser separado, mientras que las separaciones basadas en el tamiz molecular operan en base al principio de exclusión por tamaño. La difusión superficial puede ocurrir en paralelo a la difusión Knudsen: las moléculas gaseosas se pueden adsorber en las paredes de los poros de la membrana y migrar a través de la superficie. Las separaciones determinadas por el mecanismo de solución-difusión están basadas tanto en la solubilidad como en la movilidad de una de las especies en una barrera sólida. Una molécula de gas adsorbida de un lado de la membrana se disocia en la superficie, difunde luego a través de la membrana y por último se desorbe del otro lado de la membrana (permeado). Si la difusión tiene lugar en forma de iones y electrones o como átomos (por ejemplo, el transporte de hidrógeno a través de un metal denso), la molécula se debe disociar luego de la adsorción y recombinarse una vez ocurrida la difusión a través de la membrana.

El transporte de hidrógeno en las membranas de Pd ocurre a través de un mecanismo de solución-difusión, el cual es un proceso complejo que consta de una serie de etapas [54-58], las cuales se encuentran esquematizadas en la Figura 1.1 y se detallan a continuación:

1. Difusión externa de las moléculas de hidrógeno desde la corriente de alimentación hasta la superficie de la membrana.
2. Adsorción química de las moléculas sobre la superficie.
3. Disociación de las moléculas en la superficie de la aleación, dando lugar a la formación de átomos de hidrógeno (Ecuación 1.1) [59]:



(Ecuación 1.1)

4. Difusión del hidrógeno atómico a través de la matriz metálica desde el lado de alta presión al de baja presión.
5. Recombinación de los átomos de hidrógeno para dar hidrógeno molecular.
6. Desorción de las moléculas de hidrógeno a partir de la superficie de la membrana.
7. Difusión externa de las moléculas de hidrógeno a la corriente del permeado.

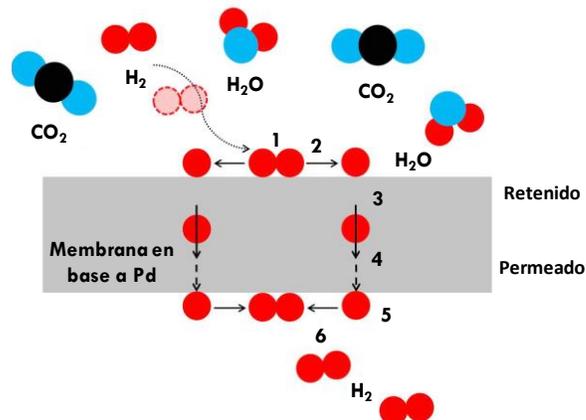


Figura 1.1. Mecanismo de transporte de H_2 a través de las membranas en base a Pd. Etapas: (1) difusión del hidrógeno molecular hacia la superficie de la membrana en base a Pd, (2) adsorción química y disociación reversible en la superficie de Pd, (3, 4) disolución del hidrógeno atómico y difusión en el volumen, (5) asociación de los átomos de hidrógeno en la superficie del Pd, (6) desorción del hidrógeno molecular a partir de la superficie de la membrana de Pd y difusión del mismo a partir de la superficie.

Dependiendo de la temperatura, presión, composición de la mezcla gaseosa y espesor de la membrana, cada uno de los pasos clave de este mecanismo puede controlar la permeación de hidrógeno a través de la película densa. En general, los procesos difusivos en la superficie de la membrana dominan la cinética del flujo de hidrógeno. La adsorción-

desorción se puede expresar mediante la Ecuación 1.1; la cinética de esta reacción en el equilibrio se describe mediante la Ecuación 1.2:

$$k_d \times P_{H_2} = k_r \times C_H^2 \rightarrow k_{eq} = \frac{k_d}{k_r} = \frac{C_H^2}{P_{H_2}} \quad \text{(Ecuación 1.2)}$$

En donde k_d y k_r son las constantes cinéticas de disociación y de recombinación, respectivamente, C_H la concentración de átomos de hidrógeno en la interfaz gas-sólido [mol m^{-3}], k_{eq} es la constante de equilibrio y P_{H_2} la presión parcial de hidrógeno en la alimentación [Pa].

A partir de la Ecuación 1.2 se deduce que la concentración de hidrógeno C_H es proporcional a la raíz cuadrada de la presión parcial de hidrógeno P_{H_2} (Ecuación 1.3):

$$C_H = k_s \times P_{H_2}^{0.5} \quad \text{(Ecuación 1.3)}$$

La Ecuación 1.3 se conoce con el nombre de Ley de Sievert; en la misma se introduce la constante de proporcionalidad k_s o constante de Sievert [$\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-0.5}$] [60]. Si se supone una interacción mínima entre los átomos de hidrógeno y que además la solución está diluida, la constante k_s puede ser fácilmente sustituida por la solubilidad del hidrógeno S [$\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-0.5}$] en el metal que constituye la membrana (en este caso Pd) [59] (Ecuación 1.4):

$$C_H = k_s \times P_{H_2}^{0.5} = S \times P_{H_2}^{0.5} \quad \text{(Ecuación 1.4)}$$

El flujo de permeación de hidrógeno J_{H_2} [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$] puede ser expresado según la Ecuación 1.5 (Ley de Fick):

$$J_{H_2} = -D \frac{dC_H}{dx} \quad \text{(Ecuación 1.5)}$$

Donde se tiene que D es el coeficiente de difusión efectiva de los átomos de hidrógeno [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] y x es la distancia a recorrer [m].

Teniendo en cuenta las etapas que constituyen el mecanismo de permeación de H_2 y un espesor mayor a $10 \mu\text{m}$ para la película de Pd, la difusión de los átomos de hidrógeno a través de la membrana en base a Pd es la etapa más lenta y, en consecuencia, la que

domina la velocidad global del proceso [61]. La Ecuación 1.6 se obtiene sustituyendo la Ley de Sievert (Ecuación 1.4) en la Ley de Fick (Ecuación 1.5):

$$J_{H_2} = -D \frac{d(s \times P_{H_2}^{0.5})}{dx} = -D \times S \frac{dP_{H_2}^{0.5}}{dx} \quad \text{(Ecuación 1.6)}$$

Del producto entre la solubilidad y la difusividad del gas en el metal constituyente de la membrana se obtiene el valor de la permeabilidad Q [$\text{mol m m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-0.5}$] (Ecuación 1.7):

$$Q = D \times S \quad \text{(Ecuación 1.7)}$$

Para realizar la integración de la Ecuación 1.6 a lo largo del espesor de la membrana, se considera que la difusividad es independiente de la concentración de hidrógeno. Para ello se supone un sólido homogéneo con baja concentración de hidrógeno. Luego de realizar la integración se obtiene la expresión mostrada en la Ecuación 1.8 para el flujo de hidrógeno [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$] [62]. Esta ecuación permite describir el flujo de hidrógeno a través de membranas densas del tipo de las estudiadas en esta Tesis.

$$J_{H_2} = \frac{Q}{L} (P_{H_2, \text{retenido}}^{0.5} - P_{H_2, \text{permeado}}^{0.5}) \quad \text{(Ecuación 1.8)}$$

Donde Q es la permeabilidad de la membrana [$\text{mol m m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-0.5}$], L es el espesor de la membrana [m] y $P_{H_2, \text{retenido}}$ y $P_{H_2, \text{permeado}}$ [Pa] las presiones parciales de H_2 del lado del retenido y permeado, respectivamente. Se aprecia claramente que el flujo de hidrógeno es directamente proporcional a la permeabilidad de la membrana e inversamente proporcional al espesor de la misma.

La permeancia es el flujo molar o volumétrico por unidad de área a través de la membrana con respecto a la fuerza impulsora; este parámetro es la expresión cuantitativa de una medida específica del gas que se está moviendo a través de la membrana. La definición de la permeancia (F) [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-0.5}$] se encuentra expresada en la Ecuación 1.9:

$$F = \frac{Q}{L} \quad \text{(Ecuación 1.9)}$$

Del mismo modo, se emplea una relación de tipo Arrhenius para analizar la influencia de la temperatura sobre la permeación (Ecuación 1.10):

$$Q = Q_0 \times e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{(Ecuación 1.10)}$$

Donde Q_0 es el factor pre-exponencial [$\text{mol m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-0.5}$], E_a es la energía de activación [kJ mol^{-1}], R es la constante de los gases ideales [$\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$] y T es la temperatura [K]. Para obtener dichos valores se efectúa una gráfica de la permeancia en función de la temperatura de operación, manteniendo una concentración constante de hidrógeno.

Combinando las ecuaciones anteriores se llega a la expresión para el flujo de hidrógeno presentada en la Ecuación 1.11 (ecuación de Richardson):

$$J_{H_2} = \frac{Q_0 \times e^{\frac{-E_a}{RT}}}{L} (P_{H_2, \text{retenido}}^{0.5} - P_{H_2, \text{permeado}}^{0.5}) \quad \text{(Ecuación 1.11)}$$

Los parámetros Q_0 y E_a se determinan experimentalmente, mediante variaciones en la temperatura y presión de operación de las membranas. La ecuación de Richardson representa el caso ideal de flujo de hidrógeno mediante el mecanismo de solución-difusión para membranas completamente densas. No obstante, experimentalmente se pueden generar ciertas desviaciones que se encuentran contempladas en la forma más general presentada en la Ecuación 1.12:

$$J_{H_2} = \frac{Q_0 \times e^{\frac{-E_a}{RT}}}{L} (P_{H_2, \text{retenido}}^n - P_{H_2, \text{permeado}}^n) \quad \text{(Ecuación 1.12)}$$

Donde n es el factor que indica la dependencia exponencial entre el flujo de hidrógeno y la presión. El factor n se introduce en la ecuación debido a que existen desviaciones experimentales del caso ideal de flujo de hidrógeno mediante el mecanismo de solución-difusión puro para membranas completamente densas. El factor n oscila entre 0,5 y 1, dependiendo de cuál sea el paso limitante de velocidad [54, 62]. De acuerdo con la Ley de Sievert [63-65], cuando la velocidad que controla el proceso es la difusión volumétrica de los átomos de hidrógeno a través de la membrana en base a Pd, el valor de n es 0,5. Esto se debe a que la velocidad de difusión es proporcional a la concentración de átomos de H en los lados opuestos de la superficie metálica y esta concentración de hidrógeno es proporcional a la raíz cuadrada de la presión de hidrógeno [54]. Cuando el transporte de masa hacia o desde la superficie o la adsorción disociativa o la desorción disociativa son los pasos limitantes de la velocidad, el valor esperado para n es 1 ya que dichos procesos dependen linealmente de la concentración de hidrógeno molecular. Un exponente unitario sugiere que la permeación a través del Pd es muy rápida, lo que usualmente indica que la capa de Pd es delgada (espesor menor a $5 \mu\text{m}$). De todos modos,

un valor de n entre 0,5 y 0,8 ha sido reportado para membranas delgadas de Pd ($< 5 \mu\text{m}$) [66-68]. En el caso de membranas de Pd más gruesas ($> 5 \mu\text{m}$), valores de n superiores a 0,5 pueden ser atribuidos a defectos o grietas a través de los cuales permea una porción sustancial de hidrógeno [69, 70]. Esto se puede deber a los mecanismos de flujo de Knudsen o Pouiselle, lo que da origen a exponentes mayores a 0,5. La importancia del valor adoptado por el exponente n reside en que la diferencia de las presiones parciales de H_2 a ambos lados de la membrana representa la fuerza impulsora de la permeación de H_2 a través de la membrana.

Por último, la selectividad es la habilidad de la membrana para separar dos componentes de una mezcla [71]. La selectividad ideal puede definirse como la relación de las permeabilidades o de los flujos de los componentes puros medidos en iguales condiciones de temperatura y presión (Ecuación 1.13):

$$\alpha_{\text{H}_2}/i_{\text{ideal}} = \frac{J_{\text{H}_2}}{J_i} \quad \text{(Ecuación 1.13)}$$

Los criterios para seleccionar una membrana son complejos y dependen de su posterior aplicación. Los parámetros más significativos en la elección de uno u otro tipo de membrana son el flujo de permeación, la selectividad de separación, el tiempo de vida medio de la membrana (es decir, la durabilidad), la estabilidad térmica y la resistencia química y mecánica en las condiciones de operación y, particularmente, el costo. La importancia relativa de cada uno de los parámetros recién mencionados varía de acuerdo a la aplicación final de la membrana. De todos modos, la selectividad y la permeabilidad son claramente las propiedades más críticas de una membrana. Cuanto mayor es la selectividad, más eficiente es el proceso; esto deriva en menores costos operativos para el sistema de separación. Cuanto mayor es el flujo, más pequeña es el área de la membrana necesaria y, de esa manera, menor el costo del sistema [72].

1.3.2. Membranas en base a Pd y sus aleaciones

Las membranas de transporte atómico están generalmente compuestas de un metal y/o una aleación metálica. Como fue mencionado con anterioridad, el mecanismo de transporte para este tipo de membranas, desde un lado con mayor presión parcial de hidrógeno hacia otro con menor, consta de las siguientes etapas: 1) adsorción molecular, 2) disociación molecular, 3) difusión de hidrógeno atómico a través del metal, 4) recombinación y 5) desorción asociativa. En estas membranas se pueden obtener selectividades infinitas, siempre que la membrana no posea defectos o fisuras que

comuniquen ambos lados de la misma. El flujo de H_2 va a ser dependiente de la permeabilidad y del espesor de la membrana.

El empleo de membranas altamente selectivas a hidrógeno para la purificación de este gas a partir de corrientes gaseosas se encuentra dentro de las aplicaciones más promisorias e interesantes para las membranas; para este tipo de usos, las membranas metálicas densas son la tecnología dominante gracias a su elevada selectividad y permeabilidad. En la literatura se encuentra reportada la permeabilidad de hidrógeno a través de diferentes metales. Las membranas en base a Pd son ampliamente empleadas debido a que la naturaleza única del Pd lo hace un metal ideal para la separación de H_2 , ya que tiene la capacidad de disociar el hidrógeno molecular a su forma atómica. Más aun, este metal tiene la capacidad de absorber aproximadamente 600 veces su propio volumen en H_2 , manteniendo sus propiedades físicas y su integridad estructural [73]. En la Figura 1.2 se presenta la permeabilidad de hidrógeno en función de la inversa de la temperatura para una serie de metales, graficada a partir de los datos reportados en bibliografía.

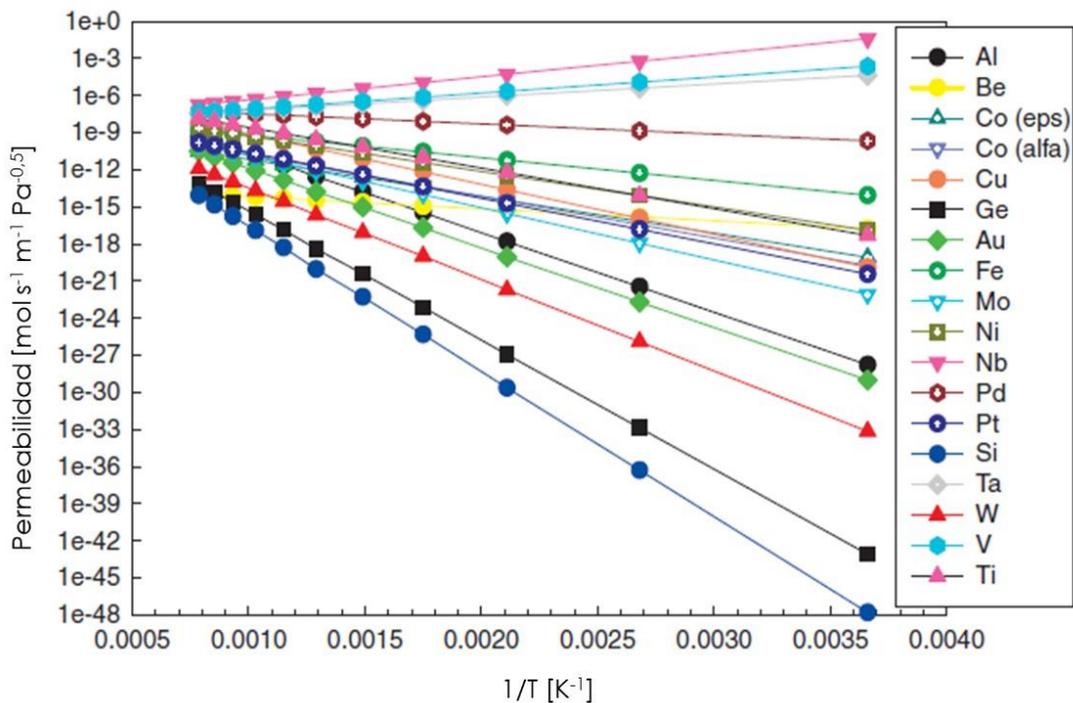


Figura 1.2. Permeabilidad de hidrógeno a través de diferentes metales (adaptado de [62]).

Dentro de la variedad existente de membranas selectivas a H_2 , las basadas en aleaciones de Pd (en particular, la aleación PdAg), son las más desarrolladas [73, 74]. No obstante, el mayor inconveniente con respecto a estas tecnologías es el elevado costo del

Pd. Teniendo en cuenta este hecho, la investigación actualmente se encuentra orientada en dos direcciones predominantes: i) la disminución en el espesor de las capas de Pd en las membranas compuestas [75] y ii) el desarrollo de membranas compuestas basadas en metales diferentes al Pd, denominadas membranas no basadas en Pd [76]. A pesar del uso del término "membranas no basadas en Pd", debe tenerse en cuenta que el Pd debe estar presente siempre en la superficie de tales membranas para promover la disociación de H₂. Por otra parte, los metales que presentan fase cristalina tipo bcc pueden oxidarse irreversiblemente en corrientes gaseosas saturadas de humedad [76]. Ha sido predicho que varios metales (incluidos Nb, Ta y V) exhiben valores de permeabilidad de hidrógeno superiores al paladio y sus aleaciones a temperaturas entre 0 y 700 °C [49, 77], mientras que otros metales más económicos (como Ni y Fe) presentan valores de permeabilidad significativos. Sin embargo, todos estos metales tienen una resistencia superficial al transporte de hidrógeno superior a la del Pd; estas propiedades superficiales se encuentran asociadas con la elevada reactividad hacia otros gases en un amplio rango de condiciones de operación. Esta elevada reactividad cambia la naturaleza de la superficie (por ejemplo, debido a la formación de óxidos), lo que ocasiona una disminución en el transporte de H₂. La síntesis de películas delgadas de Pd permite evitar la formación de óxidos en las superficies, resultando esto en una disminución de la energía de activación para la adsorción de hidrógeno y, en consecuencia, en un incremento en el flujo de permeación de H₂. Dentro de los diferentes tipos de membranas se destacan aquellas en base a Pd y sus aleaciones debido a su elevada selectividad y permeabilidad al H₂ y compatibilidad química con corrientes de gases que contienen hidrocarburos [78-81]. Sin embargo, se presentan varios inconvenientes con las membranas en base a Pd; entre ellos se mencionan:

- La fragilización provocada por la exposición a una corriente de H₂ a bajas temperaturas, ocasionada por la distorsión en la estructura de la red cristalina por la transición de fase α - β del hidruro de Pd. Esta inestabilidad mecánica es disminuida mediante aleaciones con metales tales como Ag, Ru, Rh, o con tierras raras.
- La sensibilidad al envenenamiento en presencia de CO, H₂S, SO₂, azufre, arsénico, cloro, mercurio, zinc, hidrocarburos insaturados, etc.

El inconveniente más notorio asociado al uso de membranas de Pd puro es el fenómeno de fragilización. Esto se debe a que cuando se emplean estas membranas en corriente de H₂, a temperaturas por debajo de 300 °C y presiones inferiores a 2 MPa, ocurre la nucleación de la fase β del hidruro de Pd a partir de la fase α ocasionando la aparición

de fisuras en la red metálica [51], debido a micro-tensiones en la red cristalina. Estas micro-tensiones se generan debido a la diferencia entre los parámetros de red de ambos hidruros [62] y pueden ocasionar la aparición de defectos en la membrana, los cuales afectarán significativamente su permo-selectividad [82]. Otra cuestión importante con respecto a las membranas en base a Pd es su envenenamiento superficial, el cual puede ser significativo en el caso de películas delgadas. Este daño puede ser provocado por componentes derivados del azufre [83-85], por el CO [86, 87], por vapor de H₂O [88], por cloro, carbón, hidrocarburos insaturados, entre otros. Estos gases se adsorben y bloquean los sitios del Pd donde se produce la disociación del H₂, causando una disminución en la permeabilidad. Dependiendo de las condiciones de tratamiento, estos gases pueden afectar de forma irreversible la membrana, lo que conlleva a una menor vida útil y mayores costos. Todos estos inconvenientes pueden ser superados a través del empleo de aleaciones de Pd con Ni, Au y Cu en lugar de Pd puro. Por otro lado, también existe una amplia búsqueda de aleaciones que incrementen el flujo de H₂; entre estas se destaca, especialmente, las aleaciones de Pd con diferentes porcentajes de Ag [89].

1.4. Comportamiento de las membranas de Pd y sus aleaciones en presencia de gases contaminantes

Como se mencionó anteriormente, es conocido que las aleaciones de Pd con distintos metales nobles y no nobles permiten incrementar significativamente tanto la permeabilidad al H₂ como la resistencia química, a la vez que disminuyen la fragilización. Todavía existe una variedad inexplorada de aleaciones binarias y ternarias de Pd que podrían ofrecer mejoras sobre las membranas comerciales disponibles actualmente. Con el claro objetivo de evitar la fragilización provocada por el H₂, el envenenamiento por contaminantes y alcanzar una reducción en el costo, se han estudiado aleaciones de Pd con metales tales como Ag, Cu, Au, Fe, Ni, Pt e Y [90-92]. Se ha reportado ampliamente el desarrollo de membranas en base a aleaciones binarias tales como PdAg [93, 94], PdRu [95, 96], PdCu [97] y PdAu [98, 99]. Más recientemente se ha incrementado el interés en la síntesis y caracterización de aleaciones ternarias en base a Pd debido a sus mejores propiedades en cuanto a permeabilidad a H₂ y/o resistencia química a contaminantes. Algunos ejemplos de aleaciones estudiadas son PdAgCu [100, 101], PdAgAu [102], PdCuAu [103]. Dentro de estas aleaciones una de las más promisorias es la de PdAgAu. Lewis y colaboradores [104] reportaron que, si bien la permeabilidad al H₂ de la aleación de composición Pd₆₇Au₂₀Ag₁₃ se reduce en mayor medida que en el caso de la membrana Pd₇₇Au₂₃ en presencia de H₂S, la aleación ternaria tiene una permeabilidad total al H₂ superior. Braun y colaboradores [105] reportaron que las permeabilidades al H₂ de las aleaciones Pd₇₈Ag₉Au₁₃ y Pd₇₅Ag₁₆Au₉ son comparables o ligeramente superiores a las membranas de Pd puro, siendo además

significativamente mayores que las de una aleación Pd₉₁Au₉. Los resultados de este trabajo indican que la adición de Au a la aleación PdAg de elevada permeabilidad conduce a una aleación PdAgAu que minimiza la pérdida de flujo de H₂ asociada a la exposición a corrientes gaseosas que contienen H₂S, previniendo la formación de especies sulfuradas. Peters y colaboradores estudiaron diferentes aleaciones ternarias sintetizadas empleando la técnica de *magnetron sputtering* para la producción de H₂ [106, 107]. Este grupo reportó estudios en los que evaluaron la resistencia al H₂S de varias aleaciones ternarias PdAgTM (TM: Mo, Y, Au y Cu) [108]. En coincidencia con lo reportado por Braun y colaboradores [102], la membrana de PdAgAu presentó el mejor comportamiento.

1.5. Soportes y su modificación como paso previo a la síntesis de membranas binarias y ternarias de Pd

Diversos materiales pueden ser usados como soportes de las membranas en base a Pd, dentro de los cuales se pueden mencionar el vidrio Vycor [68, 109], metales sinterizados [110-112], una amplia variedad de cerámicos [110, 113-115] e incluso polímeros [116-118]. Las características más relevantes para la selección de los soportes incluyen la porosidad (mayormente porosidad media y distribución de tamaños de poro), rugosidad superficial y estabilidades térmica, química y mecánica [119]. Estos son los factores que ejercen una mayor influencia en la obtención de una película continua sin defectos, afectando significativamente la permeación y estabilidad de las membranas compuestas. Debido a que estas membranas compuestas se emplean en general en módulos de separación y en reactores de membrana, los cuales usualmente operan a elevada temperatura, es preferible el uso de soportes metálicos tales como el acero inoxidable 316 L [110, 112]. Este tipo de material usualmente presenta unas propiedades mecánicas tales que permiten su fácil adaptación a los módulos de permeación, dureza y un adecuado coeficiente de expansión térmica (similar al del Pd) en el rango de 10,5-12,5 x 10⁻⁶ °C⁻¹. Sin embargo, estos soportes presentan poros relativamente grandes con una amplia distribución de tamaños, lo cual resulta en un inconveniente a la hora de obtener películas de Pd delgadas y libres de huecos y defectos. Además, es posible que ocurra difusión intermetálica entre el soporte y la película de Pd o sus aleaciones. Este fenómeno no deseado puede provocar una pérdida significativa en la permeabilidad de la membrana [119].

Por otro lado, el desarrollo de membranas con elevada estabilidad mecánica y térmica está relacionado directamente con el soporte empleado para la fabricación de las mismas y con el ensamblado a los módulos de permeación. Con el objetivo de disminuir el espesor de la película selectiva, la aleación es depositada normalmente sobre la superficie de soporte porosos cerámicos o metálicos modificados con agentes como ZrO₂,

Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , etc. Esta modificación previa a la síntesis de la película selectiva minimiza la difusión intermetálica entre los componentes del soporte y la aleación a depositar, a la vez que disminuye el tamaño de poro para facilitar la formación de una película continua y libre de defectos o fisuras [50, 98, 120]. Esta barrera debe presentar una buena estabilidad química y espesor reducido para permitir el paso del gas a separar. Se busca obtener una barrera interdifusiva con alta adherencia, densa, homogénea y de un espesor adecuado. Si bien existen referencias en la literatura acerca del uso de ZrO_2 como modificador, aquellas en donde se emplean pequeñas cantidades de itria añadidas a materiales en base a circonia son escasas. El objetivo que se persigue al emplear estos modificadores superficiales es incrementar la estabilidad estructural del material, obteniéndose circonia estabilizada con itria o YSZ, por sus siglas en inglés [61, 121]. Se menciona en estas referencias que el uso de YSZ actúa como una capa intermedia efectiva, con el doble objetivo de reducir el espesor de Pd y evitar la difusión intermetálica entre el soporte y la película selectiva, indicando que los métodos de sol-gel o de spray de plasma atmosférico son técnicas exitosas para la incorporación del material [111, 122, 123].

Con el objetivo de obtener películas continuas con elevada permeabilidad y resistencia mecánica se continúan efectuando grandes esfuerzos, fundamentalmente en reducir el espesor de las membranas en base a Pd con el objetivo de incrementar el flujo de permeación de H_2 . En base a lo mencionado, dentro de esta Tesis se optimizará la etapa de modificación superficial del soporte (previa a la deposición de la aleación); esto tiene por objetivo la obtención de películas de aleaciones de paladio de menor espesor, con el consecuente aumento en la permeancia y disminución de tiempos y costos de síntesis.

1.5.1. Métodos de síntesis para la obtención de membranas en base a Pd

Un amplio número de métodos pueden ser usados en la síntesis de membranas en base a Pd, dependiendo de factores tales como el metal empleado en la aleación, el sustrato, el soporte, el destino final para el cual serán empleadas, las facilidades para realizar la síntesis, el espesor requerido, el área superficial, la forma geométrica, la pureza, el costo, entre otros. De todos modos, es claro que ningún método permite combinar todos estos factores de manera efectiva. La elección del método de síntesis se basa en un compromiso entre todos estos factores [57]. Sin embargo, a escala del laboratorio, los requerimientos principales son el espesor, continuidad y permeabilidad de la película obtenida.

Cualquier proceso de deposición de películas involucra tres etapas principales: i) producción de las especies iónicas, atómicas o moleculares adecuadas, ii) el transporte de estas especies hacia el sustrato a través de un medio y iii) condensación en el sustrato, ya

sea directa o a través de una reacción química y/o electroquímica, para formar un depósito sólido. A continuación, se describen los métodos de síntesis de películas de Pd y sus aleaciones comúnmente empleados.

- **Sputtering y magnetron sputtering.** *Sputtering* es una técnica de evaporación empleada para la deposición física de vapor bajo vacío. En su forma más simple, un sistema de *sputtering* consiste en una cámara que contiene una fuente material a ser depositada (objetivo) y el sustrato. Los iones positivos que provienen de un gas inerte ionizado (en general, Ar), impactan en el objetivo que contiene los iones de interés y los remueve. La condensación de esas especies sobre el sustrato da lugar a una película delgada. Este método ha sido empleado en la deposición de una película delgada de Pd sobre un sustrato poroso [124, 125]. Desafortunadamente, la deposición directa de aleaciones no se puede controlar con facilidad debido a las diferentes presiones parciales y a las velocidades de evaporación provenientes de la fusión de los componentes. Sin embargo, se pueden obtener aleaciones por evaporación secuencial a partir de fuentes independientes de metales puros. La composición se puede controlar mediante las velocidades de evaporación, además de requerir usualmente de un tratamiento térmico a temperatura relativamente elevada con el objetivo de homogeneizar la composición de un depósito multicapa.
- **Deposición física de vapor.** En un proceso de deposición física de vapor (PVD, por sus siglas en inglés), el material sólido a ser depositado (generalmente Pd o aleaciones PdAg) se evapora en primer lugar en un sistema de vacío (< 1,3 MPa) por medio de técnicas físicas (evaporación térmica, *sputtering*, etc.). Subsecuentemente, hay una condensación y una deposición como película delgada en un sustrato más frío. Ilias y Govind [126] emplearon el método de evaporación térmica para obtener películas delgadas de diferentes materiales tales como Pd, Ag y Au sobre soportes porosos. Esta técnica no es laboriosa y proporciona velocidades de deposición más rápidas, además de permitir un mejor control del espesor de la película. La membrana se puede obtener a temperaturas relativamente bajas, evitando el daño al sustrato. La obtención de una película de espesor no uniforme es una de las desventajas más importantes de esta técnica.
- **Deposición química con vapor.** En este método (CVD, por sus siglas en inglés), se lleva a cabo una reacción química que involucra un complejo metálico en fase gas a temperatura controlada. El metal producido mediante esta reacción se deposita como película por nucleación y crecimiento sobre el sustrato. Debido a su elevada

volatilidad, reactivos como carbonilos metálicos, hidruros, haluros u organometálicos son comúnmente empleados. La deposición tiene lugar en un sustrato caliente ubicado en el reactor de CVD. Como ocurre en el caso del método PVD, la temperatura de reacción puede ser alcanzada por calentamiento resistivo del sustrato o mediante otras fuentes de calentamiento. Este proceso fue efectivamente empleado, especialmente en el caso del Pd [127], para la deposición exitosa de capas formadas por diferentes componentes.

- **Pirólisis por pulverización.** Este método es muy simple: una solución de una sal metálica es pulverizada en una corriente de gas caliente y es pirolizada. Se puede emplear cuando no se requiere de una pureza de hidrógeno muy elevada debido a la baja selectividad a H₂ que puede ser obtenida empleando esta técnica. Probablemente esto se debe a algunos huecos que se encuentran presentes todavía al final de la deposición. Este método ha sido empleado para la deposición de una aleación PdAg en la superficie externa de una fibra hueca porosa de alúmina [89, 126]. Comparado con otras técnicas de deposición, las membranas sintetizadas mediante este método presentan un factor de separación bajo, indicando que la técnica requiere de algunas mejoras, especialmente en la producción de una película densa.
- **Electrodeposición.** En este método de deposición, un sustrato empleado como cátodo es cubierto con un metal o una aleación en un baño de deposición. Esta técnica puede ser implementada con un equipamiento básicamente muy simple: una fuente y un baño para mantener el electrolito de la composición seleccionada a temperatura constante [128]. El Pd se deposita muy fácilmente en depósitos delgados y dúctiles [129]. Esta técnica permite ejercer un buen control en la composición del baño, su temperatura y densidad de corriente. El espesor de la película depositada puede ser monitoreado mediante el control del tiempo de electrodeposición y de la densidad de corriente; esto permite de manera muy sencilla valores que van desde unas pocas micras a mm. Por el contrario, las composiciones de las aleaciones no son tan sencillas de controlar debido a que la deposición relativa de dos metales en simultáneo a partir de la misma solución depende de la facilidad de controlar la complejidad química existente en el baño. Tong y colaboradores [130] prepararon una membrana libre de defectos de 3 μm de espesor en un tubo poroso de acero inoxidable. Su mayor inconveniente fue la vida media de la membrana a largo plazo.

- **Deposición auto-catalítica.** La deposición auto-catalítica (ELP, por sus siglas en inglés) se fundamenta en la reducción auto-catalizada controlada de complejos metaestables de sales metálicas sobre la superficie deseada. En el caso de la deposición del Pd, complejos aminos tales como $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2$ o $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ pueden ser empleados para generar películas en presencia de un agente reductor (típicamente hidracina o hipofosfito de sodio). Con el fin de obtener una cobertura homogénea, la superficie donde se depositará la película debe ser lavada y activada posteriormente con núcleos de Pd. Esta técnica ha mostrado grandes ventajas tales como la uniformidad de los depósitos obtenidos en superficies de diferente geometría y la eliminación de las dificultades provenientes de las técnicas de fabricación convencionales para la obtención de membranas comerciales más gruesas (con espesores de 150 μm), las que exhiben escasas propiedades mecánicas. El Pd y algunas de sus aleaciones se encuentran entre los metales que pueden ser depositados efectivamente de esta manera. De todos modos, al igual que ocurre con los métodos de síntesis mencionados, éste no se encuentra libre de inconvenientes. En particular, de acuerdo a Lowenheim [128], las más significativas son las siguientes: i) una posible descomposición del baño puede inducir pérdidas de Pd y ii) no se encuentra garantizada la pureza de la película depositada. Al realizar la comparación de esta técnica con, por ejemplo, CVD se observa que ambas requieren de un tiempo elevado, pero son capaces de ser empleadas para la obtención de un cubrimiento de espesor uniforme sobre superficies con formas complejas. Una ventaja atractiva que presenta esta técnica es que se puede aplicar ampliamente a diferentes tipos de soportes disponibles comercialmente. Debido a su simplicidad, costos relativamente bajos y uniformidad de las membranas obtenidas, la deposición auto-catalítica ha mostrado ser una de las técnicas más empleadas para la obtención de películas delgadas.

Las condiciones requeridas para la deposición del metal están influenciadas principalmente por dos factores:

- **Potenciales de reducción.** El agente reductor debe tener un potencial menor que el potencial del metal a depositar.
- **Cinética de la reacción.** La velocidad de las reacciones de oxidación y reducción debe ser adecuada, con el fin de obtener un recubrimiento homogéneo, uniforme y libre de porosidad.

Los baños para realizar la deposición son relativamente complejos ya que contienen una variedad de compuestos tales como el metal a ser depositado, agentes complejantes (los cuales forman un complejo metálico que impide el exceso de iones metálicos libres, evitando formación de hidróxidos metálicos y su precipitación; son ejemplos EDTA, citrato, succinato), estabilizantes (del baño o de los recubrimientos) y buffers (que mantienen el pH de la solución) [131]. Por otro lado, se requiere del uso de un agente reductor, el cual proporciona los electrones para la reducción de los iones a depositar a su estado metálico y no a uno intermedio. Mediante esta técnica es posible obtener aleaciones a través de la deposición secuencial o la co-deposición de los diferentes metales que la componen; una vez finalizada la síntesis, se debe realizar un tratamiento térmico a elevada temperatura en atmósfera reductora, con el objetivo de favorecer la difusión metálica y la consecuente formación de la aleación.

Resumiendo, las principales ventajas de la síntesis de membranas mediante el empleo de deposición auto-catalítica son la obtención de películas uniformes sobre superficies con geometrías complejas y áreas grandes (sin presentar defectos o fisuras), la dureza del depósito obtenido, buena adhesión al sustrato, el requerimiento de equipamiento muy sencillo y la facilidad del escalado.

El objetivo principal en la preparación de membranas en base a Pd es la producción de una capa densa, delgada, estable y de gran duración. Resulta muy importante obtener una capa de aleación de Pd densa ya que, como se discutió previamente, la permeación de H₂ a través del Pd se produce por un mecanismo de transporte de tipo solución-difusión [132], con un valor infinito de permo-selectividad de H₂. En este caso, es posible remover selectivamente solo el hidrógeno a partir de una mezcla de gases, tanto en un permeador como en un reactor de membrana.

1.6. Reactores de membrana

La idea original de combinar catalizadores con membranas surgió en la década de 1960. Michaels [133] desarrolló uno de los primeros estudios para evaluar esta posibilidad sugiriendo, a partir de sus resultados, que puede ser alcanzado un notable incremento en la conversión de reacciones limitadas termodinámicamente por el equilibrio mediante el empleo de membranas capaces de permear selectivamente uno de los productos de reacción. Las membranas inorgánicas empleadas en los RMs pueden ser inertes o catalíticamente activas y pueden ser densas o porosas. Además, pueden ser uniformes en cuanto a su composición o compuestas, con una estructura porosa homogénea o asimétrica. Las membranas pueden estar soportadas en vidrio poroso, metal sinterizado, carbono granular o algún cerámico como la alúmina. Se pueden emplear membranas con

diferentes geometrías: discos planos, tubulares (sin salida o no), fibras huecas o monolitos multicanales para membranas cerámicas, así como también láminas, espirales o hélices para el caso de membranas metálicas [134]. Los diferentes tipos de configuraciones de los RMs pueden ser clasificados también de acuerdo con la ubicación relativa de los dos elementos más importantes de esta tecnología: la membrana y el catalizador. Las tres configuraciones siguientes pueden ser consideradas como las principales:

- El catalizador se encuentra disperso en la membrana.
- La membrana es inherentemente catalítica.
- El catalizador se encuentra físicamente separado de la membrana.

En la Figura 1.3 (adaptada de [134]), se presentan esquemáticamente los diferentes tipos de reactores de membrana mencionados. Cuando el catalizador es inmovilizado dentro de los poros de una membrana inerte (Figura 1.3 a), la función catalítica y de separación están diseñadas de forma muy compacta. En los reactores clásicos, la conversión alcanzada en la reacción a menudo se encuentra limitada por la difusión de los reactivos en el interior de los poros del catalizador. Si el catalizador está dentro de los poros de una membrana porosa, la combinación del camino de poro abierto junto con la presión transmembrana proporcionan un acceso más fácil de los reactivos al catalizador. En el caso de películas densas, el catalizador podría estar depositado sobre la película selectiva. Esta situación es el caso de las membranas catalíticas desarrolladas en esta Tesis (Figura 1.3 b). Probablemente, este es el caso más desafiante, ya que la membrana cumple las funciones de separador y además contiene al catalizador, a la vez que controla las dos funciones más importantes del reactor. Se debe tener cuidadosa consideración al integrar una membrana selectiva directamente al medio de reacción, ya que se deben acoplar las condiciones de operación del catalizador con las de la membrana. Esta combinación lleva a una solución de compromiso con el objetivo de promover tanto la cinética de reacción como la permeabilidad, sin ocasionar un daño a la membrana. En la mayoría de los casos, se deben desarrollar nuevos métodos de síntesis para preparar estas membranas catalíticamente activas. La composición de la membrana catalítica y la actividad deben optimizarse para cada reacción considerada y mantenerse estables durante su empleo. El elevado grado de complejidad de este tipo de sistemas justifica el limitado número de ejemplos encontrados en la literatura para el desarrollo de membranas catalíticas. La configuración mostrada en la Figura 1.3 c para aplicaciones en RMs es la denominada membrana inherentemente catalítica. En la Figura 1.3 d se presenta la última variante, la cual a menudo es llamada "reactor de membrana inerte" (IMR, por sus siglas en inglés), en

oposición a las presentadas en la Figura 1.3 (a-c), que son "reactores de membrana catalítica" (CMRs, por sus siglas en inglés) [135, 136]. En el caso de una membrana inerte, el catalizador se encuentra empacado o fluidizado alrededor o sobre la membrana; en este caso la membrana actúa como un extractor y/o distribuidor (por ejemplo, para fraccionamiento de productos o adición controlada de un reactivo).

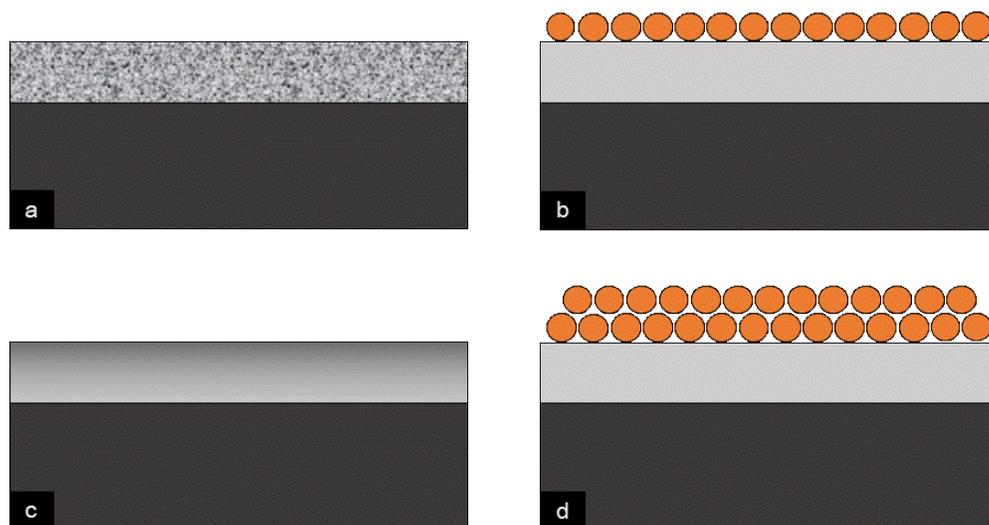


Figura 1.3. Principales combinaciones membrana/catalizador reportadas en la literatura: catalizador dispersado en una membrana inerte (a), membrana densa con catalizador depositado (b), membrana inherentemente catalítica (c) y lecho de catalizador sobre una membrana inerte (d).

1.6.1. Desarrollo de membranas catalíticas para la producción y purificación simultánea de hidrógeno

En el marco de esta Tesis se desarrollará la síntesis de membranas catalíticas. Estos sistemas se presentan como una aproximación novedosa con claro potencial para alcanzar elevados niveles de conversión en reacciones para la producción de hidrógeno que se encuentran limitadas por el equilibrio, además de permitir la separación selectiva del hidrógeno de elevada pureza formado. El diseño del reactor de membrana, es decir la configuración entre la membrana y el lecho del catalizador, es un factor de suma importancia para alcanzar la presión parcial de hidrógeno en la zona de reacción y, de este modo, remover rápidamente el hidrógeno de esa zona, logrando un aumento en la conversión de los reactivos. Según García-García y colaboradores [137] el uso de este tipo de sistemas tiene múltiples beneficios, dentro de los que se pueden citar la reducción en la caída de presión, el incremento en la relación volumen/superficie catalítica y el aumento en la transferencia de masa, así como también de la mezcla de gases durante la reacción.

En el trabajo recién mencionado se reporta adicionalmente que el reactor opera a una temperatura significativamente inferior y/o emplea menores cantidades de catalizador que los reactivos convencionales. Cabe destacar que para el empleo de estos sistemas se debe contar con catalizadores eficientes con alta actividad y estabilidad en condiciones de reacción.

Con respecto al uso de MCs para la producción de H₂ hay pocos reportes en la literatura; la mayoría han sido aplicadas en las reacciones de desplazamiento de gas de agua y reformado de metano con vapor [138-141]. Para la reacción de reformado seco de metano se ha reportado que los catalizadores en base a metales nobles tales como Pt, Ru, Rh y Pd son activos, ya que presentan elevadas resistencias a la formación de coque y estabilidad [142]. Dentro de este grupo, los catalizadores de Rh soportados han mostrado la actividad y estabilidad más elevadas seguidos por el rutenio [142, 143]. El Ru se presenta como una alternativa interesante debido a que exhibe una elevada resistencia a la formación de coque y menor costo en comparación el Rh [144]. Los catalizadores de Ru soportados en óxidos mixtos de La₂O₃-SiO₂ han demostrado ser activos y estables para la reacción de reformado seco de metano, además de presentar una elevada dispersión metálica [145].

Un sistema como el propuesto en esta Tesis no ha sido reportado. Lo novedoso de nuestro sistema es que proponemos depositar el catalizador en base a Rh y Ru soportado en un sistema binario La₂O₃-SiO₂ sobre una membrana en base a Pd funcionalizada con el agente 3-aminopropiltriétoxilano (APTES). Otra alternativa será depositar dicho catalizador en el lado opuesto a la película selectiva a H₂.

Enmarcado también en la modificación de las membranas en base a Pd y sus aleaciones con el objetivo de mejorar su estabilidad, protegerlas frente a los diferentes contaminantes presentes en las corrientes gaseosas o modificar sus propiedades, es que en los últimos años se ha propuesto el empleo de diferentes zeolitas como recubrimiento de películas de Pd y sus aleaciones [146-149]. En esta Tesis se empleará zeolita PtNaA como catalizador (depositado sobre membranas en base a aleaciones de Pd) para la reacción de desplazamiento del gas de agua.

1.7. Objetivos

1.7.1. Objetivo general

Este trabajo de Tesis se fundamenta en la optimización y aplicación de aleaciones binarias y ternarias de Pd en reactores de membranas catalíticas para la obtención de H₂

de alta pureza. Para cumplir con este objetivo general se debe contar con aleaciones que posean elevadas permeabilidad y selectividad, así como también que sean robustas frente a la presencia de gases como CO, CO₂, H₂S y H₂O, normalmente presentes en las corrientes de reformado. Por otro lado, partiendo de las aleaciones con las características mencionadas, se analiza su integración a un sistema catalítico. Estas membranas catalíticas posibilitan una remoción más rápida y efectiva del hidrógeno a través de la membrana debido al contacto directo entre el catalizador y la película selectiva.

Los resultados obtenidos en esta Tesis suponen un aporte en el marco de la identificación de las mejores condiciones de modificación previa a la síntesis de aleaciones binarias y ternarias para obtener películas con alta permeabilidad de hidrógeno. Un punto importante en la implementación de las membranas de aleaciones de Pd es comprender cómo los cambios estructurales, morfológicos y superficiales se relacionan con el comportamiento de los materiales para su aplicación a altas temperaturas y en presencia de diferentes gases. Los resultados obtenidos permiten ampliar los conocimientos y herramientas para una comprensión más profunda de la influencia de las corrientes que contienen CO, CO₂, H₂S y H₂O en el desempeño de la membrana en condiciones similares a las reales. Los resultados de la investigación proporcionan herramientas fundamentales, que sirven de aporte para el desarrollo de membranas con alta resistencia química y térmica.

Mediante la optimización de las condiciones de deposición de catalizadores basados en Rh y Ru por un lado y zeolita PtNaA por el otro, se desarrollaron membranas catalíticas. Los resultados obtenidos conducen a un mejor entendimiento de estos materiales; esto posibilita un diseño racional y controlado de sistemas catalíticos que tengan las propiedades deseadas para su empleo en condiciones de reacción. Al emplear membranas catalíticas se logra un aumento en la conversión de los reactivos y, como beneficio adicional, se puede obtener al mismo tiempo H₂ puro con un contenido aceptable de CO. Esta corriente es apta para su empleo directo en una celda de combustible tipo PEM. Sin embargo, esto continúa siendo un desafío en la actualidad debido al grado de complejidad intrínseco que presentan este tipo de sistemas, en comparación con los reactores de membrana convencionales.

1.7.2. Objetivos específicos

En base a lo mencionado previamente, se propusieron los siguientes objetivos específicos para el desarrollo de esta Tesis:

- **Optimización de la etapa de modificación de soportes porosos empleando circonia estabilizada con itria.** Con el objetivo de evitar la difusión intermetálica y reducir el tamaño de poro superficial, se optimizaron las condiciones para la deposición de una capa de YSZ a partir de una suspensión coloidal comercial empleando el método de recubrimiento por inmersión asistido por vacío. Para la optimización de esta etapa se consideraron diferentes variables experimentales tales como el soporte empleado, el número de etapas de deposición de la capa de YSZ, la concentración de la suspensión coloidal, el tamaño de partícula, etc.
- **Síntesis de las aleaciones binarias y ternarias de Pd.** Se sintetizaron aleaciones binarias y ternarias de Pd con metales nobles (como Au y Ag), empleando el método de deposición auto-catalítica secuencial y siguiendo la metodología optimizada en trabajos previos del grupo. Se emplearon diferentes geometrías de soportes (planos de diferentes diámetros y tubulares) porosos y no porosos de acero inoxidable 316 L. Sobre dichos soportes se sintetizaron aleaciones de diferente composición atómica, la cual fue controlada modificando el tiempo de deposición de los componentes de la aleación. En el caso de las membranas ternarias, se evaluaron diferentes órdenes de deposición de los metales que componen la aleación. Se estudió la posible influencia de este factor sobre las propiedades permo-selectivas y la resistencia a gases contaminantes.
- **Evaluación del efecto de CO, CO₂, H₂S, H₂O y sus mezclas sobre las propiedades permo-selectivas de las membranas binarias y ternarias de Pd.** Se evaluaron las propiedades permo-selectivas en presencia de gases puros (H₂ y N₂) en función del ΔP a diferentes temperaturas. Se evaluó el impacto en la permeabilidad provocado por la presencia de gases en las corrientes de reformado y/o contaminantes (CO, CO₂, H₂S, H₂O y sus mezclas) a diferentes temperaturas. Estas experiencias fueron acompañadas de una caracterización superficial y volumétrica para analizar los cambios morfológicos, estructurales y de composición ocasionados por acción del/los contaminante/s sobre las propiedades permo-selectivas de las membranas.
- **Síntesis de membranas catalíticas para ser aplicadas en la reacción de reformado seco de metano.** Con el objetivo de sintetizar MCs, en las cuales se depositen en el mismo soporte la película selectiva y el catalizador, se evaluaron distintas variables para optimizar la deposición de los catalizadores de Ru o Rh, soportados en La₂O₃-SiO₂, sobre la película selectiva. Se analizaron diferentes alternativas para integrar el catalizador y la película selectiva sobre el soporte como: deposición sobre la

película selectiva o en la cara opuesta del soporte. Las membranas catalíticas fueron evaluadas en la reacción de reformado seco de metano.

- **Síntesis de membranas catalíticas para ser aplicadas en la reacción de desplazamiento del gas de agua.** Se propuso combinar las propiedades catalíticas de la zeolita PtNaA para la reacción de desplazamiento del gas de agua con los beneficios de las aleaciones binarias de Pd para la remoción selectiva del H₂ producido. Se optimizó la deposición de la zeolita sobre la superficie de las aleaciones, para lo cual se evaluaron diferentes factores tales como: i) siembra de las películas selectivas con nano-cristales de zeolita como paso previo a la síntesis, ii) funcionalización con un agente apropiado para incrementar el anclaje y homogeneidad de las películas de zeolita sobre la superficie de la aleación, iii) incorporación del Pt a la zeolita mediante el método de encapsulado, etc.

1.8. Bibliografía

- [1] S.Z. Baykara (2005). Ecohealth problems and climate change I: Anthropogenic climate change and ecohealth: Worldwide environmental damage. In: *Book of invited background papers* (pp. 295-313). Istanbul: IFSSH world congress health challenges of the third millennium.
- [2] T.N. Veziroğlu (2005). Ecohealth problems and climate change II: Permanent solution to environmental problems: Hydrogen energy system. In: *Book of invited background papers* (pp. 315-335). Istanbul: IFSSH world congress health challenges of the third millennium.
- [3] T.N. Veziroğlu, I. Gürkan, M.M. Padki, Remediation of greenhouse problem through replacement of fossil fuels by hydrogen, *Int. J. Hydrog. Energy* 14 (1989) 257-266.
- [4] S.Z. Baykara, Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact, *Int. J. Hydrog. Energy* 43 (2018) 10605-10614.
- [5] N. Chakraborty, I. Mukherjee, A.K. Santra, S. Chowdhury, S. Chakraborty, S. Bhattacharya, A.P. Mitra, C. Sharma, Measurement of CO₂, CO, SO₂, and NO emissions from coal-based thermal power plants in India, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 1073-1082.
- [6] M.S. Reddy, C. Venkataraman, Inventory of aerosol and sulphur dioxide emissions from India: I - Fossil fuel combustion, *Atmos. Environ.* 36 (2002) 677-697.
- [7] BP Statistical review of world energy (<http://www.bp.com>).
- [8] CO₂ and greenhouse gas emissions (<http://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>).
- [9] R.E. Kopp, B.K. Mignone, The U.S. government's social cost of carbon estimates after their first two years: Pathways for improvement, *Economics* 6 (2012-2015) 1-41.
- [10] T.R. Anderson, E. Hawkins, P.D. Jones, CO₂, the greenhouse effect and global warming: From the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth system models, *Endeavour* 40 (2016) 178-187.
- [11] The future of hydrogen (2019). Paris: IEA.
- [12] A. Ricca, V. Palma, M. Martino, E. Meloni, Innovative catalyst design for methane steam reforming intensification, *Fuel* 198 (2017) 175-182.
- [13] M.B. Ley, L.H. Jepsen, Y-S. Lee, Y.W. Cho, J.M. Bellosta von Colbe, M. Dornheim, M. Rokni, J.O. Jensen, M. Sloth, Y. Filinchuk, J.E. Jørgensen, F. Besenbacher, T.R. Jensen, Complex hydrides for hydrogen storage - New perspectives, *Mater. Today* 17 (2014) 122-128.

- [14] G. Boyle (2004). In: G. Boyle (Ed.), *Renewable energy: Power for a sustainable future*. Oxford: Oxford University Press.
- [15] B.N. Lukyanov, D.V. Andreev, V.N. Parmon, Catalytic reactors with hydrogen membrane separation, *Chem. Eng. J.* 154 (2009) 258-266.
- [16] L.Z. Ouyang, J.M. Huang, H. Wang, Y.J. Wen, Q.A. Zhang, D.L. Sun, M. Zhu, Excellent hydrolysis performances of Mg₃RE hydrides, *Int. J. Hydrog. Energy* 38 (2013) 2973-2378.
- [17] G. Thomas (2000). Overview of storage development DOE hydrogen program, US DOE Hydrogen program - Annual review.
- [18] T.M. Ivancic, S-J. Hwang, R.C. Bowman Jr., D.S. Birkmire, C.M. Jensen, T.J. Udovic, M.S. Conradi, Discovery of a new Al species in hydrogen reactions of NaAlH₄, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 2412-2416.
- [19] B.N. Lukyanov, Obtaining ultra-pure hydrogen for fuel cells in the reactors with membrane separation, *Chem. Sustain. Dev.* 20 (2012) 251-263.
- [20] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z-S. Liu, H. Wang, J. Shen, A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation, *J. Power Sources* 165 (2007) 739-756.
- [21] J.J. Baschuk, X. Li, Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells, *Int. J. Energy Res.* 25 (2001) 695-713.
- [22] L. Gubler, G.G. Scherer, A. Wokaun, Methods for the quantitative characterization of the CO tolerance in a one-dimensional polymer electrolyte fuel cell, *Chem. Eng. Technol.* 24 (2001) 59-67.
- [23] T. Bose, P. Malbrunot (2006). In: *Hydrogen: Facing the energy challenges of the 21st century*. United Kingdom: John Libbey Eurotext.
- [24] M. Ball, M. Weeda, The hydrogen economy - Vision or reality?, *Int. J. Hydrog. Energy* 40 (2015) 7903-7919.
- [25] M. De Falco, G. Iaquaniello, E. Palo, B. Cucchiella, V. Palma, P. Ciambelli (2013). Palladium-based membranes for hydrogen separation: Preparation, economic analysis and coupling with a water gas shift reactor. In: A. Basile (Ed.), *Handbook of membrane reactors. Volume 2: Reactor types and industrial applications* (pp. 456-486). Sawston, Cambridge: Woodhead Publishing.

- [26] D. Mendes, A. Mendes, L.M. Madeira, A. Iulianelli, J.M. Sousa, A. Basile, The water-gas shift reaction: From conventional catalytic systems to Pd-based membrane reactors - A review, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 5 (2010) 111-137.
- [27] G. Saracco, H.W.J.P. Neomagus, G.F. Versteeg, W.P.M. van Swaaij, High-temperature membrane reactors: Potential and problems, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 1997-2017.
- [28] M.T. Ravanchi, T. Kaghazchi, A. Kargari, Application of membrane separation processes in petrochemical industry: A review, *Desalination* 235 (2009) 199-244.
- [29] Y. Chen, Y. Wang, H. Xu, G. Xiong, Efficient production of hydrogen from natural gas steam reforming in palladium membrane reactor, *Appl. Catal. B: Environ.* 81 (2008) 283-294.
- [30] C.S. Patil, M. van Sint Annaland, J.A.M. Kuipers, Fluidized bed membrane reactor for ultrapure hydrogen production via methane steam reforming: Experimental demonstration and model validation, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 2989-3007.
- [31] J. Tong, Y. Matsumura, Effect of catalytic activity on methane steam reforming in hydrogen-permeable membrane reactor, *Appl. Catal. A: Gen.* 286 (2005) 226-231.
- [32] A. Basile, L. Paturzo, A. Vazzana, Membrane reactor for the production of hydrogen and higher hydrocarbons from methane over Ru/Al₂O₃ catalyst, *Chem. Eng. J.* 93 (2003) 31-39.
- [33] Y-M. Lin, S-L. Liu, C-H. Chuang, Y-T. Chu, Effect of incipient removal of hydrogen through palladium membrane on the conversion of methane steam reforming: Experimental and modeling, *Catal. Today* 82 (2003) 127-139.
- [34] E. Kikuchi, Y. Nemoto, M. Kajiwara, S. Uemiya, T. Kojima, Steam reforming of methane in membrane reactors: Comparison of electroless-plating and CVD membranes and catalyst packing modes, *Catal. Today* 56 (2000) 75-81.
- [35] S. Lægsgaard Jørgensen, P.E. Højlund Nielsen, P. Lehrmann, Steam reforming of methane in a membrane reactor, *Catal. Today* 25 (1995) 303-307.
- [36] J. Shu, B.P.A. Grandjean, S. Kaliaguine, Asymmetric Pd-Ag/stainless steel catalytic membranes for methane steam reforming, *Catal. Today* 25 (1995) 327-332.
- [37] S. Uemiya, N. Sato, H. Ando, T. Matsuda, E. Kikuchi, Steam reforming of methane in a hydrogen-permeable membrane reactor, *Appl. Catal.* 67 (1990) 223-230.
- [38] J. Galuszka, T. Giddings, G. Iaquaniello, Membrane assisted WGSR - Experimental study and reactor modeling, *Chem. Eng. J.* 213 (2012) 363-370.

- [39] G. Barbieri, A. Brunetti, G. Tricoli, E. Drioli, An innovative configuration of a Pd-based membrane reactor for the production of pure hydrogen: Experimental analysis of water gas shift, *J. Power Sources* 182 (2008) 160-167.
- [40] A. Brunetti, G. Barbieri, E. Drioli, K-H. Lee, B. Sea, D-W. Lee, WGS reaction in a membrane reactor using a porous stainless steel supported silica membrane, *Chem. Eng. Process.* 46 (2007) 119-126.
- [41] A. Brunetti, G. Barbieri, E. Drioli, T. Granato, K-H. Lee, A porous stainless steel supported silica membrane for WGS reaction in a catalytic membrane reactor, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 5621-5626.
- [42] G. Barbieri, A. Brunetti, T. Granato, P. Bernardo, E. Drioli, Engineering evaluations of a catalytic membrane reactor for the water gas shift reaction, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 7676-7683.
- [43] 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) 53-64.
- [44] A. Basile, A. Criscuoli, F. Santella, E. Drioli, Membrane reactor for water gas shift reaction, *Gas. Sep. Purif.* 10 (1996) 243-254.
- [45] N. Itoh, Y. Kaneko, A. Igarashi, Efficient hydrogen production via methanol steam reforming by preventing back-permeation of hydrogen in a palladium membrane reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 4702-4706.
- [46] P. Ferreira-Aparicio, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, On the applicability of membrane technology to the catalyzed dry reforming of methane, *Appl. Catal. A: Gen.* 237 (2002) 239-252.
- [47] S.R. Alexander, J. Winnick, Removal of hydrogen sulfide from natural gas through an electrochemical membrane separator, *AIChE J.* 40 (1994) 613-620.
- [48] J.S. Oklany, K. Hou, R. Hughes, A simulative comparison of dense and microporous membrane reactors for the steam reforming of methane, *Appl. Catal. A: Gen.* 170 (1998) 13-22.
- [49] A. Basile, A. Iulianelli, T. Longo, S. Liguori, M. De Falco (2011). Pd-based selective membrane state of the art. In: M. De Falco, L. Marrelli, G. Iaquaniello (Eds.), *Membrane reactors for hydrogen production processes* (pp. 21-35). London: Springer-Verlag.

- [50] I. Contardi, L. Cornaglia, A.M. Tarditi, Effect of the porous stainless steel substrate shape on the ZrO₂ deposition by vacuum assisted dip-coating, *Int. J. Hydrog. Energy* 42 (2017) 7986-7996.
- [51] F. Gallucci, E. Fernandez, P. Corengia, M. van Sint Annaland, Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production, *Chem. Eng. Sci.* 92 (2013) 40-66.
- [52] S. Adhikari, S. Fernando, Hydrogen membrane separation techniques, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 875-881.
- [53] W.J. Koros, G.K. Fleming, Membrane-based gas separation, *J. Membr. Sci.* 83 (1993) 1-80.
- [54] S. Yun, S.T. Oyama, Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review, *J. Membr. Sci.* 375 (2011) 28-45.
- [55] J.G. Wijmans, R.W. Baker, The solution-diffusion model: A review, *J. Membr. Sci.* 107 (1995) 1-21.
- [56] S. Uemiyama, T. Matsuda, E. Kikuchi, Hydrogen permeable palladium-silver alloy membrane supported on porous ceramics, *J. Membr. Sci.* 56 (1991) 315-325.
- [57] J. Shu, B.P.A. Grandjean, A. van Neste, S. Kaliaguine, Catalytic palladium-based membrane reactors: A review, *Can. J. Chem. Eng.* 69 (1991) 1036-1060.
- [58] N. Versuchen, E. Jurisch, A. Metz, Die Löslichkeit des Wasserstoffs in den festen Legierungen des Palladiums mit Gold, Silber und Platin, *Z. anorg. allg. Chem.* 92 (1915) 329-362.
- [59] S.N. Paglieri, J.D. Way, Innovations in palladium membrane research, *Sep. Purif. Methods* 31 (2002) 1-169.
- [60] B.D. Morreale, M.V. Ciocco, R.M. Enick, B.I. Morsi, B.H. Howard, A.V. Cugini, K.S. Rothenberger, The permeability of hydrogen in bulk palladium at elevated temperatures and pressures, *J. Membr. Sci.* 212 (2003) 87-97.
- [61] Y. Huang, R. Dittmeyer, Preparation of thin palladium membranes on a porous support with rough surface, *J. Membr. Sci.* 302 (2007) 160-170.
- [62] A. Basile, F. Gallucci, S. Tosti, Synthesis, characterization, and applications of palladium membranes, *Membr. Sci. Technol.* 13 (2008) 255-323.

- [63] A. Caravella, G. Barbieri, E. Drioli, Modelling and simulation of hydrogen permeation through supported Pd-alloy membranes with a multicomponent approach, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 2149-2160.
- [64] R.C. Hurlbert, J.O. Konecny, Diffusion of hydrogen through palladium, *J. Chem. Phys.* 34 (1961) 655-658.
- [65] A. Sieverts, W. Krumbhaar, Über die Löslichkeit von Gasen in Metallen und Legierungen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 43 (1910) 893-900.
- [66] X. Li, T.M. Liu, D. Huang, Y.Q. Fan, N.P. Xu, Preparation and characterization of ultrathin palladium membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 2061-2065.
- [67] R.S. Souleimanova, A.S. Mukasyan, A. Varma, Pd membranes formed by electroless plating with osmosis: H₂ permeation studies, *AIChE J.* 48 (2002) 262-268.
- [68] Y.S. Cheng, K.L. Yeung, Palladium-silver composite membranes by electroless plating technique, *J. Membr. Sci.* 158 (1999) 127-141.
- [69] S.K. Gade, P.M. Thoen, J.D. Way, Unsupported palladium alloy foil membranes fabricated by electroless plating, *J. Membr. Sci.* 316 (2008) 112-118.
- [70] 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) 24-31.
- [71] N.W. Ockwig, T.M. Nenoff, Membranes for hydrogen separation, *Chem. Rev.* 107 (2007) 4078-4110.
- [72] 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) 589-603.
- [73] N.A. Al-Mufachi, N.V. Rees, R. Steinberger-Wilkens, Hydrogen selective membranes: A review of palladium-based dense metal membranes, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 47 (2015) 540-551.
- [74] H. Li, A. Caravella, H.Y. Xu, Recent progress in Pd-based composite membranes, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 14069-14094.

- [75] J. Melendez, E. Fernandez, F. Gallucci, M. van Sint Annaland, P.L. Arias, D.A. Pacheco Tanaka, Preparation and characterization of ceramic supported ultrathin ($\sim 1 \mu\text{m}$) Pd-Ag membranes, *J. Membr. Sci.* 528 (2017) 12-23.
- [76] M.D. Dolan, Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation, *J. Membr. Sci.* 362 (2010) 12-28.
- [77] F. Gallucci, M. De Falco, S. Tosti, L. Marrelli, A. Basile, The effect of the hydrogen flux pressure and temperature dependence factors on the membrane reactor performances, *Int. J. Hydrog. Energy* 32 (2007) 4052-4058.
- [78] S-K. Ryi, N. Xu, A. Li, C.J. Lim, J.R. Grace, Electroless Pd membrane deposition on alumina modified porous Hastelloy substrate with EDTA-free bath, *Int. J. Hydrog. Energy* 35 (2010) 2328-2335.
- [79] A. Arratibel Plazaola, D.A. Pacheco Tanaka, M. van Sint Annaland, F. Gallucci, Recent advances in Pd-based membranes for membrane reactors, *Molecules* 22 (2017) 51-104.
- [80] M.R. Rahimpour, F. Samimi, A. Babapoor, T. Tohidian, S. Mohebi, Palladium membranes applications in reaction systems for hydrogen separation and purification: A review, *Chem. Eng. Process* 121 (2017) 24-49.
- [81] S-K. Ryi, J-S. Park, S-H. Kim, D-W. Kim, B-I. Woo, J.R. Grace, Development of a hydrogen purifier with Pd-based composite membrane, *Korean J. Chem. Eng.* 27 (2010) 235-240.
- [82] C. Lemier, J. Weissmüller, Grain boundary segregation, stress and stretch: Effects on hydrogen absorption in nanocrystalline palladium, *Acta Mater.* 55 (2007) 1241-1254.
- [83] A. Kulprathipanja, G.O. Alptekin, J.L. Falconer, J.D. Way, Pd and Pd-Cu membranes: Inhibition of H_2 permeation by H_2S , *J. Membr. Sci.* 254 (2005) 49-62.
- [84] F.J. Castro, G. Meyer, G. Zampieri, Effects of sulfur poisoning on hydrogen desorption from palladium, *J. Alloys Compd.* 330-332 (2002) 612-616.
- [85] D.J. Edlund, W.A. Pledger, Catalytic platinum-based membrane reactor for removal of H_2S from natural gas streams, *J. Membr. Sci.* 94 (1994) 111-119.
- [86] F. Gallucci, F. Chiaravalloti, S. Tosti, E. Drioli, A. Basile, The effect of mixture gas on the hydrogen permeation through a palladium membrane: Experimental studies and theoretical approach, *Int. J. Hydrog. Energy* 32 (2007) 1837-1845.

- [87] H. Amandusson, L-G. Ekedahl, H. Dannelun, The effect of CO and O₂ on hydrogen permeation through a palladium membrane, *Appl. Surf. Sci.* 153 (2000) 259-267.
- [88] A. Li, W. Liang, R. Hughes, The effect of carbon monoxide and steam on the hydrogen permeability of a Pd/stainless steel membrane, *J. Membr. Sci.* 165 (2000) 135-141.
- [89] Z.Y. Li, H. Maeda, K. Kusakabe, S. Morooka, H. Anzai, S. Akiyama, Preparation of palladium-silver alloy membranes for hydrogen separation by the spray pyrolysis method, *J. Membr. Sci.* 78 (1993) 247-254.
- [90] A. Qiao, K. Zhang, Y. Tian, L. Xie, H. Luo, Y.S. Lin, Y. Li, Hydrogen separation through palladium-copper membranes on porous stainless steel with sol-gel derived ceria as diffusion barrier, *Fuel* 89 (2010) 1274-1279.
- [91] S. Uemiya, T. Endo, R. Yoshiie, W. Katoh, T. Kojima, Fabrication of thin palladium-silver alloy film by using electroplating technique, *Mater. Trans.* 48 (2007) 1119-1123.
- [92] K.J. Bryden, J.Y. Ying, Nanostructured palladium-iron membranes for hydrogen separation and membrane hydrogenation reactions, *J. Membr. Sci.* 203 (2002) 29-42.
- [93] M.L. Bosko, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, The effect of electroless plating time on the morphology, alloy formation and H₂ transport properties of Pd-Ag composite membranes, *Int. J. Hydrog. Energy* 36 (2011) 4068-4078.
- [94] 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) 4295-4306.
- [95] F. Braun, A.M. Tarditi, L.M. Cornaglia, Optimization and characterization of electroless co-deposited PdRu membranes: Effect of the plating variables on morphology, *J. Membr. Sci.* 382 (2011) 252-261.
- [96] S.K. Gade, M.K. Keeling, A.P. Davidson, O. Hatlevik, J.D. Way, Palladium-ruthenium membranes for hydrogen separation fabricated by electroless co-deposition, *Int. J. Hydrog. Energy* 34 (2009) 6484-6491.
- [97] N. Pomerantz, Y.H. Ma, E.A. Payzant, Isothermal solid-state transformation kinetics applied to Pd/Cu alloy membrane fabrication, *AIChE J.* 56 (2010) 3062-3073.
- [98] A. Tarditi, C. Gerboni, L. Cornaglia, PdAu membranes supported on top of vacuum-assisted ZrO₂-modified porous stainless steel substrates, *J. Membr. Sci.* 428 (2013) 1-10.

- [99] L. Shi, A. Goldbach, G. Zeng, H. Xu, Preparation and performance of thin-layered PdAu/ceramic composite membranes, *Int. J. Hydrog. Energy* 35 (2010) 4201-4208.
- [100] S. Sumrunronnasak, S. Tantayanon, S. Kiatgamolchai, T. Sukonket, Improved hydrogen production from dry reforming reaction using a catalytic packed-bed membrane reactor with Ni-based catalyst and dense PdAgCu alloy membrane, *Int. J. Hydrog. Energy* 41 (2016) 2621-2630.
- [101] A.M. Tarditi, F. Braun, L.M. Cornaglia, Novel PdAgCu ternary alloy: Hydrogen permeation and surface properties, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 6626-6635.
- [102] F. Braun, J.B. Miller, A.J. Gellman, A.M. Tarditi, B. Fleutot, P. Kondratyuk, L.M. Cornaglia, PdAgAu alloy with high resistance to corrosion by H₂S, *Int. J. Hydrog. Energy* 37 (2012) 18547-18555.
- [103] A.M. Tarditi, C. Imhoff, F. Braun, J.B. Miller, A.J. Gellman, L. Cornaglia, PdCuAu ternary alloy membranes: Hydrogen permeation properties in the presence of H₂S, *J. Membr. Sci.* 479 (2015) 246-255.
- [104] A.E. Lewis, H. Zhao, H. Syed, C.A. Wolden, J.D. Way, PdAu and PdAuAg composite membranes for hydrogen separation from synthetic water-gas shift streams containing hydrogen sulfide, *J. Membr. Sci.* 465 (2014) 167-176.
- [105] F. Braun, A.M. Tarditi, J.B. Miller, L.M. Cornaglia, Pd-based binary and ternary alloy membranes: Morphological and perm-selective characterization in the presence of H₂S, *J. Membr. Sci.* 450 (2014) 299-307.
- [106] T.A. Peters, M. Stange, R. Bredesen (2015). Fabrication of palladium-based membranes by magnetron sputtering. In: A. Doukelis, K. Panopoulos, A. Koumanakos, E. Kakaras (Eds.), *Palladium membrane technology for hydrogen production, carbon capture and other applications* (pp. 25-41). Sawston, Cambridge: Woodhead Publishing.
- [107] T.A. Peters, T. Kaleta, M. Stange, R. Bredesen, Development of thin binary and ternary Pd-based alloy membranes for use in hydrogen production, *J. Membr. Sci.* 383 (2011) 124-134.
- [108] T.A. Peters, T. Kaleta, M. Stange, R. Bredesen, Development of ternary Pd-Ag-TM alloy membranes with improved sulphur tolerance, *J. Membr. Sci.* 429 (2013) 448-458.

- [109] H. Masuda, K. Nishio, N. Baba, Preparation of microporous metal membrane using two-step replication of interconnected structure of porous glass, *J. Mater. Sci. Lett.* 13 (1994) 338-340.
- [110] D. Alique, M. Imperatore, R. Sanz, J.A. Calles, M. Giacinti Baschetti, Hydrogen permeation in composite Pd-membranes prepared by conventional electroless plating and electroless pore-plating alternatives over ceramic and metallic supports, *Int. J. Hydrog. Energy* 41 (2016) 19430-19438.
- [111] J.A. Calles, R. Sanz, D. Alique, L. Furones, Thermal stability and effect of typical water gas shift reactant composition on H₂ permeability through a Pd-YSZ-PSS composite membrane, *Int. J. Hydrog. Energy* 39 (2014) 1398-1409.
- [112] A.S. Augustine, I.P. Mardilovich, N.K. Kazantzis, Y.H. Ma, Durability of PSS-supported Pd-membranes under mixed gas and water-gas shift conditions, *J. Membr. Sci.* 415-416 (2012) 213-220.
- [113] A.E. Lewis, D.C. Kershner, S.N. Paglieri, M.J. Slepicka, J.D. Way, Pd-Pt/YSZ composite membranes for hydrogen separation from synthetic water-gas shift streams, *J. Membr. Sci.* 437 (2013) 257-264.
- [114] G. Zeng, A. Goldbach, L. Shi, H. Xu, On alloying and low-temperature stability of thin, supported PdAg membranes, *Int. J. Hydrog. Energy* 37 (2012) 6012-6019.
- [115] 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) 11-22.
- [116] S.Y. Kong, D.H. Kim, D. Henkensmeier, H-J. Kim, H.C. Ham, J. Han, S.P. Yoon, C.W. Yoon, S.H. Choi, Ultrathin layered Pd/PBI-HFA composite membranes for hydrogen separation, *Sep. Purif. Technol.* 179 (2017) 486-493.
- [117] D.H. Kim, S.Y. Kong, G-H. Lee, C.W. Yoon, H.C. Ham, J. Han, K.H. Song, D. Henkensmeier, S.H. Choi, Effect of PBI-HFA surface treatments on Pd/PBI-HFA composite gas separation membranes, *Int. J. Hydrog. Energy* 42 (2017) 22915-22924.
- [118] R. Kumar, Kamakshi, M. Kumar, K. Awasthi, Selective deposition of Pd nanoparticles in porous PET membrane for hydrogen separation, *Int. J. Hydrog. Energy* 42 (2017) 15203-15210.
- [119] D. Alique (2018). Processing and characterization of coating and thin film materials. In: J. Zhang, Y-G. Jung (Eds.), *Advanced ceramic and metallic coating and thin film materials for energy and environmental applications* (pp. 27-72). Cham, Switzerland: Springer.

- [120] S-K. Ryi, H-S. Ahn, J-S. Park, D-W. Kim, Pd-Cu alloy membrane deposited on CeO₂ modified porous nickel support for hydrogen separation, *Int. J. Hydrog. Energy* 39 (2014) 4698-4703.
- [121] D.A. Pacheco Tanaka, M.A. Llosa Tanco, J. Okazaki, Y. Wakui, F. Mizukami, T.M. Suzuki, Preparation of "pore-fill" type Pd-YSZ- γ -Al₂O₃ composite membrane supported on α -Al₂O₃ tube for hydrogen separation, *J. Membr. Sci.* 320 (2008) 436-441.
- [122] R. Sanz, J.A. Calles, D. Alique, L. Furones, S. Ordóñez, P. Marín, P. Corengia, E. Fernandez, Preparation, testing and modelling of a hydrogen selective Pd/YSZ/SS composite membrane, *Int. J. Hydrog. Energy* 36 (2011) 15783-15793.
- [123] K. Zhang, H. Gao, Z. Rui, P. Liu, Y. Li, Y.S. Lin, High-temperature stability of palladium membranes on porous metal supports with different intermediate layers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 1880-1886.
- [124] V.M. Gryaznov, O.S. Serebryannikova, Y.M. Serov, M.M. Ermilova, A.N. Karavanov, A.P. Mischenko, N.V. Orekhova, Preparation and catalysis over palladium composite membranes, *Appl. Catal. A: Gen.* 96 (1993) 15-23.
- [125] M. Konno, M. Shindo, S. Sugawara, S. Saito, A composite palladium and porous aluminum oxide membrane for hydrogen gas separation, *J. Membr. Sci.* 37 (1988) 193-197.
- [126] S. Ilias, R. Govind, Development of high temperature membranes for membrane reactor: An overview, *AIChE Symp. Ser.* 268 (1989) 18-25.
- [127] S. Uemiya, M. Koseki, T. Kojima (1994). Preparation of highly permeable membranes for hydrogen separation using a CVD technique. In: Y.H. Ma (Ed.), *Proc. of the 3rd int. conf. inorganic membranes* (pp. 545-548). Worcester (MA): Worcester Polytechnic Institute.
- [128] F.A. Lowenheim (1974). *Modern electroplating*. New York: John Wiley & Sons.
- [129] E.M. Wise (1968). *Palladium: Recovery, properties and uses*. New York: Academic Press.
- [130] 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) 84-89.
- [131] M. Paunovic (2007). Electrochemical engineering, electrochemical deposition. In: A.J. Bard, M. Stratmann (Eds.), *Encyclopedia of electrochemistry* (pp. 87-158). Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

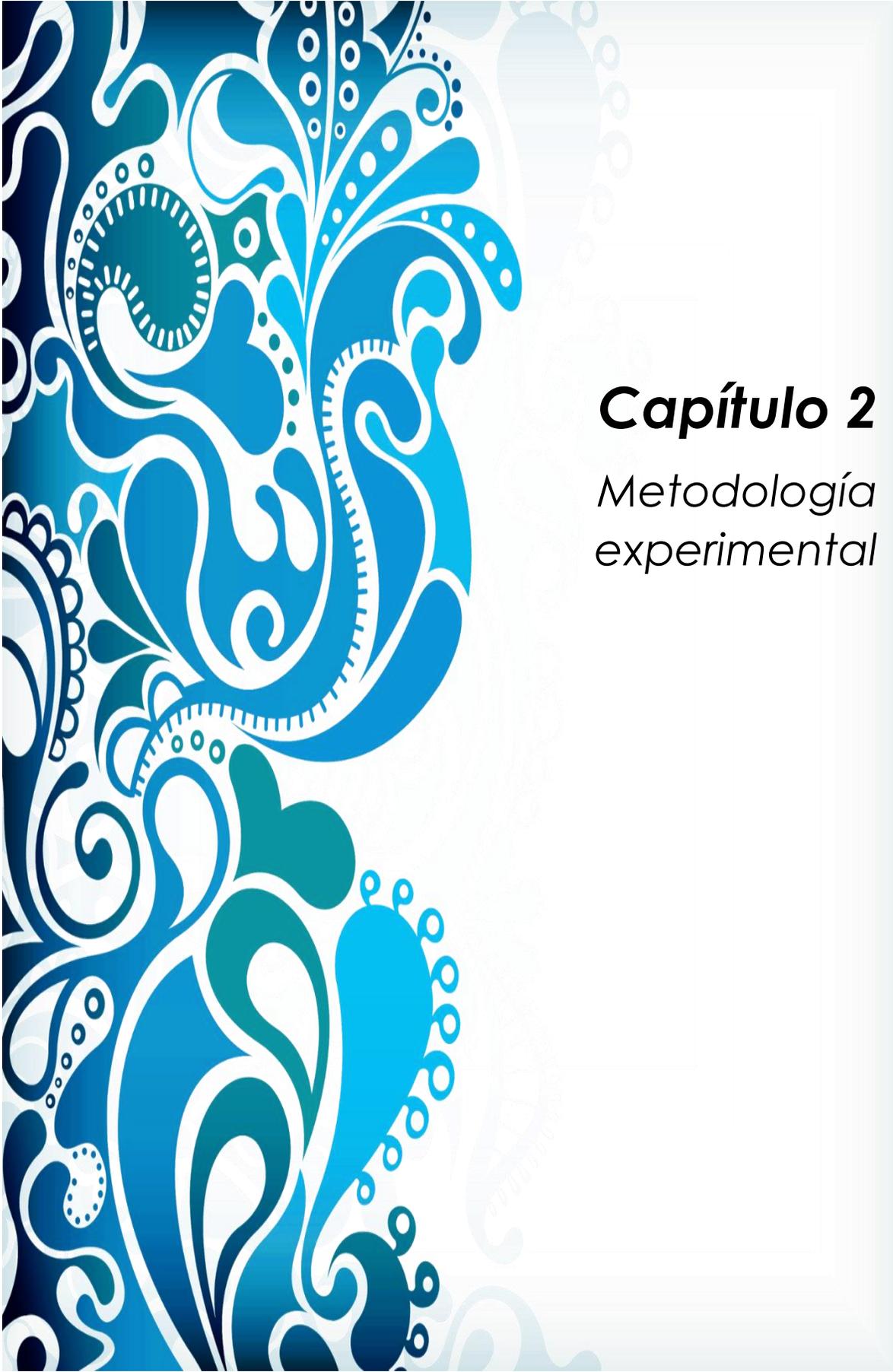
- [132] F.A. Lewis (1967). *The palladium hydrogen system*. London & New York: Academic Press.
- [133] A.S. Michaels, New separation technique for the CPI, Chem. Eng. Prog. 64 (1968) 31-43.
- [134] A. Julbe, D. Farrusseng, C. Guizard, Porous ceramic membranes for catalytic reactors - Overview and new ideas, J. Membr. Sci. 181 (2001) 3-20.
- [135] M.P. Harold, C. Lee, A.J. Burggraaf, K. Keizer, V.T. Zaspalis, R.S.A. de Lange, Catalysis with inorganic membranes, MRS Bull. 19 (1994) 34-39.
- [136] J. Zaman, A. Chakma, Inorganic membrane reactors, J. Membr. Sci. 92 (1994) 1-28.
- [137] F.R. García-García, M.A. Rahman, B.F.K. Kingsbury, K. Li, A novel catalytic membrane microreactor for CO_x free H₂ production, Catal. Commun. 12 (2010) 161-164.
- [138] T. Maneerung, K. Hidajat, S. Kawi, Triple-layer catalytic hollow fiber membrane reactor for hydrogen production, J. Membr. Sci. 514 (2016) 1-14.
- [139] F.R. García-García, L. Torrente-Murciano, D. Chadwick, K. Li, Hollow fibre membrane reactors for high H₂ yields in the WGS reaction, J. Membr. Sci. 405-406 (2012) 30-37.
- [140] F.R. García-García, M.A. Rahman, I.D. González-Jiménez, K. Li, Catalytic hollow fibre membrane micro-reactor: High purity H₂ production by WGS reaction, Catal. Today 171 (2011) 281-289.
- [141] M.A. Rahman, F.R. García-García, M.D. Irfan Hatim, B.F.K. Kingsbury, K. Li, Development of a catalytic hollow fibre membrane micro-reactor for high purity H₂ production, J. Membr. Sci. 368 (2011) 116-123.
- [142] S. Arora, R. Prasad, An overview on dry reforming of methane: Strategies to reduce carbonaceous deactivation of catalysts, RSC Adv. 6 (2016) 108668-108688.
- [143] 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: Gen. 287 (2005) 147-158.
- [144] B.M. Faroldi, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, Surface properties and catalytic behavior of Ru supported on composite La₂O₃-SiO₂ oxides, Appl. Catal. A: Gen. 369 (2009) 15-26.
- [145] B.M. Faroldi, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, Ru/La₂O₃-SiO₂ catalysts for hydrogen production in membrane reactors, Catal. Today 172 (2011) 209-217.

[146] Y. Guo, H. Wu, Y. Jin, L. Zhou, Q. Chen, X. Fan, Deposition of TS-1 zeolite film on palladium membrane for enhancement of membrane stability, *Int. J. Hydrog. Energy* 42 (2017) 27111-27121.

[147] J. Yu, J. Zhang, C. Bao, Z. Zhang, H. Li, H. Xu, Controllable growth of defect-free zeolite protective layer on the surface of Pd membrane for chemical stability enhancement, *Micropor. Mesopor. Mater.* 244 (2017) 119-126.

[148] S. Abate, U. Díaz, A. Prieto, S. Gentiluomo, M. Palomino, S. Perathoner, A. Corma, G. Centi, Influence of zeolite protective overlayer on the performances of Pd thin film membrane on tubular asymmetric alumina supports, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 4948-4959.

[149] J. Yu, C. Qi, J. Zhang, C. Bao, H. Xu, Synthesis of zeolite membrane as a protective layer on metallic Pd composite membrane for hydrogen purification, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 5000-5006.



Capítulo 2

*Metodología
experimental*

2.1. Resumen

En este capítulo se presentan las condiciones experimentales en las cuales las membranas binarias y ternarias en base a Pd fueron sintetizadas y caracterizadas. Se describen los equipos y condiciones en que se evaluaron las propiedades permo-selectivas en presencia de corrientes conteniendo gases puros y mezclas, a diferentes temperaturas y presiones. Por otro lado, se describen las metodologías de síntesis de las membranas catalíticas en base a Ru y Rh (para ser empleadas en la reacción de reformado seco de metano) y a zeolita PtNaA (para su uso en la reacción de desplazamiento del gas de agua) y las condiciones de evaluación de las mismas.

2.2. Sustratos empleados para la síntesis de las membranas en base a Pd

Para la síntesis de las membranas binarias y ternarias de Pd se emplearon sustratos porosos de acero inoxidable 316 L (planos y tubulares) y sustratos no porosos del mismo material para las experiencias relacionadas con la puesta a punto de diferentes etapas de síntesis. Los sustratos porosos fueron adquiridos de Mott Metallurgical Corporation (EEUU) y los no porosos de Famiq SRL (Argentina). La composición química mayoritaria reportada por Mott Metallurgical Corporation para el acero inoxidable 316 L se encuentra reportada en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Composición química porcentual del acero inoxidable 316 L.

Elemento	Composición química [% at.]
Fe	Mayoritario
Cr	16-18,5
Ni	10-14
Mo	2-3
Mn	< 2
Si	< 1
P	< 0,045
S	< 0,03

En la Figura 2.1 se presentan imágenes de los diferentes soportes empleados para la síntesis de las membranas; las características principales de los mismos son las siguientes:

- **Discos porosos.** Dimensiones: 1,27 cm de diámetro y 2 mm de espesor y 2,54 cm de diámetro y 3 mm de espesor, porosidad de grado: 0,1 μm , tamaño promedio de poro: 2-3 μm , diámetro medio de retención: 0,2 μm .
- **Tubulares porosos.** Dimensiones: diámetro externo e interno de 10 y 7 mm, respectivamente, porosidad de grado: 0,1 μm , tamaño promedio de poro: 2-3 μm , diámetro medio de retención: 0,2 μm .
- **Discos no porosos.** Dimensiones: 1 cm de diámetro y 2 mm de espesor.

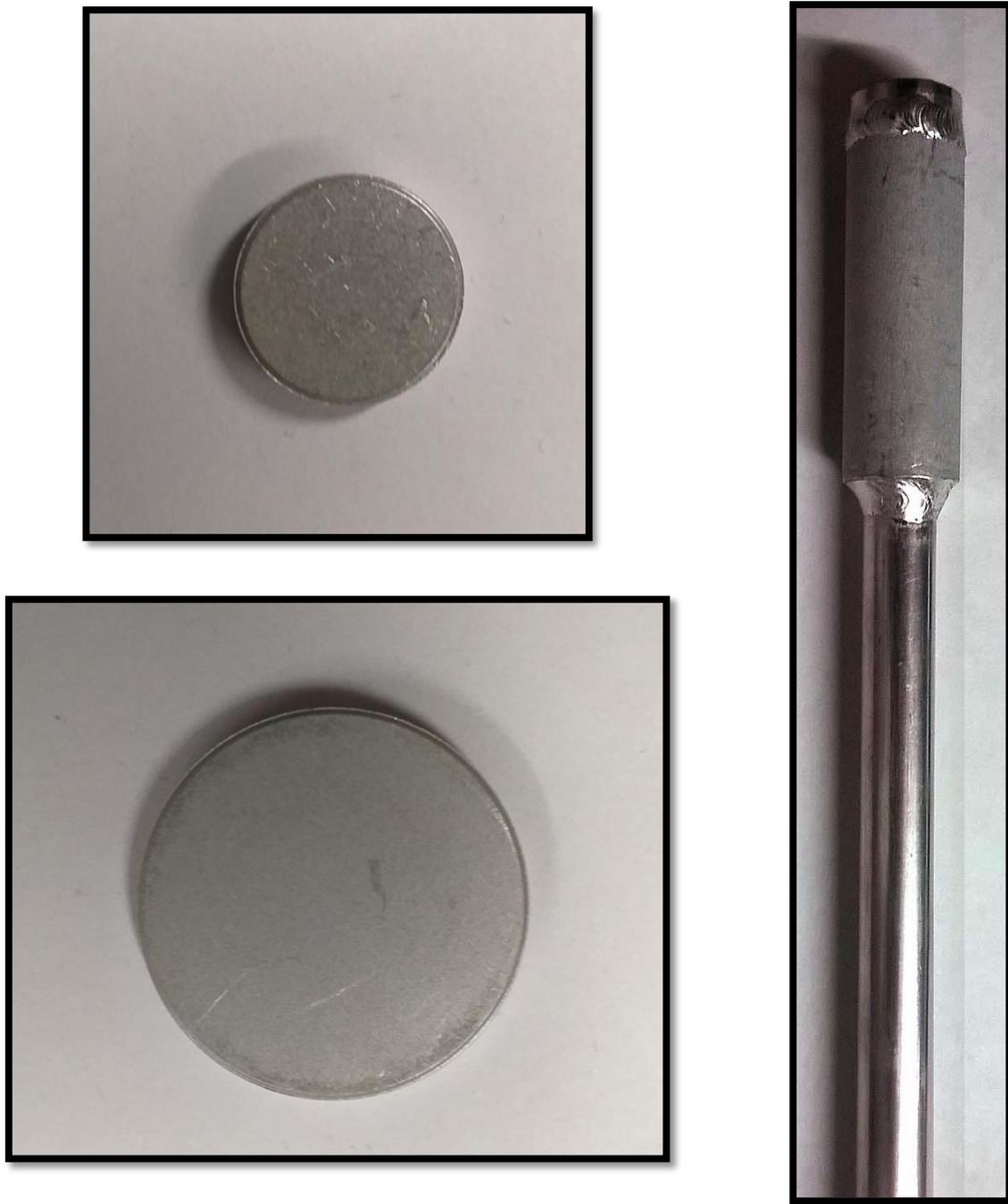


Figura 2.1. Soportes con diferente geometría (planos y tubulares) empleados en la síntesis de las membranas en base a Pd.

2.2.1. Acondicionamiento de los soportes

Como paso previo al acondicionamiento y posterior modificación de los soportes, estos se lavaron empleando una solución de carácter fuertemente alcalino; esta etapa preliminar tiene como objetivo remover suciedad y la presencia de posibles agentes

contaminantes. La solución de limpieza presenta la composición química descrita en la Tabla 2.2. Esta composición fue seleccionada en base a lo reportado por Guazzone y colaboradores [1]. Todas las drogas empleadas corresponden a la categoría Pro-análisis, marca Cicarelli.

Tabla 2.2. Composición de la solución empleada para la limpieza de los soportes.

Compuesto	Concentración [g L ⁻¹]
NaOH	49,72
Na ₂ CO ₃	65,00
Na ₂ HPO ₄	16,75

El soporte poroso fue sumergido en la solución durante 1 h en total a 60 °C, en ultrasonido. Una vez transcurridos 30 minutos se renovó la solución. El soporte se enjuagó posteriormente con abundante agua desionizada, aplicando 10 secuencias de lavado de 5 min cada una. Como paso final de esta etapa se enjuagó el soporte durante 10 min en alcohol isopropílico. El soporte se mantuvo en ultrasonido con el objetivo de facilitar una mejor remoción de la solución alcalina que puede haber quedado ocluida en los poros del soporte. Una vez seco, el soporte se sometió a una calcinación en mufla a 500 °C durante 12 h. Esta oxidación tiene como fin la generación de una capa superficial de óxidos de hierro para que actúe como barrera, previniendo la interdifusión metálica entre los componentes del disco de acero inoxidable y los metales a depositar.

En el caso de los discos de acero inoxidable no porosos se buscó incrementar la rugosidad de los soportes y además mejorar la adherencia entre los mismos y la película metálica; para ello, los discos se sumergieron durante 5 min en una mezcla de HCl (37% en peso, Pro-análisis Cicarelli) y HNO₃ (69% en peso, Pro-análisis Cicarelli) con una relación [HCl]/[HNO₃] = 1,6 [2]. Este tratamiento ácido causa la oxidación y posterior disolución de los metales que componen el disco, incrementando además la rugosidad superficial. Nuevamente, como en el caso de los soportes porosos, se realizó una calcinación en mufla a 500 °C durante 12 h, para generar la capa de óxidos que actúa como barrera difusiva.

2.2.2. Modificación de los soportes

Con el doble objetivo de evitar la difusión intermetálica entre los componentes del soporte y la película a depositar y de disminuir el tamaño de poro para facilitar la formación de una película continua, la superficie del sustrato fue modificada con circonia o con circonia estabilizada con itria (YSZ).

El método de modificación con circonia empleado es el de recubrimiento por inmersión asistido por vacío empleando una trompa de vacío, reportado en trabajos previos del grupo [3, 4]. Para la preparación en el laboratorio de la suspensión a emplear se partió de una suspensión coloidal de ZrO₂ comercial (Nyacol®, 20% en peso de ZrO₂, 5-20 nm de tamaño de partícula) o de YSZ comercial (Nyacol®, 18% en peso de ZrO₂ + 1,32% en peso de Y₂O₃, 100 nm de tamaño de partícula) y alcohol polivinílico (PVA, Sigma-Aldrich) como agente estabilizante. Una vez disuelto el PVA se le añade la suspensión coloidal de ZrO₂ (o de YSZ), alcanzando una composición de 0,025 mol L⁻¹ ZrO₂ y de 2% en peso de PVA. En la Tabla 2.3 se presentan, a modo comparativo, las propiedades características de las suspensiones coloidales comerciales de ZrO₂ e YSZ reportadas por el fabricante.

Tabla 2.3. Propiedades características de las suspensiones coloidales de ZrO₂ e YSZ empleadas en la modificación de los soportes.

Propiedades típicas	ZrO ₂	YSZ
Concentración de ZrO ₂ [% en peso]	20	18 ZrO ₂ + 1,32 Y ₂ O ₃
Tamaño de partícula [nm]	5-20	100
Carga de las partículas	Positiva	Positiva
pH	3,5	5,6
Gravedad específica	1,26	1,21
Viscosidad [cP]	10	~20
ZrO ₂ /contra ion [mol mol ⁻¹]	1,5 (acetato)	0,3 (nitrato)

La técnica de recubrimiento por inmersión asistida por vacío consiste en sumergir el soporte a modificar (ya sea plano o tubular) en una suspensión de ZrO₂. Para el caso de los soportes planos, se efectuaron 5 ciclos de deposición, consistentes de 5 inmersiones de 5 min cada una y posterior secado a temperatura ambiente. Los tres primeros ciclos fueron llevados a cabo sin vacío, mientras que los últimos dos sí fueron realizados mediante la aplicación de vacío en un lado del disco. Cuando se emplea un soporte de geometría tubular, el número de ciclos es de 13 (cuando se modifica con ZrO₂); el protocolo detallado se presenta en la Tabla 2.4. El número de ciclos fue seleccionado en base a los resultados optimizados reportados previamente en el grupo [3]. Por último, luego de cada ciclo se realiza una calcinación en mufla a 400 °C durante 12 h para el caso de los soportes planos, mientras que para los tubulares luego de ciertas etapas bien definidas.

Tabla 2.4. Detalle de la modificación de los soportes tubulares con ZrO₂.

Ciclo	Deposiciones ^a	Observaciones
1	5 sin vacío	Calcinación ^b
2	3 sin vacío + 2 con vacío	Calcinación ^b
3	3 sin vacío	-
4	3 con vacío	Calcinación ^b
5	5 sin vacío	-
6	3 sin vacío + 2 con vacío	Calcinación ^b
7	3 sin vacío	-
8	3 con vacío	Calcinación ^b
9	5 sin vacío	-
10	3 sin vacío + 2 con vacío	Calcinación ^b
11	3 sin vacío	-
12	3 con vacío	Calcinación ^b
13	3 con vacío	Calcinación ^b

^a Para el caso de la modificación de soportes tubulares empleando YSZ, se realizaron los 6 primeros ciclos iguales a los de ZrO₂.

^b Calcinación en mufla a 400 °C durante 12 h, empleando una rampa lenta de calentamiento de 1 °C min⁻¹.

En la Figura 2.2 se muestra el esquema del equipo para efectuar vacío (arriba), junto con imágenes del dispositivo empleado para soportar los sustratos planos de media y una pulgada durante las etapas de modificación con ZrO₂ e YSZ y de deposición auto-catalítica de las membranas en base a Pd (abajo).

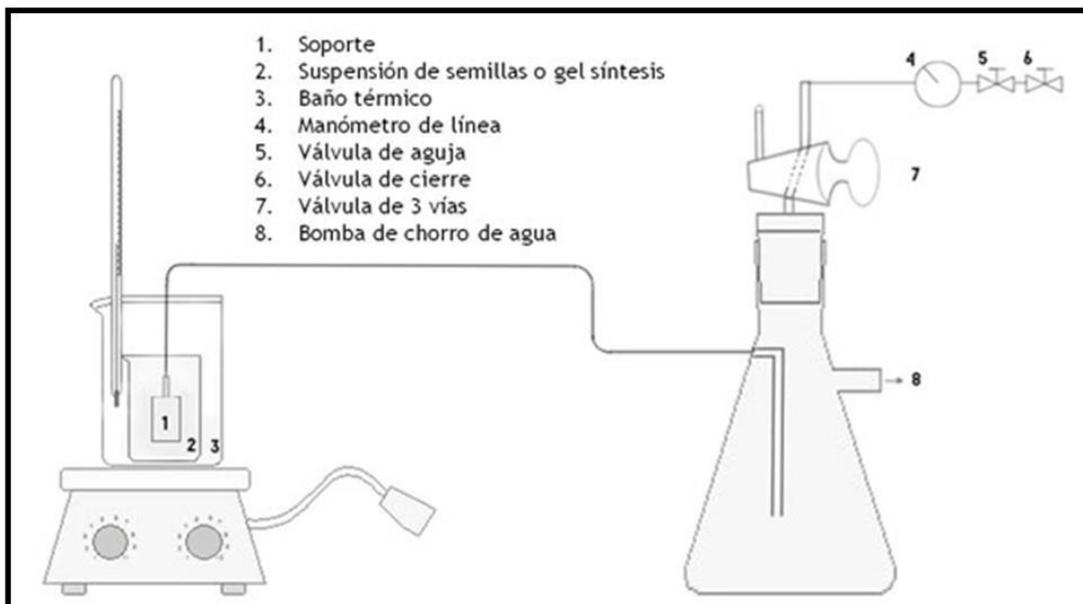


Figura 2.2. Esquema del equipo empleado para realizar vacío (arriba, tomado de [5]) y de los dispositivos empleados para soportar los sustratos planos de media y una pulgada durante la modificación y la deposición auto-catalítica (abajo).

2.3. Síntesis de membranas binarias y ternarias en base a Pd

La síntesis de las membranas en base a aleaciones de Pd se realizó mediante la técnica de deposición auto-catalítica secuencial sobre los sustratos previamente modificados. Para llevar a cabo esta síntesis se siguió la metodología reportada previamente en nuestro grupo [4], en donde se menciona la formación de la aleación PdAu en su fase fcc luego de un tratamiento térmico durante 120 h a 500 °C en atmósfera de H₂. Por otro lado, para la síntesis de las aleaciones ternarias PdAgAu también se siguió el protocolo optimizado en trabajos previos [6, 7]. Este tipo de síntesis consta de 2 etapas: en primer lugar, la sensibilización-activación, la cual tiene por objetivo depositar núcleos de Pd

en la superficie del soporte (que catalizan luego la reacción de deposición) y en segundo lugar la deposición metálica propiamente dicha. La activación se realiza mediante inmersiones sucesivas del soporte en una solución ácida ($\text{pH} = 2$) de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Pro-análisis, Cicarelli) y en otra solución (también ácida, $\text{pH} = 2$) de PdCl_2 (Vega y Camji), alternadas con enjuagues con agua desionizada y ácido clorhídrico diluido ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), ya que la función de este enjuague es prevenir la hidrólisis de los iones Pd^{2+} . La secuencia consiste en: inmersión en una solución de SnCl_2 , lavado con agua desionizada, enjuague con una solución de PdCl_2 , enjuague con una solución de HCl , lavado con agua desionizada (1 min cada una). Esta secuencia se repite 3 veces en total a temperatura ambiente, para asegurar la activación de la superficie del soporte modificado. En la Figura 2.3 se presenta un esquema de las etapas mencionadas, previas a la deposición de la película en base a Pd.

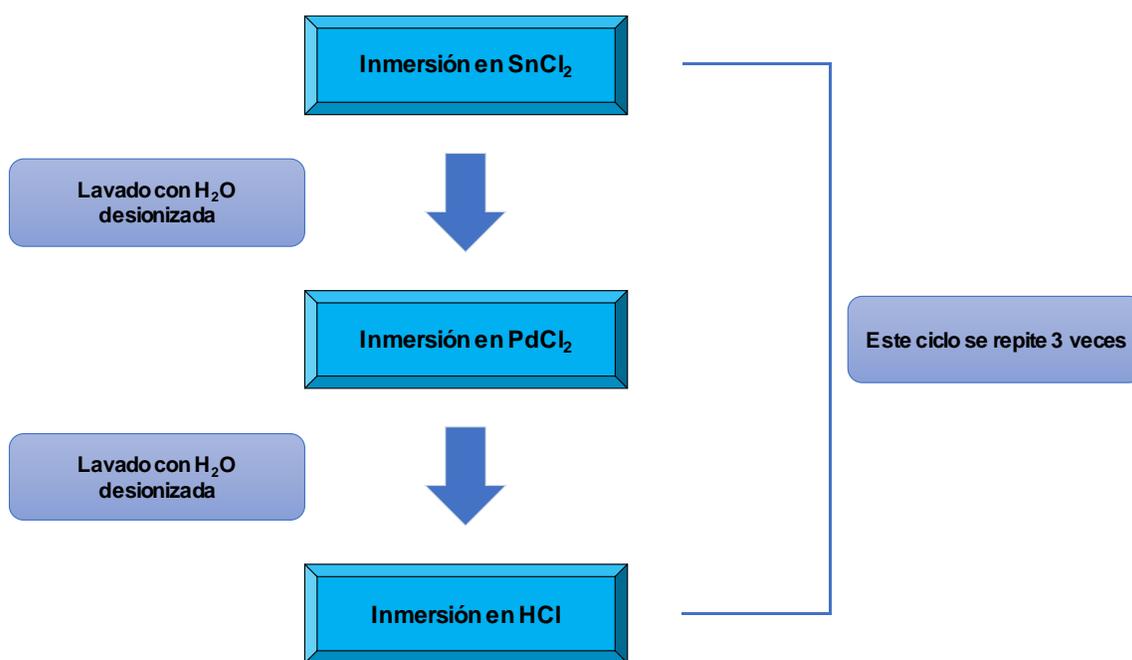


Figura 2.3. Esquema de las etapas de sensibilización y activación, previas a la síntesis de la membrana en base a Pd.

En la Tabla 2.5 se presenta la composición de las soluciones empleadas en la activación de los soportes. Una vez finalizada esta etapa se procede a la deposición metálica. Para ello, como se mencionó previamente, se parte de un complejo del metal a depositar. Las características que debe presentar un baño adecuado son las siguientes [8]:

- Los metales a depositar se encuentran en el baño en forma de complejos. Debe tenerse en cuenta que, si bien una alta concentración favorece la velocidad de deposición, a su vez la estabilidad del baño puede verse comprometida.
- Los agentes complejantes que podrían ser utilizados en los baños de ELP son cianuros, aminas, tartratos alcalinos, EDTA y otros semejantes. Los mismos deben evitar la formación de hidróxidos metálicos y su posterior precipitación, ya que se trabaja en condiciones fuertemente alcalinas.
- Los agentes estabilizantes disminuyen el potencial de descomposición, prolongando la vida del baño y haciéndolo más estable. Entre los compuestos más utilizados se pueden nombrar: tiourea, cianuros, sulfuros, gelatinas, dextrinas, compuestos de mercurio y plomo y compuestos orgánicos heterocíclicos.

Por otro lado, es importante tener en cuenta que los iones metálicos presentes en el baño (que serán depositados sobre el sustrato) deben ser reducidos a su estado cero y no a un compuesto intermedio por el agente reductor.

Tabla 2.5. Composición de las soluciones empleadas en la activación de los soportes.

Concentración de reactivo	SnCl ₂	PdCl ₂
SnCl ₂ .2H ₂ O [g L ⁻¹]	1,0	-
PdCl ₂ [g L ⁻¹]	-	0,1
HCl (37% en peso) [mL L ⁻¹]	1,0	1,0

A continuación, se detalla la preparación de cada uno de los complejos empleados:

- **Complejo de Pd.** Para la preparación del complejo de Pd se empleó PdCl₂ (Vega y Camji), NH₄OH (28% en peso, Pro-análisis Cicarelli) y Na₂EDTA (Anedra). En primer lugar, se colocó en un matraz el PdCl₂ pesado y se le adicionó NH₄OH, formándose de este modo un precipitado de color rosado. Se debe agitar vigorosamente y luego dejar reposar un cierto tiempo; esto tiene como objetivo disolver la sal para obtener así el complejo [Pd(NH₃)₄][PdCl₄], cuya coloración presenta tintes amarillos y es totalmente soluble. Por último, se agregó la sal de EDTA disódica como agente complejante secundario para estabilizar el complejo tetraamin paladio ([Pd(NH₃)₄]Cl₂) y se enrasó hasta el volumen deseado con agua destilada. Esta solución se prepara un día antes de su uso para garantizar su estabilidad y se almacena aislada de la luz.

- **Complejo de Ag.** La preparación del complejo de Ag involucra la misma técnica que la empleada para el análogo de Pd. Al AgNO_3 (Pro-análisis Tetrahedron) pesado y colocado en un matraz se le adiciona el NH_4OH agitando suavemente ya que la sal precursora es muy soluble. Por último, se adiciona EDTA disódica, se agita nuevamente hasta obtener una solución y se enrasa con agua desionizada. Al igual que ocurre con el complejo de Pd, se debe preparar el día previo a su uso y almacenarse aislado de la luz.
- **Complejo de Au.** Para la preparación de este complejo se debe disolver en primer lugar el $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) con una alícuota de agua desionizada. En paralelo, se disuelven las sales $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Pro-análisis Cicarelli) y Na_2SO_3 (Pro-análisis Cicarelli); una vez que se encuentran disueltas se mezclan y se adicionan a la solución de Au. Por otro lado, se pesó la cantidad adecuada de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (Pro-análisis Cicarelli), se le agregó agua desionizada y se llevó esta solución parcialmente disuelta a ultrasonido a $60\text{ }^\circ\text{C}$ para obtener una solución transparente. Una vez frío, se adiciona al matraz que contiene la sal de Au, el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y el Na_2SO_3 ; luego se enrasa, obteniéndose una solución amarilla la cual al cabo de dos días se tornó incolora.

En la Tabla 2.6 se detallan las composiciones de todos los complejos preparados, así como las condiciones empleadas para la síntesis. Como ya fue mencionado, la deposición metálica se llevó a cabo por inmersión del sustrato activado en la solución que contiene el complejo metálico, la cual se encuentra inmersa en un baño térmico. El orden secuencial utilizado para llevar a cabo las deposiciones metálicas fue Pd y luego Au (en el caso de las aleaciones binarias) y Pd, Au, Ag para de las ternarias. Se evaluó la variante de alternar el orden Au-Ag/Ag-Au, con el objetivo de analizar su influencia en las características de permeación de las membranas.

La síntesis de las películas metálicas fue realizada mediante la implementación de ciclos sucesivos de deposiciones metálicas. En el caso de las aleaciones binarias, cada ciclo consiste en dos deposiciones consecutivas de Pd a $50\text{ }^\circ\text{C}$, empleando como agente reductor hidracina (Merck) y una deposición de Au a $60\text{ }^\circ\text{C}$, acondicionada a pH 11 mediante una solución de NaOH (Pro-análisis Cicarelli). En el caso de las aleaciones ternarias, cada ciclo consta de dos deposiciones consecutivas de Pd, a $50\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando como agente reductor hidracina, una deposición de Au a $60\text{ }^\circ\text{C}$ (acondicionada a pH 11 mediante una solución de NaOH) y, por último, una deposición de Ag a $50\text{ }^\circ\text{C}$ empleando hidracina como reductor. Cabe destacar que, una vez depositado el Au, es necesario realizar un nuevo ciclo de sensibilización-activación a fin de depositar Ag. En el caso de la

deposición de Au, a diferencia de lo que ocurre con Pd y Ag, el agente reductor (ácido ascórbico) se encuentra en el complejo empleado para la síntesis, activándose al realizar el acondicionamiento de pH con NaOH.

Tabla 2.6. Composiciones de los complejos de Pd, Ag y Au y condiciones de síntesis utilizadas.

Componentes de los complejos y condiciones de síntesis	Pd	Ag	Au
PdCl ₂ [g L ⁻¹]	3,6	-	-
AgNO ₃ [g L ⁻¹]	-	0,5	-
NH ₄ OH [mL L ⁻¹]	650,0	650,0	-
Na ₂ EDTA.2H ₂ O [g L ⁻¹]	67,0	67,0	-
N ₂ H ₄ 1 mol L ⁻¹ [mL L ⁻¹]	10,0	10,0	-
AuCl ₃ .HCl.4H ₂ O [mmol L ⁻¹]	-	-	7,5
Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O [mol L ⁻¹]	-	-	0,1
Na ₂ SO ₃ [mol L ⁻¹]	-	-	0,1
L-C ₆ H ₈ O ₆ [mol L ⁻¹]	-	-	0,3
NaOH [g L ⁻¹]	-	-	0,2
pH	10	10	11
Temperatura [°C]	50	50	60

Los ciclos de síntesis continúan hasta que no se detecta el paso de N₂ a través de la membrana. Para corroborar esto, las membranas compuestas se evaluaron en el sistema de permeación a temperatura ambiente con N₂ aplicando una diferencia de presión a ambos lados de la membrana igual a 50 kPa. Llegado a este punto se realiza un tratamiento térmico en flujo de H₂ a fin de promover la difusión metálica y la formación de la aleación. Las temperaturas y tiempos utilizados para la realización de este tratamiento fueron 500 °C/5 días para el caso de las aleaciones binarias y 500 °C/7 días para el caso de las aleaciones ternarias. Las membranas se calentaron en presencia de flujo de gas inerte tanto en la alimentación como en el gas de arrastre (del lado del permeado), empleando una rampa de calentamiento de 0,5 °C min⁻¹. Cuando la temperatura superó los 300 °C, se alimentó H₂ puro y se cerró el gas de arrastre. Durante el calentamiento en esta atmósfera reductora se aplicó una diferencia de presión a ambos lados de la membrana igual a 10 kPa.

2.4. Funcionalización superficial con 3-aminopropiltriétoxilano (APTES)

Con el objetivo de lograr una buena adherencia y anclaje a la membrana de los catalizadores en base a Ru, Rh y a zeolita PtNaA, se funcionalizaron las membranas empleando el reactivo ligante APTES (Merck 99%). La membrana se sumergió en forma vertical en un balón de vidrio de 3 bocas, el cual contenía una solución de APTES en tolueno anhidro (Sigma-Aldrich) como disolvente. Este procedimiento se lleva a cabo permitiendo el burbujeo de nitrógeno (pureza 5.0) en la solución y manteniendo reflujo durante 1 hora a 110 °C. Después de esta etapa, las muestras se secaron en la misma atmósfera inerte.

La Figura 2.4 muestra el dispositivo diseñado en nuestro grupo para la realización de la etapa de modificación superficial. Se observa en la figura el balón de 3 bocas (donde una se emplea para la conexión del N₂ a burbujear, otra para ajustar al condensador y otra para introducir el tolueno y el APTES), la línea de entrada del N₂ y la bolsa donde se realiza la carga del tolueno y del APTES en atmósfera de N₂. El empleo de esta bolsa hermética se fundamenta en el hecho de que el APTES sufre un proceso de hidrólisis en presencia de humedad.



Figura 2.4. Dispositivo de laboratorio para la realización de la etapa de modificación superficial.

2.5. Síntesis de las membranas catalíticas

2.5.1. Membranas catalíticas en base a Ru y Rh para su aplicación en la reacción de reformado seco de metano

Cuando se sintetizaron membranas catalíticas en base a Ru y a Rh se partió de un sólido soportado sobre un sistema binario de $\text{La}_2\text{O}_3(27\%)\text{-SiO}_2$; el mismo fue seleccionado teniendo en cuenta que es activo y estable para la reacción en estudio [9]. El soporte $\text{La}_2\text{O}_3(27\%)\text{-SiO}_2$ fue preparado mediante impregnación a humedad incipiente de SiO_2 (Aerosil 200 calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$, tamaño promedio de partículas primarias: 20-30 nm, área superficial específica (BET): $200 \pm 25\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) con $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99,9%). Una vez efectuada la incorporación del La a la SiO_2 , se mantiene el soporte a temperatura ambiente durante 2 h y luego se lleva a estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante toda la noche. Posteriormente, se calcina el soporte en flujo de aire a $550\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h. La subsecuente incorporación de rutenio o rodio se realizó también mediante impregnación a humedad incipiente empleando $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar 99,9%) y $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar 99,9%) como sales precursoras, seguido de un paso de secado en estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$. En el caso del catalizador de Rh/ $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, el sólido fue calcinado a $550\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h en mufla. La carga nominal de Ru y Rh fue de 0,6% en peso para todos los catalizadores evaluados, presentando las siguientes composiciones finales: $\text{Ru}(0,6\%)/\text{La}_2\text{O}_3(27\%)\text{-SiO}_2$ y $\text{Rh}(0,6\%)/\text{La}_2\text{O}_3(27\%)\text{-SiO}_2$. En la Figura 2.5 se presenta un esquema de la síntesis de las membranas catalíticas en base a Ru y Rh.

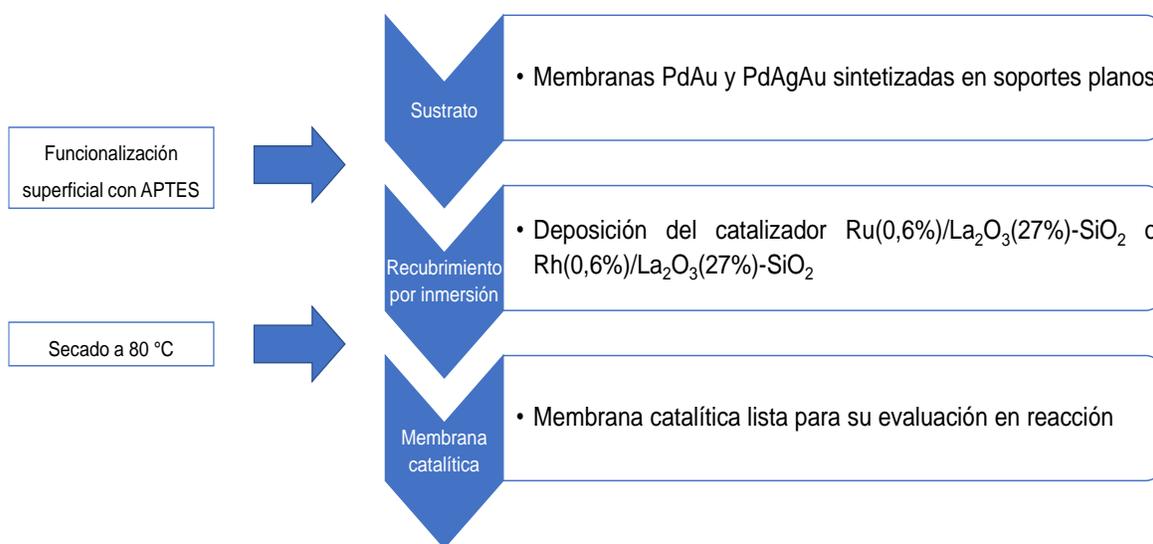


Figura 2.5. Esquema de la secuencia empleada para la síntesis de las membranas catalíticas en base a Ru y Rh.

La deposición del catalizador (tanto el que se encuentra basado en Ru como el de Rh) en la superficie de la membrana en base a Pd funcionalizada con APTES fue realizada mediante la metodología de recubrimiento por inmersión, a partir de una suspensión 10% en peso de catalizador en polvo dispersado en etanol anhidro (99,5%, Pro-análisis Cicarelli) a temperatura ambiente, seguido de una etapa de secado a la misma temperatura. Se obtuvo un valor de aproximadamente 6 para el pH de la suspensión empleada para el recubrimiento. Se emplearon 8 o 16 ciclos sucesivos de inmersión-secado para el depósito del catalizador. En ambos protocolos, el disco fue rotado 180° luego de 4 ciclos de inmersión-secado, con el objetivo de incrementar la homogeneidad en la deposición del catalizador. Esto se pudo realizar debido al diseño del soporte, ya que el mismo consta de dos orificios que permiten insertar una varilla roscada, evitando la excesiva manipulación de la membrana. Una vez finalizado el último ciclo, las muestras se mantuvieron en desecador hasta su caracterización y evaluación.

2.5.2. Membranas catalíticas en base a zeolita PtNaA para su aplicación en la reacción de desplazamiento de gas de agua

Como paso previo al desarrollo de recubrimientos de zeolita PtNaA, se evaluó y optimizó el crecimiento de zeolita NaA. Estos recubrimientos se obtuvieron por medio del método de crecimiento secundario sobre las membranas en base a Pd sintetizadas previamente. Este método consta de dos etapas, las cuales se describen a continuación:

1. Los núcleos de zeolita NaA empleados para la siembra de la película de Pd se prepararon mezclando una suspensión de sílice y una solución de aluminato, obteniendo una proporción molar de gel de $1 \text{ Al}_2\text{O}_3:1,92 \text{ SiO}_2:3,16 \text{ Na}_2\text{O}:134 \text{ H}_2\text{O}$ [10]. Este gel fue envejecido durante 24 h y la síntesis hidrotérmica se llevó a cabo luego a 80 °C durante 8 h. Las semillas de zeolita NaA obtenidas a partir del gel de síntesis envejecido 24 h presentan un tamaño promedio de partícula de 0,39 μm y una cristalinidad del 68% [10]. La siembra se realizó mediante la técnica de recubrimiento por inmersión, en la que la película de Pd se sumergió en la suspensión durante 1 minuto, seguido de una etapa de secado a temperatura ambiente; este proceso se repitió 4 veces. Después de que se hicieron todas las deposiciones, la membrana de Pd sembrada se secó durante la noche en estufa a 80 °C.
2. Luego de la siembra se realizó el crecimiento de zeolita NaA sobre la superficie de las membranas en base a Pd mediante el empleo de síntesis hidrotérmica (SH). Las soluciones precursoras de aluminato y silicato se prepararon por separado y luego se mezclaron para obtener una composición de gel con una relación molar de 1

$\text{Al}_2\text{O}_3:3,5 \text{ SiO}_2:8,4 \text{ Na}_2\text{O}:268 \text{ H}_2\text{O}$. Una vez que el gel de síntesis se homogeneizó, el soporte de teflón (conteniendo la membrana) se sumergió completamente en el mismo y la SH se llevó a cabo a 90°C durante 8 h empleando agitación vigorosa y constante [9]. Es importante destacar en este punto que la SH no fue llevada a cabo en autoclave. Las muestras así preparadas permanecen en estufa a 80°C hasta su utilización. Cabe mencionar que, con el objetivo de optimizar la deposición de zeolita NaA sobre las aleaciones de Pd, se llevó a cabo una etapa de modificación superficial con APTES. Se evaluó la implementación de este procedimiento antes y después de la siembra de las semillas de zeolita NaA (es decir, previo a la síntesis hidrotérmica).

Una vez optimizados los pasos para la síntesis de zeolita NaA, se procedió a la preparación de membranas catalíticas PtNaA-PdAu. En la Figura 2.6 se presenta un esquema de los pasos empleados para la síntesis de las membranas catalíticas.

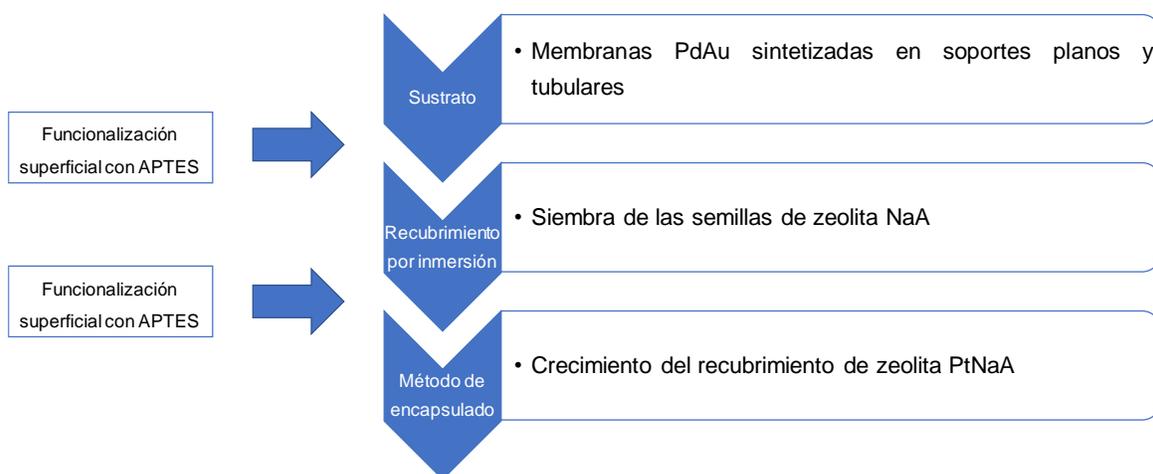


Figura 2.6. Esquema de la secuencia empleada para la síntesis de las membranas catalíticas en base a zeolita PtNaA.

Para la preparación de estas muestras, se empleó el método encapsulado, en las condiciones reportadas previamente en el grupo para catalizadores de zeolita PtNaA en polvo [11]. Se usó una relación $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0,012 en el gel de síntesis. Inicialmente, se prepararon la suspensión de sílice y la solución de aluminato. En paralelo, la sal de Pt se disolvió en una pequeña porción de agua. La solución de Pt se añadió gota a gota al gel de síntesis y luego el gel se mantuvo bajo agitación durante 1 h a 60°C . La síntesis hidrotérmica se llevó a cabo a 90°C durante 8 h. Una vez finalizada, la muestra se conservó en estufa a 80°C hasta su evaluación y caracterización.

2.6. Evaluación de las propiedades permo-selectivas de las membranas en presencia de diferentes gases

Las medidas de permeación para membranas sintetizadas en soportes planos fueron realizadas utilizando el dispositivo de permeación que se muestra en la Figura 2.7. En este reactor tipo brida el sellado se logra empleando grafito. Este equipo de permeación fue diseñado y construido en nuestro grupo [12].

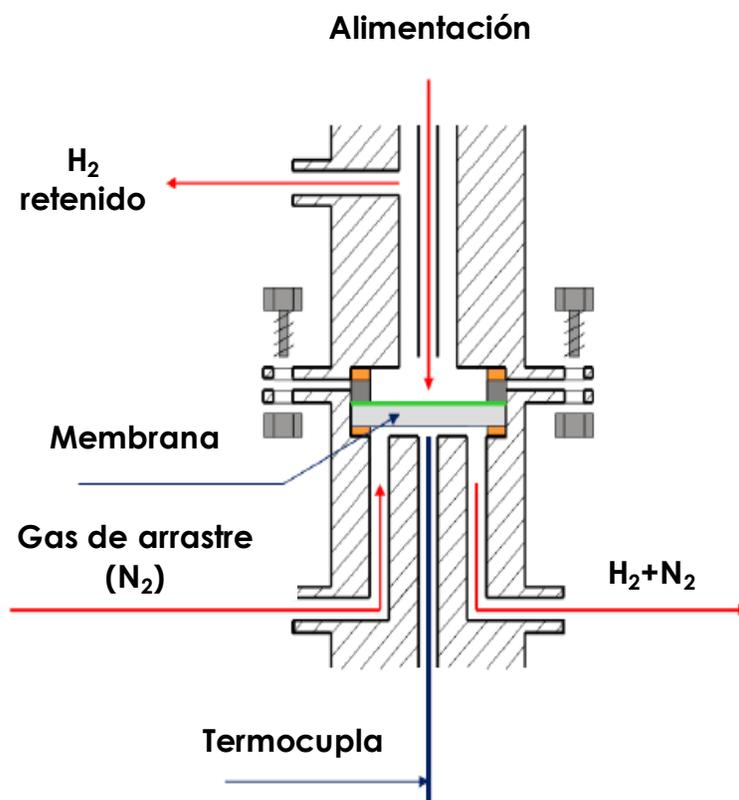


Figura 2.7. Esquema del dispositivo de permeación, para membranas depositadas sobre soportes planos, empleado durante las evaluaciones.

Para la realización de las medidas de permeación se alimentó al permeador hidrógeno y nitrógeno (grado 5.0 de pureza). Para la realización de las evaluaciones se introduce el reactor-permeador en un horno eléctrico y se calienta hasta la temperatura deseada. La temperatura en la membrana durante los experimentos se controla empleando una termocupla tipo K, conectada a un controlador y programador de temperatura. El control de la alimentación gaseosa al permeador y del gas de arrastre se efectúa mediante controladores de flujo másico calibrados. Durante el calentamiento se permitió la circulación de los gases de alimentación del lado de la membrana, mientras que por el lado opuesto de la misma (permeado) se hizo circular un gas inerte como gas

de barrido. Una vez alcanzada la temperatura de evaluación, se cerró la alimentación del gas de barrido. La diferencia de presión a través de la membrana se mantuvo usando un controlador de presión, mientras que el lado del permeado se mantuvo a presión atmosférica. Los flujos de permeación fueron determinados empleado caudalímetros de burbuja calibrados a temperatura y presión ambiente. Las áreas de permeación efectiva fueron de 0,5 y 8,4 cm² para las geometrías plana y tubular, respectivamente. En la Figura 2.8 se presentan fotografías de los dispositivos de permeación empleados para las evaluaciones de las membranas sintetizadas sobre soportes planos (izquierda) y tubulares (derecha).

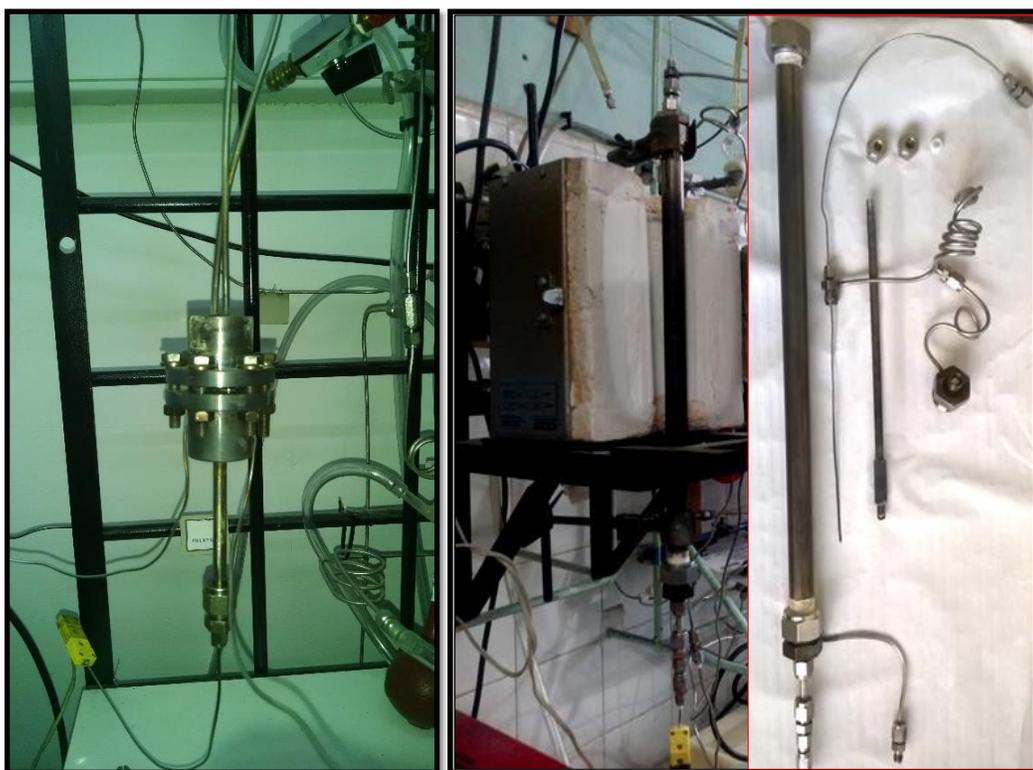


Figura 2.8. Fotografías de los dispositivos de permeación empleados para las evaluaciones de las membranas sintetizadas sobre soportes planos (izquierda) y tubulares (derecha).

Luego del tratamiento térmico en atmósfera reductora para lograr la formación de la aleación y de las evaluaciones en presencia de H₂ puro a diferentes ΔP transmembrana, las membranas fueron expuestas a corrientes gaseosas conteniendo CO, CO₂, H₂S, vapor de H₂O y sus mezclas a temperaturas entre 350 y 450 °C. Durante las medidas de permeación se mantuvo una diferencia de presión a través de la membrana entre 45 y 60 kPa, mientras que el lado del permeado se mantuvo a presión atmosférica. Los tratamientos fueron efectuados durante 4, 6 o 24 h, seguidos de una recuperación en H₂ puro a la misma

temperatura de evaluación. La integridad de las membranas fue verificada empleando N₂ puro luego de cada serie de evaluaciones.

2.7. Evaluación en reacción de las membranas catalíticas

2.7.1. Reformado seco de metano (DRM)

Las mediciones de actividad catalítica en la reacción DRM se llevaron a cabo utilizando dos configuraciones de reactor diferentes: lecho fijo (LF) y membrana catalítica (MC). Para la evaluación de los catalizadores en polvo en un reactor de cuarzo en la configuración LF, el catalizador se diluyó en cuarzo molido (malla de tamaño 70-40) con el objetivo de alcanzar una altura adecuada del lecho, evitando así que se produzcan canalizaciones en el mismo.

Para la evaluación de las MCs (sintetizadas utilizando soportes planos) se empleó un reactor de acero inoxidable diseñado y construido en nuestro laboratorio. El sello se realizó empleando grafito en ambos lados de las membranas. Los sistemas se calentaron hasta una temperatura de 550 °C en corriente gaseosa de inerte a una velocidad de 1 °C min⁻¹. A continuación, se realizó una reducción en atmósfera de hidrógeno a esta temperatura durante 2 h. Después de este paso, la mezcla de reacción, que consiste en 32% CH₄, 32% CO₂ y 36% Ar, se alimentó al reactor a 550 °C.

Para las evaluaciones de las membranas catalíticas, se empleó una corriente de gas de arrastre a una velocidad volumétrica de 10 mL min⁻¹. La corriente gaseosa de alimentación, al igual que la conversión de los gases en la reacción, fue analizada mediante un cromatógrafo gaseoso Shimadzu (modelo GC-8A) equipado con una columna Porapak, empleando He como carrier. El H₂ y CO producidos fueron analizados en un cromatógrafo gaseoso marca SR18610C, equipado con una columna rellena con zeolita A, utilizando Ar como gas carrier. En la Figura 2.9 se presenta el diagrama de flujo del equipo de reacción empleado para la realización de las evaluaciones catalíticas en la reacción DRM.

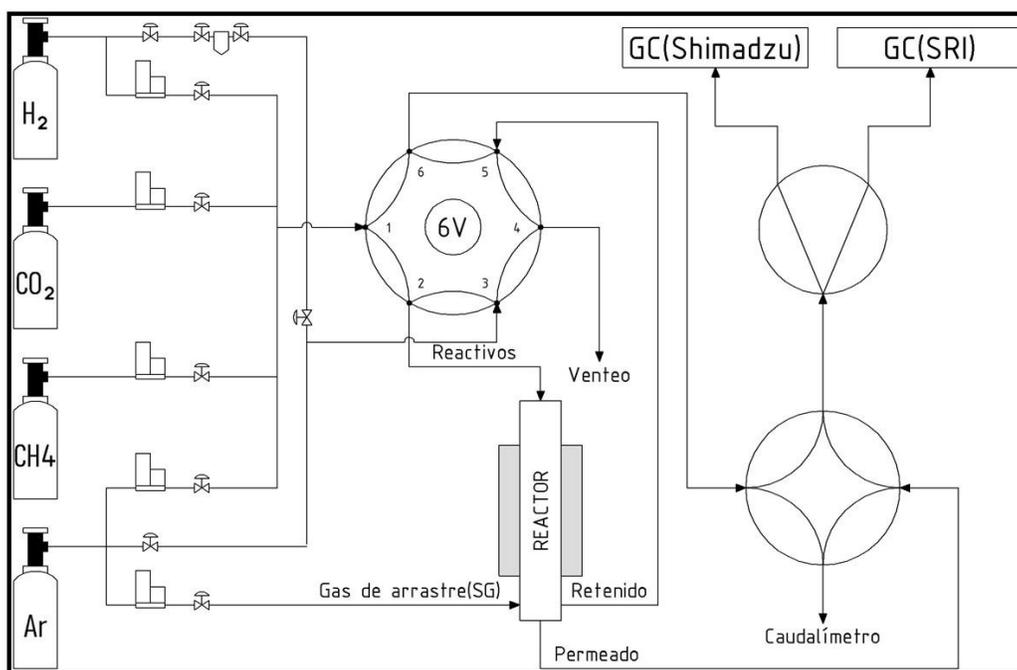


Figura 2.9. Diagrama de flujo del equipo de reacción empleado para la realización de las evaluaciones catalíticas en la reacción DRM.

2.7.2. Desplazamiento del gas de agua (WGS)

Para efectuar las evaluaciones catalíticas en la reacción WGS se emplearon dos configuraciones diferentes de reactor tubular de vidrio (sin y con estrechamiento), las cuales se presentan en la Figura 2.10 (a, b). Las partes principales de las que constan estos dispositivos incluyen conexiones para las corrientes gaseosas de alimentación, retenido, permeado y barrido o arrastre. La corriente de gas de barrido en el lado del permeado se usó como fuerza impulsora para la permeación.

Las evaluaciones se realizaron a presión atmosférica y a una temperatura de 400 °C, empleando un W/F de $3,6 \times 10^{-6} \text{ g h mL}^{-1}$. La mezcla de gases en la corriente de alimentación consiste de 22% CO, 44% H₂O y Ar (balance). Los caudales de CO y Ar se ajustaron mediante controladores de flujo másico (MKS Instruments, Inc.), mientras que el vapor de H₂O se genera en un precalentador, alimentado con agua proveniente de una bomba jeringa (Apema S.R.L.) para lograr el caudal deseado. Las tuberías del equipo se mantuvieron a una temperatura de 250 °C mediante el empleo de cintas calefactoras, con el objetivo de evitar la condensación del agua.

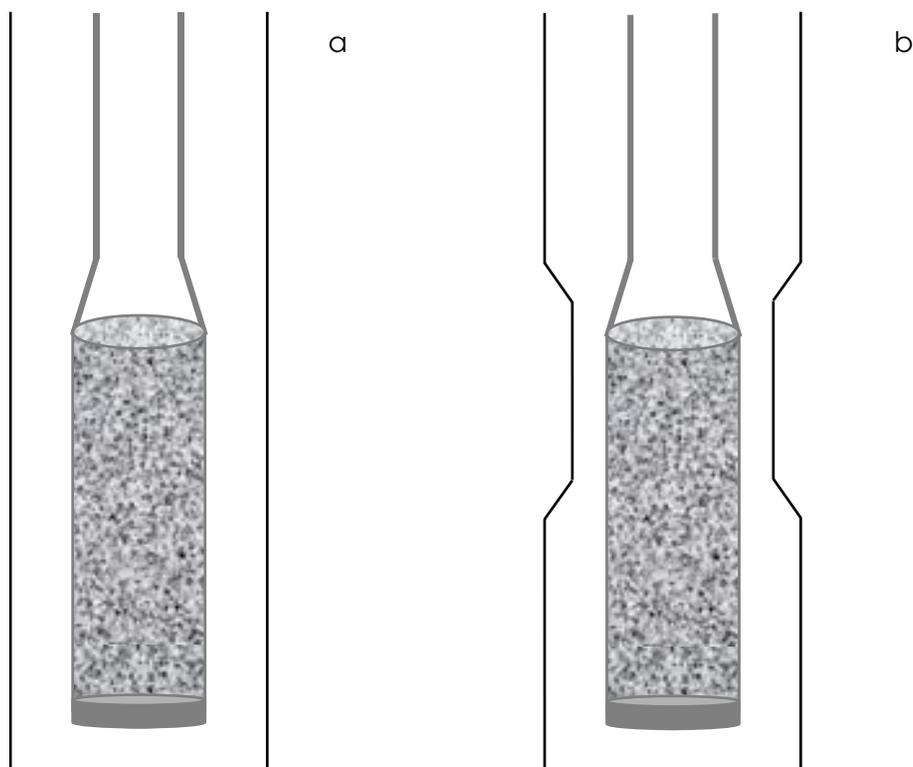


Figura 2.10. Configuraciones de reactor empleadas durante las evaluaciones catalíticas de las membranas tubulares. (a) Sin estrechamiento, (b) con estrechamiento.

Las membranas catalíticas se calentaron hasta la temperatura deseada empleando una rampa de calentamiento de $0,5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en flujo de Ar y se mantuvieron a esta temperatura durante 1 h para lograr la descomposición de la sal precursora de Pt; luego se redujeron *in situ* en flujo de H_2 a la misma temperatura durante 2 h. Los gases que salen del reactor pasan a través de una trampa de vapor y de un tubo empacado con sílica gel para eliminar el agua previo al análisis cromatográfico de los gases. Las corrientes de alimentación, retenido y permeado se analizaron empleando un cromatógrafo gaseoso Shimadzu GC-9A equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna HayeSep D para la separación completa de los componentes gaseosos. Los resultados correspondientes a estas evaluaciones catalíticas se encuentran reportados en el Capítulo 7. En la Figura 2.11 se presenta el diagrama de flujo del equipo de reacción empleado para la realización de las evaluaciones catalíticas [13].

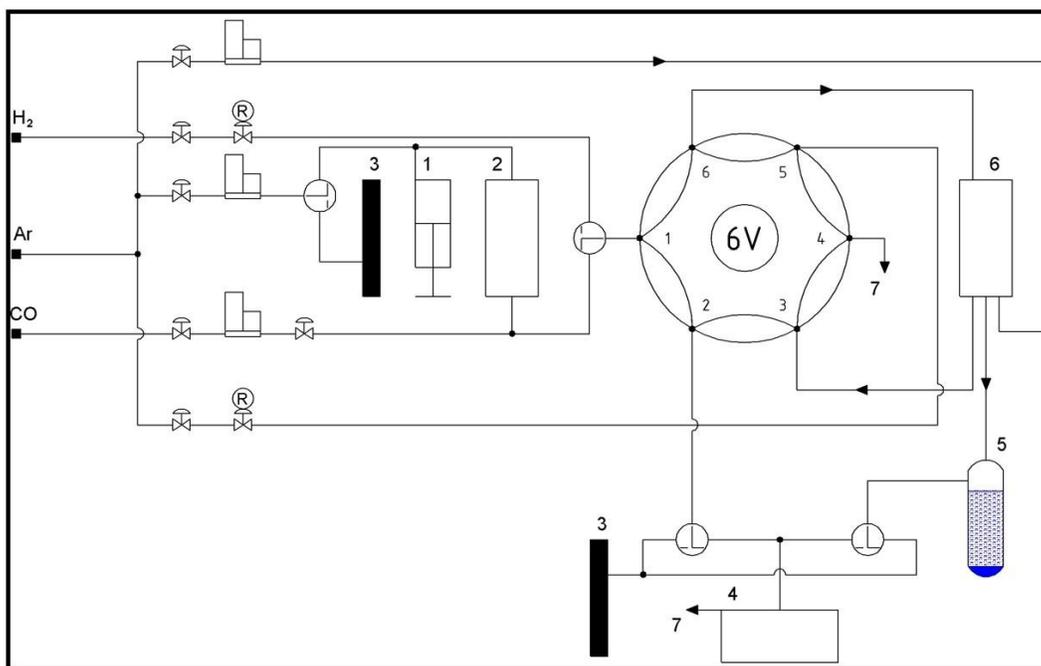


Figura 2.11. Diagrama de flujo del equipo de reacción empleado para la realización de las evaluaciones catalíticas. Descripción: (1) bomba tipo jeringa, (2) evaporador, (3) caudalímetro de burbujas, (4) cromatógrafo gaseoso, (5) condensador, (6) horno, (7) venteo, (6V) válvula de seis vías.

2.8. Caracterización fisicoquímica de las muestras sintetizadas

2.8.1. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X ha probado ser una técnica adecuada y práctica para la identificación de compuestos cristalinos, además de proporcionar información acerca del ordenamiento y espaciado de los átomos en materiales cristalinos. Este método suministra información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un patrón de difracción único. Una vez obtenido el difractograma de una muestra incógnita se la puede enfrentar con el de un patrón y determinar su identidad y composición química.

Esta técnica se basa en hacer incidir un haz de rayos X sobre la muestra incógnita. La interacción entre la radiación incidente y los electrones de la materia que atraviesa la misma dan lugar a un fenómeno de dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias constructivas y destructivas entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda del haz incidente. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg. La misma postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un

crystal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. Por otro lado, la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta una profundidad de aproximadamente 1000 nm. Esta característica hace que sea una técnica de determinación de la composición volumétrica. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. En la Figura 2.12 se muestra en forma esquemática la interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material.

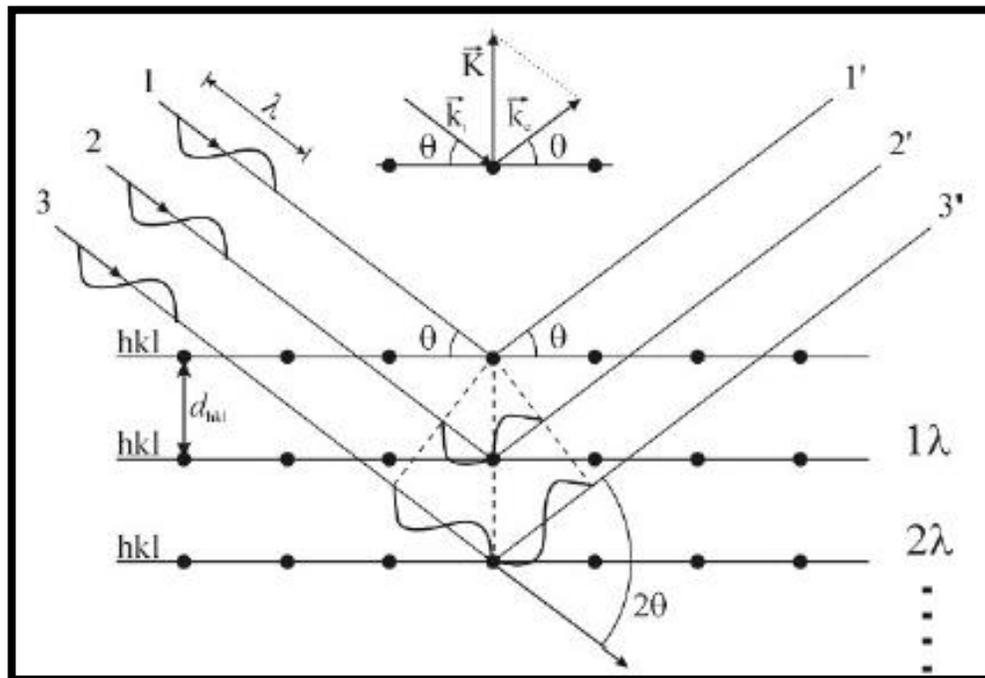


Figura 2.12. Esquema de la interacción entre el haz incidente de rayos X y la sustancia incógnita de estructura cristalina.

Un haz choca contra la superficie del cristal formando un ángulo θ y la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en distintos planos. De acuerdo a lo propuesto por W.L. Bragg (Ecuación 2.1), las condiciones en las que tiene lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, son:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

(Ecuación 2.1)

Donde n es un número entero que representa el orden de la difracción, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d es la distancia interplanar del cristal y θ es el ángulo que se forma. Los requisitos para la difracción de rayos X son básicamente que:

- El espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación.
- Los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

Los patrones de difracción se obtuvieron empleando un equipo XD-D1 Shimadzu, operado con una radiación Cu K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) a 30 kV y 40 mA con monocromador. Este valor de K α se obtiene a través de las relaciones existentes entre las líneas K α_1 y K α_2 . La velocidad de barrido fue 1° min^{-1} , en un rango variable dependiendo de la muestra evaluada. Para la identificación de las señales características de las muestras en estudio se empleó la base de datos provista por el equipo, junto con el programa LOGIC. El 95% de la información proporcionada a partir de un patrón de DRX de una aleación en base a Pd proviene de una profundidad de $2,2 \mu\text{m}$, siendo el 100% de la radiación de rayos X absorbida en un espesor entre $4\text{-}5 \mu\text{m}$, tal y como fue reportado por Ayturk y colaboradores [14].

2.8.2. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X proporciona información acerca de la composición atómica de la muestra en la región cercana a la superficie (~ 1 a 10 nm) y también sobre la estructura y el grado de oxidación de los elementos que conforman las muestras de interés. La Figura 2.13 muestra una representación esquemática del proceso de fotoemisión electrónica. Este fenómeno de fotoemisión involucra la emisión de electrones de la materia como consecuencia de los fotones que han sido absorbidos previamente. Si un electrón de los niveles internos del átomo absorbe la energía de un fotón incidente, éste puede ser expulsado al vacío con una energía cinética que se relaciona con la energía de enlace del nivel interno.

El espectrómetro de XPS analiza la energía cinética E_k y mide la distribución energética de todos los electrones eyectados. El espectro obtenido contiene información acerca del tipo y abundancia de las especies atómicas presentes en la superficie. Un espectro de emisión típico está constituido por señales correspondientes a fotoelectrones y electrones Auger (los cuales escapan a partir de varios niveles en el sólido sin sufrir colisiones inelásticas) y por un background continuo a partir de los electrones que sufren colisiones

inelásticas antes de abandonar la muestra. Las dos cantidades medibles en este proceso son:

- La energía de enlace, que se encuentra relacionada a la naturaleza de las especies que emiten electrones.
- La intensidad, relacionada con la concentración.

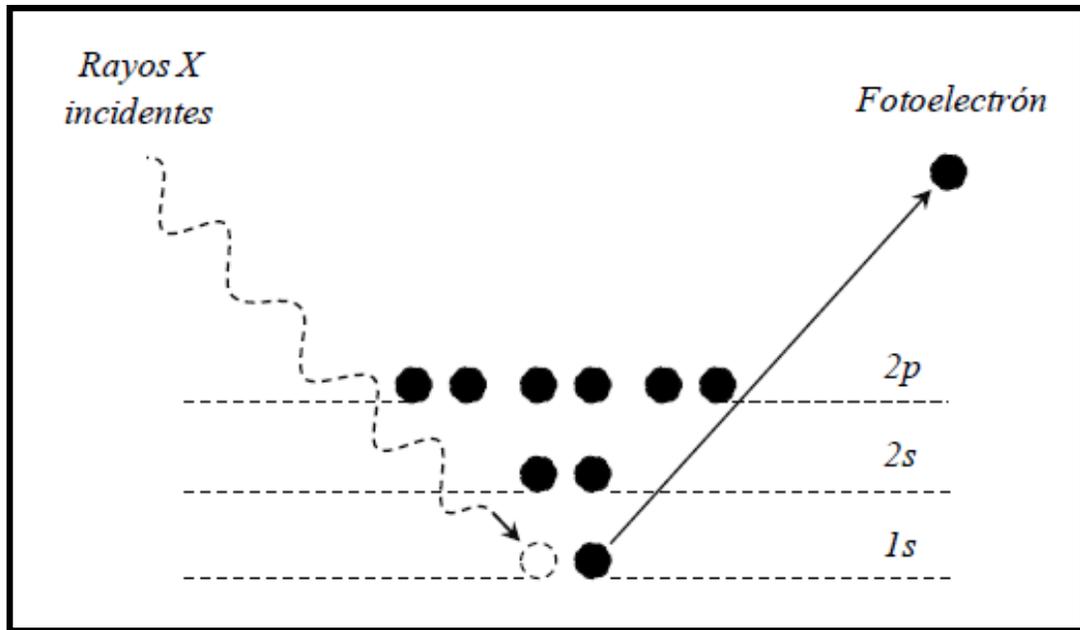


Figura 2.13. Esquema del proceso físico implicado en la fotoemisión de electrones (tomado de [15]).

La sensibilidad superficial proviene del hecho de que el camino libre medio de los electrones en el rango de energía de 10-1000 eV es de sólo unas pocas capas atómicas y exhibe un mínimo alrededor de 30 eV, donde ocurren las excitaciones del plasmón. Sólo los fotoelectrones en la región cercana a la superficie tienen suficiente energía cinética para escapar de la muestra sin pérdida de energía [16]. La energía cinética de los fotoelectrones, que se mide mediante un analizador de energía de electrones, está relacionada con la energía de enlace de los electrones de los niveles internos. Como se muestra en la Figura 2.13, uno de los fotones provenientes de un haz de rayos X es absorbido, a la vez que un fotoelectrón es emitido con una energía cinética E_k (Ecuación 2.2):

$$E_k = E_{hv} - E_B - \Phi \quad \text{(Ecuación 2.2)}$$

Donde E_{hv} es la energía del haz de rayos X incidente, E_B es la energía de enlace inicial del fotoelectrón relativa al nivel de Fermi de la muestra y Φ es la función trabajo del espectrómetro (la cual se encuentra al mismo nivel Fermi que la muestra, cuya función trabajo es Φ_s).

Las aplicaciones más importantes de esta técnica se basan en el hecho de que la interacción de los electrones con la materia es muy fuerte y las energías de los electrones emitidos son relativamente bajas por lo que son detenidos muy fácilmente. Sólo electrones emitidos o que han interactuado en la superficie de la muestra pueden alcanzar el detector para ser analizados. Por esto, mediante el uso de XPS se puede obtener información relativa a tres o cuatro capas de átomos en la superficie de la muestra. Mediante el empleo de una fuente Ka de magnesio o aluminio, todos los elementos (excepto el hidrógeno y el helio) emiten electrones internos que tienen energías de enlace características. Normalmente, un espectro general abarca un intervalo de energías cinéticas desde 250 a 1500 eV, el cual corresponde a energías de enlace entre 0 y 1250 eV. Cada elemento tiene uno o más niveles de energía que dan lugar a la aparición de picos en esta región. En muchos casos los picos están bien resueltos y permiten identificaciones inequívocas siempre y cuando el elemento esté presente en concentraciones superiores a 0,1%.

Para una muestra homogénea, la intensidad de cada elemento está dada por la Ecuación 2.3:

$$I_x = I_0 \sigma(E) n \lambda(E) T(E) \cos \theta \quad \text{(Ecuación 2.3)}$$

Donde I_0 es el flujo primario de fotones, σ es la sección eficaz de fotoemisión, n es la densidad de las especies atómicas consideradas, θ es el ángulo de salida relativo a la superficie normal y T es la función de transmisión del espectrómetro. Los elementos y compuestos son identificados empleando energías de picos de referencia y factores de sensibilidad [17, 18].

Durante el desarrollo de esta Tesis, los análisis de XPS se realizaron en un equipo Specs multitécnica, el cual se encuentra equipado con una fuente de rayos X dual Mg/Al, una fuente de rayos X de Al de radiación monocromática y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150. Los espectros fueron adquiridos utilizando una fuente Al Ka de radiación monocromática ($h\nu = 1486,6$ eV), operada a 300 W y 14 kV. Los espectros se obtuvieron en el modo de transmisión del analizador fijo (FAT) y con una energía de paso de 30 eV. La presión de trabajo en la cámara de análisis fue menor a 5×10^{-10} kPa.

2.8.3. Espectroscopia de iones de baja energía (LEIS o ISS)

La espectroscopia de iones dispersados de baja energía (disponible para su uso en el equipo multitécnica empleado para XPS) es una técnica que permite estudiar la composición elemental y la estructura atómica de una superficie o de la capa más superficial [18]. Debido a esto, facilita la evaluación de la posible existencia de efectos de segregación luego de la exposición las membranas en base a Pd a diferentes corrientes gaseosas. Para la realización de esta técnica se hace incidir sobre la superficie de una muestra iones (comúnmente de gases nobles tales como He⁺ o Ne⁺) de baja energía (0,5-5 keV) y, posteriormente, se analiza la energía de las partículas dispersadas. Es extremadamente sensible a la superficie, pero no absolutamente cuantitativa. La identificación de los elementos emplea el concepto de colisión de dos cuerpos entre el ion proyectil y el átomo blanco. Este modelo de colisión binaria puede ser empleado para calcular la posición de los picos para cada masa atómica en la superficie. Los picos distintivos aparecen debido a que la mayoría de los iones retro dispersados detectados sufren colisiones con átomos de la capa más superficial, mientras que los iones que penetran más en el sustrato son retro dispersados como neutrales y no son detectados en el analizador electrostático.

De acuerdo a la teoría cinética de colisiones, la energía cinética E de un proyectil luego del proceso de colisión (Ecuación 2.4) es una función de la relación de masas atómicas $A = M_2/M_1$ entre el proyectil (M_1) y el blanco (M_2) y el ángulo de dispersión (θ), como se muestra en el factor cinemático K (A, θ) (Ecuación 2.5):

$$E = K^2 E_0 \quad \text{(Ecuación 2.4)}$$

$$K = \frac{(\cos \theta \pm \sqrt{A^2 - \sin^2 \theta})}{(1+A)} \quad \text{(Ecuación 2.5)}$$

Donde E_0 es la energía inicial del proyectil. Como se mencionó, la interacción entre el haz de iones y los átomos de la muestra, da como resultado que algunos iones del haz incidente sean dispersados por la muestra y algunos átomos sean emitidos fuera de la superficie (Figura 2.14).

Examinando el espectro de energía de los átomos dispersados en un ángulo fijo, se observan picos a energías características que se relacionan directamente con la masa de los átomos presentes en la superficie. De esta manera, el espectro de energía de los iones

dispersados presenta picos a energías características que se relacionan directamente con la masa de los átomos presentes en la superficie.

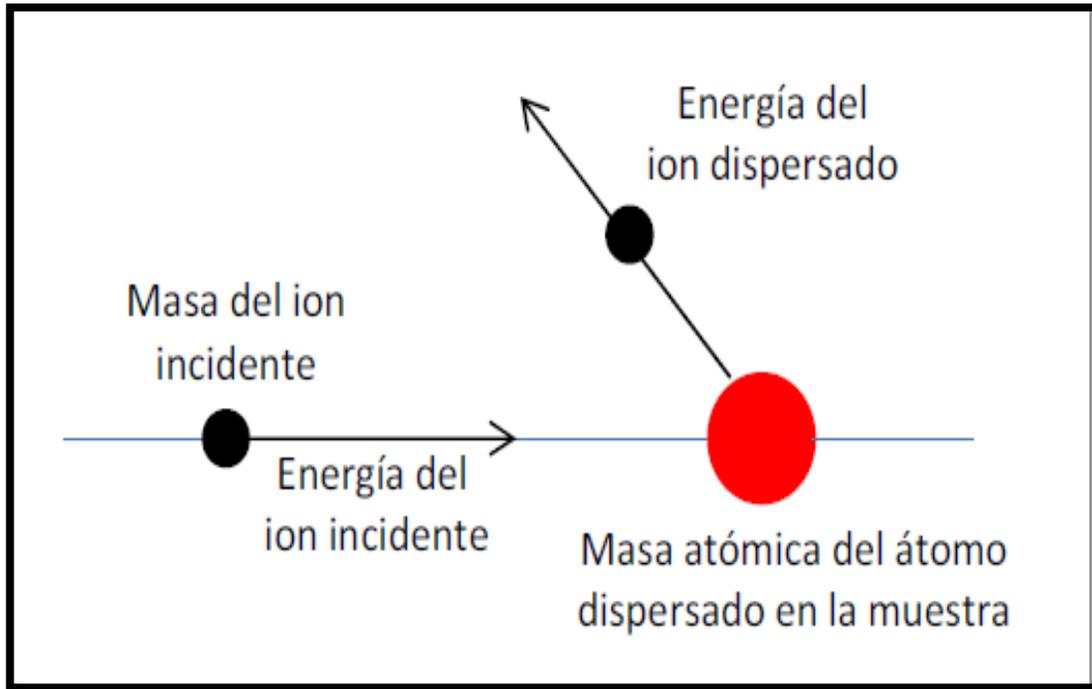


Figura 2.14. Representación esquemática de la interacción entre el haz del ion incidente y los dispersados (tomado de [19]).

Para realizar la calibración de las señales y poder determinar los respectivos factores de calibración, se emplearon muestras de referencia de los metales Pd, Au y Ag puros. Previo a la adquisición de datos, estas muestras de referencia fueron bombardeadas con Ar^+ (energía = 3 keV); esto se realiza debido a que la presencia de contaminantes de masa atómica baja (tales como hidrógeno, hidrocarburos, etc.) provoca que casi no se obtengan iones retro dispersados al comienzo del bombardeo. La acción de barrido con el haz de Ar^+ elimina esta capa de contaminación.

En la Figura 2.15 se pueden observar las señales de Pd, Ag y Au de las muestras de referencia empleadas en la calibración. La energía del haz incidente (E_0) se encontraba estable en 1057 eV al momento de la determinación; teniendo en cuenta esto, las señales ubicadas a 922, 924 y 982 eV corresponden a Pd, Ag y Au, respectivamente. Como se desprende de la Figura 2.15, teniendo en cuenta el fundamento de esta técnica, los picos de Pd y Ag no pudieron ser resueltos bajo las condiciones experimentales debido a la similitud que existe entre sus pesos moleculares.

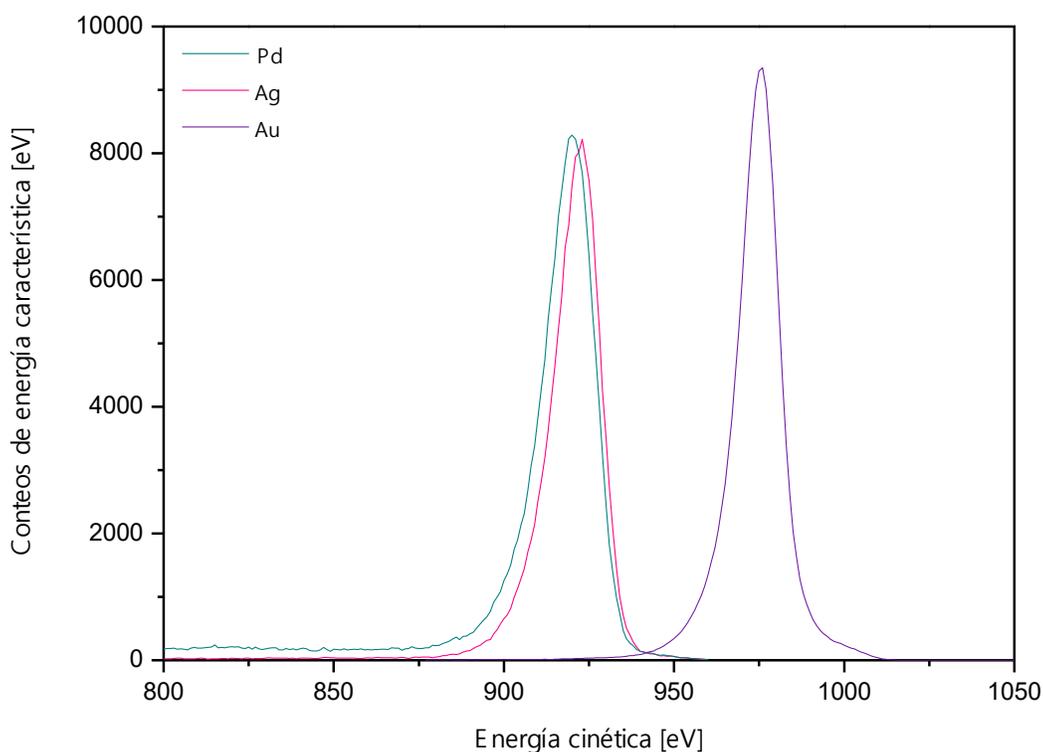


Figura 2.15. Espectros LEIS de las muestras Pd, Ag y Au de referencia.

La concentración en la capa más externa puede ser obtenida a partir de los datos de compuestos puros por la técnica LEIS si se realizan una serie de suposiciones, como ser que el ambiente químico no afecta los factores de sensibilidad de los componentes puros, por lo que el efecto de matriz puede despreciarse. Por otro lado, se considera que la superficie se encuentra lo suficientemente empaquetada como para que la segunda capa no contribuya a la señal [20]. La concentración en la superficie de un elemento A en las muestras de aleación ternaria puede ser determinada a partir de los espectros de LEIS mediante la aplicación de la Ecuación 2.6, según lo reportado en la literatura [4, 21]:

$$C_A = \frac{I_A}{I_A + f_{A/B} * I_B + f_{A/C} * I_C} \quad \text{(Ecuación 2.6)}$$

Donde I_A , I_B e I_C son las intensidades de los iones dispersados de los átomos A, B y C, de concentraciones C_A , C_B , C_C (donde se cumple que $C_A + C_B + C_C = 1$), siendo $f_{A/B}$ y $f_{A/C}$ las relaciones de las intensidades de los picos de los metales puros, los cuales han sido adquiridos en iguales condiciones. Para la obtención de tales factores se utilizaron los

espectros de las muestras puras obtenidos a partir de la calibración con las muestras de referencia. Los factores $f_{Au/Pd}$ y $f_{Au/Ag}$, determinados experimentalmente, tienen los valores 1,01 y 1,03, respectivamente. Como se mencionó anteriormente, la técnica LEIS no resuelve los picos de Pd y Ag en los casos de aleaciones ternarias PdAgAu; sin embargo, a partir de los datos obtenidos es posible realizar una determinación relativa de la composición de Au en la capa más externa de la superficie de la membrana.

Para la realización de las experiencias mediante LEIS, se empleó un cañón de iones con bombardeo diferencial IQE 12/38 SPECS, en el sistema multitécnica mencionado en la Sección 2.8.2. El análisis de las membranas en base a Pd con las que se ha trabajado en esta Tesis doctoral se realizó mediante experiencias utilizando He^+ como ion primario, a una presión de 1×10^{-7} kPa y una energía de 1 keV, con un ángulo de barrido de 50° y una densidad de corriente cercana a 400 nA cm^{-2} ($1,5 \times 10^{14}$ ion cm^{-2} para un experimento completo), lo que dio lugar a una velocidad de barrido de $0,01 \text{ nm min}^{-1}$, tal y como fue estimado empleando la ecuación reportada por Hofman y colaboradores [21].

2.8.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que permite obtener imágenes con alta resolución de las superficies. Las características principales de los microscopios de barrido son el rango de ampliación y la profundidad de campo de la imagen [22]. 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), los cuales son contabilizados mediante el empleo de un detector adecuado. La señal emitida procedente del detector se utiliza para modular la intensidad del haz de electrones en 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 la morfología superficial y de cortes transversales presentadas en el marco de esta Tesis fueron obtenidas empleando diferentes equipos. Para la obtención de muestras apropiadas para el análisis en forma transversal, los sustratos fueron inmersos en resina, cortados y, por último, pulidos. El pulido se realizó, en primer lugar, con lijas al agua de diferente granulometría (120, 180, 320, 500, 600, 1000, 1200, 2000). Luego se realizó un lijado final empleando γ -alúmina de $1 \mu\text{m}$ y de 50 nm . A lo largo de cada ciclo de pulido se realizaron lavados en ultrasonido con agua desionizada. Luego del proceso de pulido con una lija de una granulometría dada (y antes de proceder con la siguiente), se realizó una

limpieza ultrasónica de 10 min con alcohol isopropílico. Para la determinación final del espesor se mide el mismo en diferentes puntos a lo largo de la película y luego se calcula un promedio. A partir del análisis de las muestras en perfil es posible también determinar la composición a lo largo de una línea para determinar si la composición en el espesor es homogénea.

Acoplado a la técnica de SEM, se puede realizar un análisis empleando espectroscopia de rayos X dispersiva en energía (EDS); en este caso, 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 micro analizador 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. La composición elemental a lo largo de una sección transversal (EDS en línea) fue determinada empleando un microscopio Quanta FEG 200F, equipado con un cañón de emisión de campo y un detector de EDS Si(Li) EDS de 10 mm². Operando el equipo con un voltaje de 30 keV se tiene una profundidad de análisis de 2-2,7 μm . Los datos fueron procesados empleando el programa Genesis v6.04.

2.8.5. Fluorescencia de rayos X (FRX)

La fluorescencia de rayos X es una técnica analítica que se puede utilizar para determinar la composición química de una amplia variedad de tipos de muestras. La fluorescencia de rayos X también se utiliza para determinar el espesor y la composición de capas y recubrimientos. Mediante esta técnica se puede obtener información cualitativa y cuantitativa de una muestra. La combinación sencilla de esta información cualitativa y cuantitativa también permite un análisis de detección rápido (semicuantitativo). Presenta la ventaja de permitir el análisis de elementos desde berilio (Be) hasta uranio (U) en rangos de concentración de un 100% en peso a niveles sub-ppm.

El fundamento de esta técnica se basa en la emisión de rayos X secundarios (o fluorescentes) característicos de un material que ha sido excitado al ser bombardeado con rayos X de alta energía [23]. Al exponer un material a rayos X de alta energía sus átomos pueden ionizarse siempre y cuando la energía de la radiación incidente exceda el potencial de ionización de los mismos. La ionización consiste en la eyección de uno o más electrones desde el átomo, dejando en condición inestable a la estructura electrónica del mismo. Este fenómeno provoca que los electrones que se encuentran en orbitales más elevados decaigan hacia este orbital de menor energía, ocupando los huecos de los

electrones internos que fueron desprendidos. En esta transición se genera energía mediante la emisión de un fotón. El valor de la energía de este corpúsculo es igual a la diferencia de energía entre los dos orbitales involucrados. Por lo tanto, el material emite radiación cuya energía discreta es característica de los átomos componentes del material; esto se debe a que cada elemento posee orbitales electrónicos de energías características.

Los resultados de composición atómica volumétrica y espesor reportados en esta Tesis doctoral fueron obtenidos empleando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X por dispersión en energía Shimadzu EDX-720. Este espectrómetro posee un voltaje de tubo de 50 kV, un filtro Mo/Ni y un colimador de 5 mm; en estas condiciones la profundidad de análisis fue de aproximadamente 100 μm . Para efectuar las medidas se empleó un porta muestra con film de polipropileno de 5 μm de espesor y una atmósfera de aire.

La cuantificación se realizó mediante el método de curva de calibrado (CC, por sus siglas en inglés), para lo cual se utilizaron muestras de referencia de composición conocida preparadas por el mismo método de síntesis que las muestras bajo estudio. El tiempo de integración fue de 200 segundos. Para la cuantificación se consideró la línea de emisión más significativa de cada elemento analizado. La cuantificación de la composición de las membranas fue realizada empleando una curva de calibrado, construida con membranas en base a Pd de referencia de composición conocida sintetizadas mediante deposición auto-catalítica. Para efectuar la cuantificación fueron usadas las líneas de emisión Pd Ka, Ag Ka y Au La.

En el caso del catalizador Ru(0,6%)/La₂O₃(27%)-SiO₂, la determinación de Ru fue realizada por curva de calibrado, mientras que La y Si fueron determinados por parámetros fundamentales (FP, por sus siglas en inglés). La CC para Ru fue realizada utilizando estándares de RuO₂ de concentración 0,6 y 1,2% (verificada empleando otro método) preparados en el grupo. Al no contar el equipo de FRX con estándares de relación La/Si similar a la de las muestras a analizar, estos dos elementos se determinaron mediante FP. Las concentraciones obtenidas mediante FP son valores aproximados debido a que fueron determinados mediante el método de cuantificación que utiliza la teoría de emisión fluorescente de rayos X sin utilizar estándares. Para el catalizador Rh(0,6%)/La₂O₃(27%)-SiO₂, la determinación de Rh, La y Si fue realizada por FP. La corrección de los coeficientes de sensibilidad de los FP para Rh fue realizada con una muestra de referencia, considerando Rh₂O₃ = 0,74%, La₂O₃ = 27,0% y SiO₂ = 72,3%. Para efectuar la cuantificación fueron usadas las líneas de emisión Ru K β , Rh Ka, La La y Si Ka.

2.8.6. Dispersión dinámica de luz (DLS)

Cuando se lleva a cabo una medición DLS, una muestra con la dilución adecuada para que se ajuste al rango de medida es irradiada con un haz de luz láser de una dada longitud de onda. El constante movimiento browniano de las partículas en suspensión origina fluctuaciones temporales en la intensidad de la luz dispersada a un ángulo de medición determinado. El campo eléctrico dispersado (que depende de la posición) cambia constantemente; entonces, la intensidad de luz fluctúa en el tiempo. Del análisis de estas fluctuaciones de diferente intensidad se obtiene la velocidad del movimiento browniano y por lo tanto el tamaño de partícula utilizando la relación de Stokes-Einstein. Por otro lado, las fluctuaciones en la intensidad de luz son inversamente proporcionales al coeficiente de difusión traslacional de las partículas (con las partículas pequeñas moviéndose más rápidamente que las partículas más grandes). Para la determinación del tamaño de partícula de las suspensiones empleadas en la modificación de los soportes de acero inoxidable y de catalizador, se empleó el equipo Zetasizer Nano ZS (Malvern, UK); el mismo cuenta con una fuente de luz con una longitud de onda de 532 nm y un ángulo de dispersión de 90°.

2.8.7. Espectroscopia de reflectancia difusa de infrarrojo con transformada de Fourier (DRIFT)

El principio de esta técnica se basa en el fenómeno de reflexión, que ocurre cuando la radiación incide sobre una muestra opaca y no absorbente. El fenómeno especular está regido por las ecuaciones de Fresnel. La fracción de la intensidad reflejada (I_R) en relación a la intensidad total incidente (I_0) depende de los índices de refracción del aire y la muestra (n_1 y n_2). Para el caso en que la intensidad incidente es perpendicular a una superficie plana se tiene la Ecuación 2.7:

$$\frac{I_R}{I_0} = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \quad \text{(Ecuación 2.7)}$$

La calidad de los espectros DRIFT depende fuertemente del tamaño de las partículas y de la concentración y características de la muestra. Las partículas de mayores tamaños reflejan más eficientemente la radiación, desfavoreciendo una buena interacción con los compuestos orgánicos presentes en la superficie de las partículas en las capas más internas de la muestra. Esta técnica fue empleada para corroborar la funcionalización superficial del soporte mediante la modificación con APTES. Los espectros fueron adquiridos empleando un espectrofotómetro Shimadzu IRPrestige-21. El accesorio que se incorporó al IR para realizar la medida DRIFT consta de varios espejos. Básicamente, el primer espejo de forma elipsoidal focaliza el haz sobre la muestra, mientras que el segundo (también

elipsoidal) capta la radiación difusa reflejada por la muestra y la dirige al detector. En el interior de la muestra, el haz luminoso es varias veces reflejado y atenuado a su vez por la absorción de la muestra. Debido a la atenuación de la intensidad de la radiación IR en la muestra es necesario realizar una optimización de la posición de los espejos móviles para alcanzar el máximo de la señal en el detector.

2.9. Bibliografía

- [1] 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) 24-31.
- [2] 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) 175-181.
- [3] I. Contardi, L. Cornaglia, A.M. Tarditi, Effect of the porous stainless steel substrate shape on the ZrO₂ deposition by vacuum assisted dip-coating, *Int. J. Hydrog. Energy* 42 (2017) 7986-7996.
- [4] A. Tarditi, C. Gerboni, L. Cornaglia, PdAu membranes supported on top of vacuum-assisted ZrO₂-modified porous stainless steel substrates, *J. Membr. Sci.* 428 (2013) 1-10.
- [5] Y. Martínez Galeano (2017). *Síntesis y caracterización de membranas compuestas de zeolitas para la purificación de hidrógeno* (Tesis Doctoral). Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina.
- [6] F. Braun, A.M. Tarditi, J.B. Miller, L.M. Cornaglia, Pd-based binary and ternary alloy membranes: Morphological and perm-selective characterization in the presence of H₂S, *J. Membr. Sci.* 450 (2014) 299-307.
- [7] F. Braun, J.B. Miller, A.J. Gellman, A.M. Tarditi, B. Fleutot, P. Kondratyuk, L.M. Cornaglia, PdAgAu alloy with high resistance to corrosion by H₂S, *Int. J. Hydrog. Energy* 37 (2012) 18547-18555.
- [8] M.J. Aleksinas (1990). Troubleshooting electroless nickel plating solutions. In: G.O. Mallory, J.B. Hajdu (Eds.), *Electroless plating: Fundamentals and applications* (pp. 101-109). New York: William Andrew.
- [9] B.M. Faroldi, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, Ru/La₂O₃-SiO₂ catalysts for hydrogen production in membrane reactors, *Catal. Today*. 172 (2011) 209-217.
- [10] Y. Martínez Galeano, L. Cornaglia, A.M. Tarditi, NaA zeolite membranes synthesized on top of APTES-modified porous stainless steel substrates, *J. Membr. Sci.* 512 (2016) 93-103.
- [11] Y. Martínez Galeano, F. Negri, M.S. Moreno, J. Múnera, L. Cornaglia, A.M. Tarditi, Pt encapsulated into NaA zeolite as catalyst for the WGS reaction, *Appl. Catal. A: Gen.* 572 (2019) 176-184.

- [12] A.M. Tarditi, F. Braun, L.M. Cornaglia, Novel PdAgCu ternary alloy: Hydrogen permeation and surface properties, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 6626-6635.
- [13] L. Cornaglia, J. Múnera, E. Lombardo, Recent advances in catalysts, palladium alloys and high temperature WGS membrane reactors: A review, *Int. J. Hydrog. Energy* 40 (2015) 3423-3437.
- [14] 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) 97-111.
- [15] F. Braun. (2014). *Síntesis y caracterización de aleaciones ternarias soportadas en materiales porosos para la purificación de hidrógeno* (Tesis Doctoral). Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina.
- [16] G. Ertl, J. Küppers (1985). In: G. Ertl, J. Küppers (Eds.), *Low energy electrons and surface chemistry*. Weinheim: VCH.
- [17] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben (1992). In: J. Chastain (Ed.), *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data. Minnesota: Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp.
- [18] D. Briggs (1977). In: D. Briggs (Ed.), *Handbook of X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy*. Londres: Heyden & Son.
- [19] L.J. Cristina (2010). *Reacciones químicas inducidas por bombardeo iónico: N₂⁺ en Cu(001)* (Tesis Doctoral). Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina.
- [20] P. Novacek, A. Liegl, M. Vonbank, M. Borrell, W. Hofer, P. Varga, Determination of the surface segregation of alloys, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 333 (1989) 453-455.
- [21] S. Hofmann (1990). Depth profiling in AES and XPS. In: D. Briggs, M.P. Seah (Eds.), *Practical surface analysis. Volume 1: Auger and X-ray photoelectron spectroscopy* (pp. 143-255). New York: Wiley.
- [22] M. Faraldos, C. Goberna (2002). In: M. Faraldos, C. Goberna (Eds.), *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- [23] J.W. Robinson, E.M.S. Frame, G.M. Frame II (2014). In: J.W. Robinson, E.M.S. Frame, G.M. Frame II (Eds.), *Undergraduate instrumental analysis*. Florida: CRC Press.



Capítulo 3

*Circonia
estabilizada con itria
como modificador
de soporte para la
síntesis de
membranas en base
a Pd*

3.1. Resumen

Mediante el empleo de circonia estabilizada con itria (YSZ) se modificaron soportes porosos tubulares y planos de acero inoxidable como etapa previa a la síntesis de aleaciones de Pd. Esta etapa de modificación del soporte requirió de un menor número de ciclos que los respectivos cuando se empleó circonia como agente modificador. Fue posible optimizar la deposición de YSZ sobre soportes de acero inoxidable con diferente geometría, obteniéndose en todos los casos una capa homogénea, la cual además presentó una apariencia suavizada.

Las películas de aleación PdAu depositadas en la superficie de soportes planos modificados con YSZ no sufrieron cambios en su morfología ni composición con respecto a las membranas preparadas en similares condiciones, pero empleando ZrO_2 como modificador. Las propiedades permo-selectivas de las membranas sintetizadas empleando YSZ como agente modificador del soporte fueron comparables con las respectivas obtenidas para las membranas preparadas empleando ZrO_2 . El empleo de este modificador de soporte permitió obtener membranas con un menor espesor de película PdAu sobre soportes planos, observándose un marcado incremento en la permeancia de H_2 , a la vez que mantuvo una elevada selectividad.

3.2. Introducción

Las membranas soportadas en base a Pd y sus aleaciones son ideales para aplicaciones vinculadas a la separación y producción de H_2 , debido a su elevada permeabilidad y selectividad. Desde hace mucho tiempo se ha reportado que la deposición auto-catalítica es una de las técnicas más utilizadas para la preparación de este tipo de membranas debido a su bajo costo y buenos resultados [1-5]. Como se mencionó previamente en el Capítulo 1, la mayoría de los soportes empleados para la síntesis de las membranas en base a Pd y sus aleaciones son materiales cerámicos o metálicos. Con el objetivo de obtener una membrana continua, delgada y libre de defectos, la superficie del soporte debe poseer baja rugosidad y poros de tamaño pequeño [6-9]. Por otro lado, superficies con poca rugosidad pueden causar una pobre adherencia y resistencia mecánica de la membrana [2, 10-12], lo cual perjudica la estabilidad a largo plazo durante los ciclos sucesivos a elevadas temperaturas y presiones.

Con el objetivo de reducir la rugosidad superficial y el tamaño de poro, es necesaria la utilización de capas intermedias, previo a la deposición metálica de los componentes de la aleación en base a Pd. Los materiales comúnmente empleados como barreras difusivas incluyen Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , WO_3 , Cr_2O_3 y CeO_2 . Esta barrera difusiva o modificadora debe ser altamente porosa y delgada, sin ofrecer resistencia al flujo de permeación de H_2 [13]. Por otro lado, esta capa no debe interactuar con los metales que componen las diferentes aleaciones ni con las mezclas gaseosas con las que se alimenta la membrana. Los métodos más comunes para la fabricación de esta capa intermedia son los de recubrimiento por inmersión empleando la técnica de sol-gel, recubrimiento con aerosol usando una pasta cerámica y pulverización catódica sobre un soporte cerámico. Para producir membranas a escala masiva, el método de fabricación debe ser lo más simple y reproducible posible.

La circonia es uno de los materiales cerámicos más empleados ya que sus excelentes propiedades mecánicas lo hacen atractivo para un vasto rango de aplicaciones. La circonia pura exhibe tres fases polimórficas en estado sólido, en función de la temperatura [14]. La fase monoclinica es estable a temperaturas por debajo de $1170\text{ }^\circ\text{C}$, la fase tetragonal entre 1170 y $2370\text{ }^\circ\text{C}$ y la fase cúbica en un rango de temperatura comprendido entre $2370\text{ }^\circ\text{C}$ y el punto de fusión (aproximadamente $2680\text{ }^\circ\text{C}$) [15]. Una limitación para su aplicación es el cambio de fase luego del calentamiento, asociados con la transición de monoclinica a tetragonal. El dopaje de circonia con elementos tales como Y_2O_3 , CaO , MgO u óxidos de otros metales alcalinos para obtener soluciones sólidas a temperatura ambiente estabiliza la fase tetragonal y previene el cambio de volumen (alrededor del 9%) asociado con la formación de la fase monoclinica [16-18]. Esta estabilización ocurre por reemplazo

en la red cristalina de algunos de los iones Zr^{4+} (radio iónico = 0,82 Å) por iones de tamaño ligeramente mayor (por ejemplo, Y^{3+} de radio iónico = 0,96 Å). La composición de fase y estructura depende tanto de la concentración como del tipo de mezcla y del método de síntesis.

El uso de YSZ ha probado ser efectivo al ser empleada como una capa intermedia, con el doble objetivo de reducir el espesor de la película de Pd y evitar la difusión intermetálica entre el soporte y la película selectiva durante el tratamiento térmico para la formación de la aleación. La aplicación de YSZ de tamaño nanométrico como modificador del soporte, previo a la deposición de los componentes metálicos de la aleación en base a Pd, podría incrementar la tenacidad mecánica a la vez que suprimir el estrés mecánico ocasionado por la diferencia en los coeficientes de expansión térmica [19-21]. Esto se debe a que la YSZ presenta un coeficiente de expansión térmica similar al del Pd ($10,0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para la YSZ versus $11,0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para el Pd) [22, 23]. Adicionalmente, el coeficiente de expansión térmica de la YSZ también es parecido al del acero inoxidable 316 L empleado como soporte ($16,0\text{-}18,0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Pacheco Tanaka y colaboradores [24] reportaron la deposición de una capa de Pd sobre membranas tubulares de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificadas con YSZ- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparado mediante la técnica sol-gel. A pesar de que no se fracturó la membrana, observaron una disminución en el flujo de H_2 cuando la membrana fue expuesta a una temperatura de 600 °C. Este efecto fue atribuido a la aglomeración de partículas de Pd provocada por el crecimiento cristalino y al empacamiento denso en los poros de la red de YSZ- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ provocados por el incremento en la temperatura de operación. Huang y Dittmeyer [11] reportaron que la YSZ preparada empleando *atmospheric plasma spraying* fue una barrera más efectiva que la ZrO_2 preparada mediante *magnetron sputtering*. Por otro lado, Zhang y colaboradores [25] reportaron que la capa intermedia de YSZ preparada mediante la técnica de sol-gel sobre discos porosos de acero inoxidable, previo a la deposición de Pd, fue efectiva en la prevención de la difusión intermetálica, incluso a temperaturas por encima de 600 °C. La implementación de esta capa intermedia dio lugar a la síntesis posterior de una membrana de Pd estable, con una mayor permeancia de H_2 que la obtenida con la capa de óxido formada por oxidación directa del soporte de acero inoxidable. Sin embargo, aún no se ha estudiado en forma detallada la optimización de la deposición de YSZ sobre soportes porosos de acero inoxidable.

Teniendo en cuenta lo mencionado previamente, en el marco de esta Tesis se propone como objetivo la preparación de membranas resistentes y más delgadas que las obtenidas empleando el protocolo de modificación con ZrO_2 (descrito en detalle en el Capítulo 2), sobre la superficie de soportes porosos de acero inoxidable. Al obtener películas

de aleaciones de Pd de menor espesor se logrará adicionalmente un aumento tanto en la permeancia de hidrógeno como en la estabilidad, a la vez que se alcanzará una disminución de los tiempos y costos de síntesis. Las muestras sintetizadas serán caracterizadas empleando DRX, XPS y SEM. Con el objetivo de complementar las caracterizaciones y realizar un análisis completo, se evaluarán las propiedades permselectivas de las membranas sintetizadas empleando soportes con diferentes geometrías (planos y tubulares).

3.3. Modificación del soporte con YSZ

Previo a pasar a la discusión de las membranas en base a Pd soportadas en discos de acero inoxidable modificados con YSZ, se hará una breve descripción de las características de las suspensiones de YSZ empleadas (la comercial o Nyacol y la preparada con alcohol polivinílico como agente estabilizante o Nyacol-PVA) y de los soportes modificados. El procedimiento de modificación empleando YSZ se realiza empleando la técnica de recubrimiento por inmersión asistido por vacío (de manera similar al efectuado con ZrO_2), la cual se encuentra reportada en detalle en el Capítulo 2. Los soportes fueron sometidos a ciclos sucesivos de deposición-calcinación; dependiendo del tipo de soporte se emplearon 3 ciclos para el caso de los discos y 6 para los soportes tubulares. Cada ciclo, en el caso de los soportes planos, consta de 5 inmersiones del soporte (previamente lavado y oxidado a 500 °C) en una suspensión de Nyacol-PVA (preparada en el laboratorio, con una concentración de sólidos total de 165,75 g L⁻¹) durante 5 min, seguidas de un secado a temperatura ambiente. Finalmente, se llevó a cabo la calcinación en mufla a 400 °C durante un lapso de 12 h. En la Figura 3.1 se resume el detalle de los ciclos efectuados para los soportes planos y tubulares.

En trabajos previos del grupo se analizó la modificación empleando ZrO_2 de soportes porosos planos y tubulares de acero inoxidable [1, 26]. Al comparar las dos geometrías, se observó que, mediante el empleo del mismo número de ciclos de deposición-calcinación de ZrO_2 en soportes planos y tubulares, en éstos últimos no se logra el llenado completo de los poros. Esta situación impide la formación posterior de una aleación continua y selectiva [26]. Una posible explicación es que los soportes tubulares exhiben una distribución de poros más heterogénea y un crecimiento perpendicular de los granos de acero inoxidable, con una superficie más rugosa. Al comparar la morfología superficial de los soportes planos y tubulares, es posible observar que estos últimos presentan un volumen de poros mayor y una estructura abierta en la superficie. Por otro lado, cuando se comparan las imágenes de la sección transversal de ambos soportes, es posible observar una estructura abierta más porosa en la forma tubular. Aunque ambas geometrías presentan el mismo grado de poro

(0,2 μm) según lo informado por el fabricante, presentan una rugosidad superficial y topografía diferente, probablemente debido a los diferentes métodos de fabricación. En la literatura se ha reportado que, para la deposición de una capa cerámica mediante recubrimiento por inmersión sobre un soporte poroso, las siguientes propiedades son de suma importancia: tamaño de poro y distribución de tamaño, porosidad, rugosidad y homogeneidad superficial y volumétrica. Uno de los parámetros críticos que rigen la formación de la capa inicial en un proceso de recubrimiento por inmersión es la relación entre el diámetro de partícula en la suspensión y el tamaño de poro del soporte [27]. Esto se encuentra de acuerdo con lo observado por Contardi y colaboradores [26] en relación a que, en los soportes planos (con un menor tamaño de poro) fue más fácil obtener un cubrimiento completo de los poros empleando un menor número de ciclos de deposición. Este hecho justifica la diferencia en el número de ciclos de deposición-calcinación empleados para la modificación con ZrO_2 de los soportes planos y tubulares (5 y 13, respectivamente). Teniendo en cuenta lo mencionado con respecto a la modificación de soportes planos y tubulares de acero inoxidable, se buscó obtener un buen cubrimiento empleando estas diferentes geometrías; esto nos proporcionaría un menor espesor en la película sintetizada y una mayor estabilidad térmica y mecánica. Como propuesta para obtener este resultado, se optó por reducir a la mitad la cantidad de ciclos de modificación, sin alterar el tiempo de deposición ni el empleo de vacío en determinadas etapas, como así tampoco la temperatura ni el tiempo de calcinación.

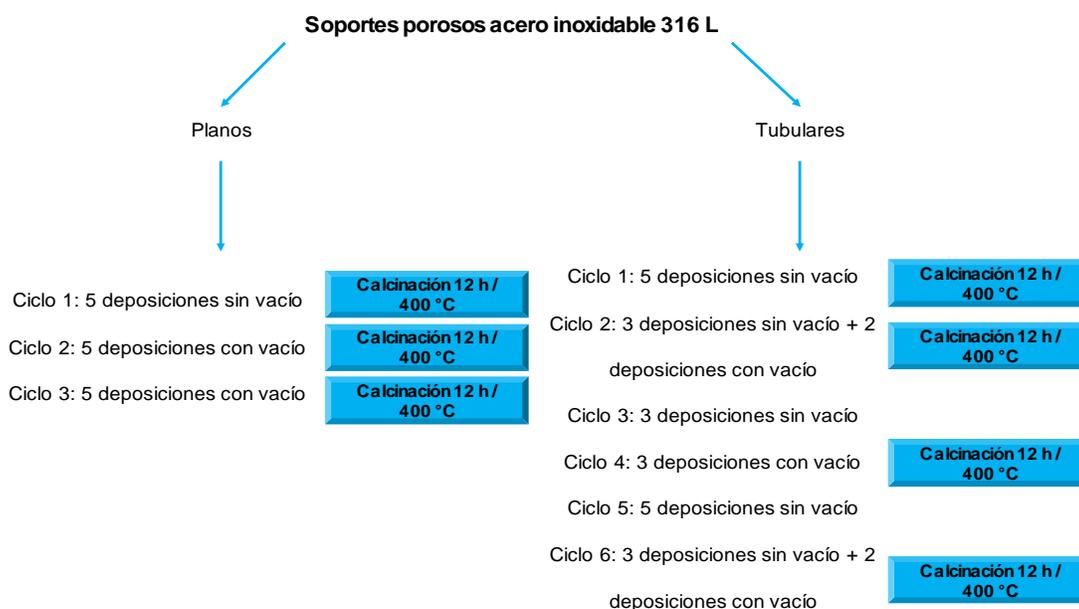


Figura 3.1. Esquema de las etapas de modificación con YSZ empleadas para los soportes planos y tubulares.

Se determinó la distribución de tamaños de partícula empleando dispersión dinámica de luz (DLS) de la suspensión madre comercial de YSZ (Nyacol®) y de la preparada en el laboratorio a partir de esta suspensión con PVA (Sigma-Aldrich) para realizar la modificación de los soportes. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 3.2. En la ficha de la suspensión comercial (Nyacol) se reporta un tamaño de partícula de 100 nm. En el caso de la determinación efectuada en nuestro laboratorio mediante DLS, se obtuvo un único pico con un tamaño medio de partícula de aproximadamente 295 nm y una distribución de tamaños comprendida entre 44 y 955 nm. En la ficha técnica no se detalla de qué manera se obtuvo el valor numérico reportado, por lo que la diferencia obtenida entre ambas determinaciones podría estar relacionada con la técnica empleada para la realización de la medida.

Cuando se realiza una evaluación por DLS se obtiene como resultado la medición del tamaño hidrodinámico de las partículas en dispersión, cuantificando el movimiento por difusión. En el caso de partículas que poseen un tamaño cercano al máximo en el rango de medida útil para DLS, la sedimentación, las corrientes térmicas y las fluctuaciones de número pueden afectar la dispersión detectada y, por ende, la exactitud del movimiento puramente difusivo, por lo que el análisis del tamaño de partícula se vuelve menos exacto. El tamaño promedio z empleado en dispersión de luz dinámica es un parámetro también conocido como media cumulante. Se trata del parámetro principal y más estable generado por la técnica. El promedio z constituye el mejor valor que se puede informar en un entorno de control de calidad, dado que se encuentra definido en la norma ISO 13321 y, más recientemente, en la norma ISO 22412. El tamaño promedio z sólo se compara con el tamaño que se mide utilizando otras técnicas si la muestra es monomodal (es decir, presenta un solo pico), de forma esférica o casi esférica, monodispersa (es decir, estrecha amplitud de distribución), y se prepara en un dispersante apto, dado que el tamaño promedio z puede ser sensible a los pequeños cambios de la muestra, es decir, la presencia de una pequeña proporción de agregados. Es importante advertir que el promedio z es un parámetro hidrodinámico y, por lo tanto, solo se aplica a partículas que se encuentran en dispersión o a moléculas en solución.

En el caso de la suspensión preparada en el laboratorio (Nyacol-PVA), se obtuvieron dos picos: uno de apariencia similar al obtenido para la solución madre, pero con un tamaño medio de partícula mayor (aproximadamente 420 nm) y una distribución de tamaños entre 123 y 1719 nm, y otro más pequeño que indica un tamaño medio cercano a 45 nm y una distribución de tamaños más angosta entre 28 y 106 nm. Este efecto diferente observado podría deberse a que el alcohol polivinílico estaría ejerciendo un efecto estabilizante al recubrir a las nanopartículas de YSZ.

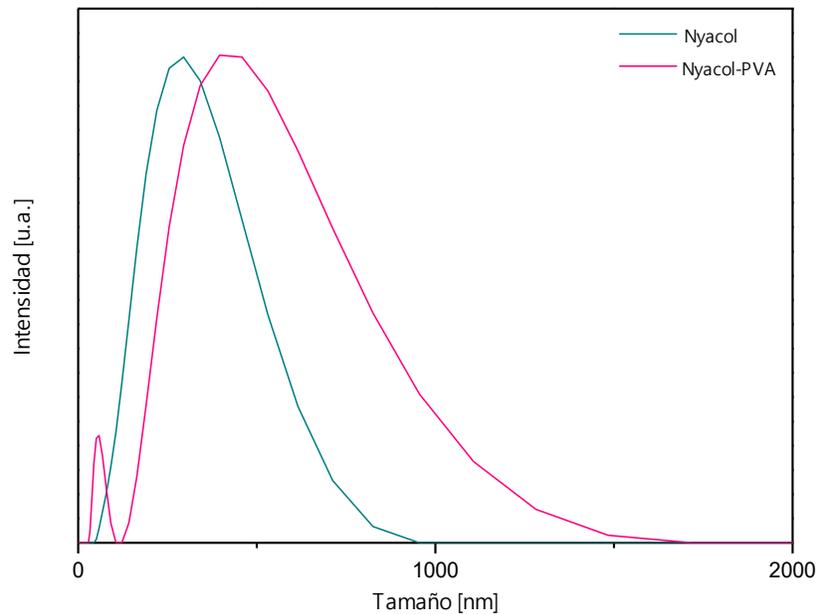


Figura 3.2. Perfiles de DLS de la suspensión madre comercial (Nyacol) y de la preparada en el laboratorio con alcohol polivinílico (Nyacol-PVA).

El alcohol polivinílico es un polímero biodegradable e hidrófilo, que tiene múltiples usos en la preparación de materiales plásticos, en la industria textil y en la industria farmacéutica. En esta última se emplea como excipiente, adhesivo, formador de películas y matriz. Sus propiedades son influenciadas por su grado de hidrólisis y su peso molecular. Loghman-Estarki y colaboradores [28] reportaron que, al aumentar el contenido de PVA empleado en la preparación de suspensiones con YSZ, se obtuvo un aumento en el tamaño de partícula obtenido.

En la Figura 3.3 se presenta el difractograma correspondiente a un disco poroso de acero inoxidable 316 L modificado con YSZ. Del análisis del difractograma obtenido se pueden observar picos a $2\theta = 30,3, 35,0$ y $60,1^\circ$, correspondiendo los dos primeros picos a los principales de la fase tetragonal de la circonia y el último a uno de menor intensidad. Por otro lado, los tres picos ubicados a $2\theta = 43,7, 50,9$ y $74,8^\circ$ son asignados a la fase y del soporte de acero inoxidable. Es de destacar que aproximadamente a $2\theta = 50,0^\circ$ se observa un hombro; este hombro corresponde a una señal de YSZ (número de tarjeta = 00-030-1468). Chang y colaboradores [29] reportaron que la fase tetragonal de la ZrO_2 fue estable para una película de dicho material expuesta a flujo de aire en un rango de temperatura entre $400-500^\circ C$; esta muestra exhibió una transformación de fase (de tetragonal a monoclinica) a temperaturas superiores a $550^\circ C$. Empleando el método de recubrimiento por inmersión

mediante sol-gel, Gao y colaboradores [30] reportaron la formación de una capa delgada de ZrO_2 (aproximadamente $2\ \mu m$) sobre la superficie de discos porosos de acero inoxidable. A partir de determinaciones mediante DRX luego de un tratamiento en flujo de H_2 a $500\ ^\circ C$, este grupo reportó que la capa de ZrO_2 cristalizó en fase cúbica. Sin embargo, tal y como se menciona en la literatura, debido a los parámetros de red asociados con las fases cúbica y tetragonal de la ZrO_2 (elevada similitud estructural), es difícil diferenciar una fase de otra únicamente en base a resultados obtenidos por DRX.

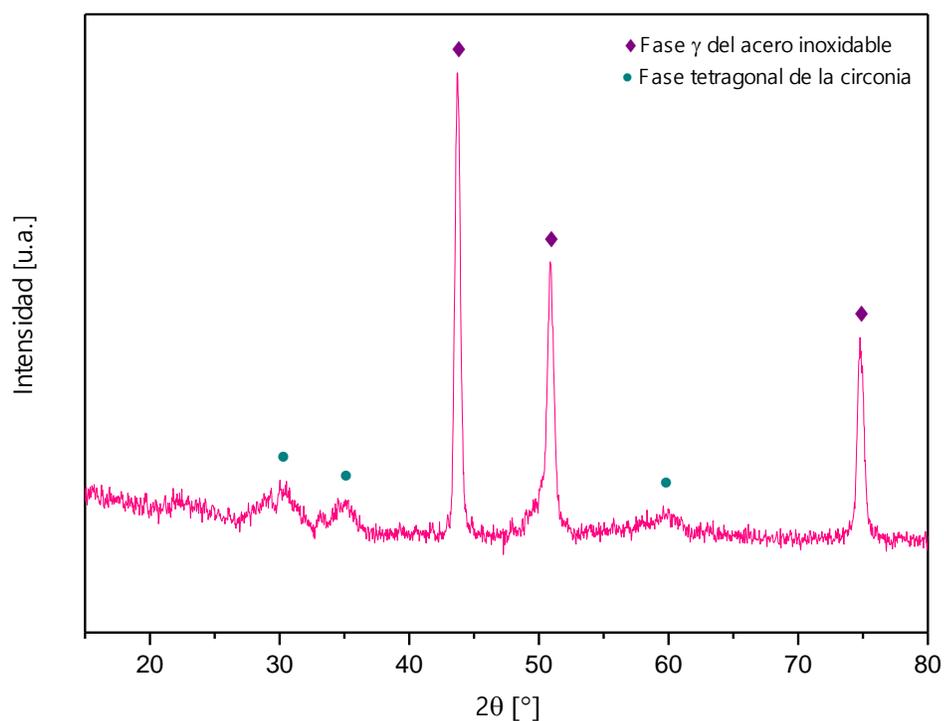


Figura 3.3. Difractograma correspondiente a un disco poroso de acero inoxidable 316 L modificado con YSZ.

Bačić y colaboradores [31] reportaron la obtención de películas nanoestructuradas de una a tres capas de YSZ conteniendo diferentes porcentajes de Y_2O_3 depositadas en la superficie de acero inoxidable AISI 316 L empleando el método de recubrimiento por inmersión. Las muestras se calcinaron a 400 y $600\ ^\circ C$ y luego fueron caracterizadas empleando diferentes técnicas. Los difractogramas para las diferentes muestras exhibieron un ensanchamiento en todos los picos. El carácter nanocristalino (sumado al estrés y los defectos) de las muestras contribuyó al ensanchamiento significativo observado en todos los casos. Este ensanchamiento puede ser distinguido, teniendo en cuenta los polimorfismos

de ZrO_2 , mediante una vaga división de líneas en un patrón de difracción tetragonal, mientras que en el patrón de difracción de la forma cúbica permanecen como singletes [32, 33], evitando fácilmente la distinción inequívoca entre las fases tetragonal y cúbica.

Con el objetivo de evaluar posibles cambios con respecto a la película obtenida con ZrO_2 , se realizó la caracterización de la morfología y composición del soporte modificado con YSZ mediante SEM-EDS. Las imágenes tomadas a diferentes magnificaciones, correspondientes a dos zonas diferentes del soporte de acero inoxidable modificado con YSZ, se presentan en la Figura 3.4 (c-f).

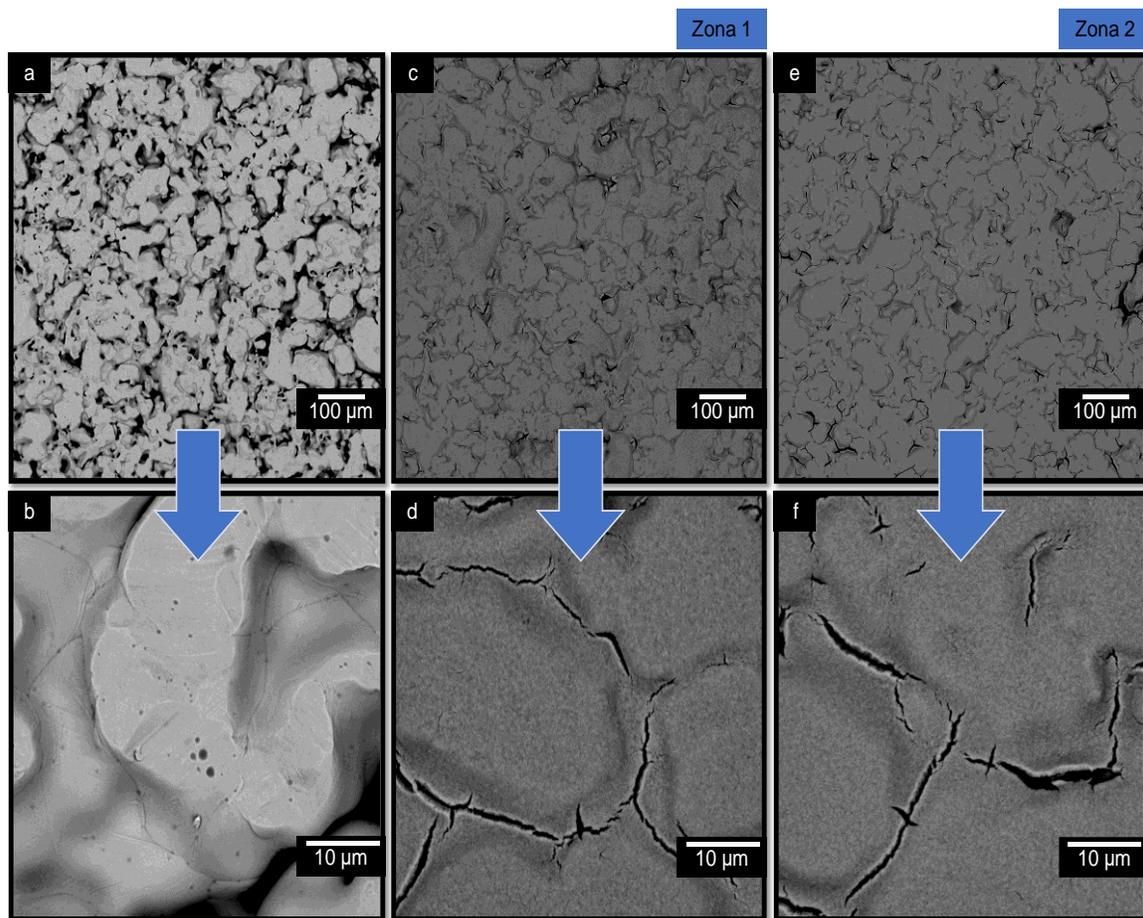


Figura 3.4. Imágenes SEM de la morfología del soporte de acero inoxidable (a, b) y de dos zonas distintas, a diferentes magnificaciones, de la superficie del soporte de acero inoxidable modificado con YSZ (c-f).

El análisis morfológico se llevó a cabo en cuatro zonas diferentes del soporte modificado para verificar la homogeneidad en el cubrimiento pero, a los fines de facilitar las comparaciones, sólo se presentan dos. Se observa un recubrimiento homogéneo en todas las zonas evaluadas, sin evidenciarse áreas sin cubrimiento ni desprendimiento luego

de la calcinación en mufla a 400 °C. Con el objetivo de efectuar comparaciones, se presenta la morfología del acero inoxidable sin modificar (Figura 3.4 a, b). Se aprecia un cambio entre el soporte sin modificar y el modificado con YSZ, observándose que el recubrimiento de YSZ sigue la morfología del soporte cubriéndolo por completo. En base a estas observaciones se puede concluir que la película de YSZ se depositó correctamente, cubriendo toda la superficie del disco de acero inoxidable.

Al igual que Bačić y colaboradores [31] (en el marco de la búsqueda de recubrimientos anticorrosivos), Kim y colaboradores [34] analizaron el comportamiento de un recubrimiento de YSZ empleando el método de sol-gel sobre una superficie de acero inoxidable AISI 316 L. Este grupo reportó la formación de grietas muy marcadas en la superficie de las muestras con recubrimiento de YSZ tratadas térmicamente en aire, debido a que los elementos que constituyen el acero inoxidable son oxidados. En dicho trabajo también se menciona que las muestras recubiertas con YSZ tratadas térmicamente en argón también exhibieron microgrietas (sobre todo en las regiones cercanas a los bordes).

En la Figura 3.5 se comparan las vistas frontales, a dos magnificaciones, obtenidas por SEM de soportes modificados con YSZ (Figura 3.5 a, b) y con ZrO_2 (Figura 3.5 c, d). Puede observarse que la morfología de la película obtenida es diferente, dependiendo del agente modificador empleado. Al depositar una barrera intermedia empleando YSZ se obtiene una película continua de apariencia lisa y suave (Figura 3.5 a, b). Por otro lado, al emplear ZrO_2 (Figura 3.5 c, d) la apariencia es diferente ya que, si bien se obtiene un depósito continuo, se evidencia la aparición de algunos defectos de mayor tamaño que los observados en los soportes modificados con YSZ. Una posible explicación a la ocurrencia de este fenómeno es la influencia de dos factores diferentes. Por un lado, tenemos la discrepancia en el tamaño de partículas ya que la diferencia teórica existente entre ZrO_2 e YSZ (5-20 vs. 100 nm, respectivamente) es uno de los parámetros que podría estar influenciando el recubrimiento obtenido. Al tener el soporte de acero inoxidable 316 L un tamaño de poro en el rango 2-3 μm , podría ser que las partículas de la suspensión preparada en el laboratorio de YSZ ingresen en su interior y se acomoden de una manera tal que mejoren las propiedades del recubrimiento obtenido. Otro factor que podría estar influenciando las diferencias observadas es el diferente estabilizante que posee cada una de las suspensiones (acetato para ZrO_2 y nitrato para YSZ); esta diferencia sería de importancia al momento de su eliminación durante la calcinación en mufla a 400 °C.

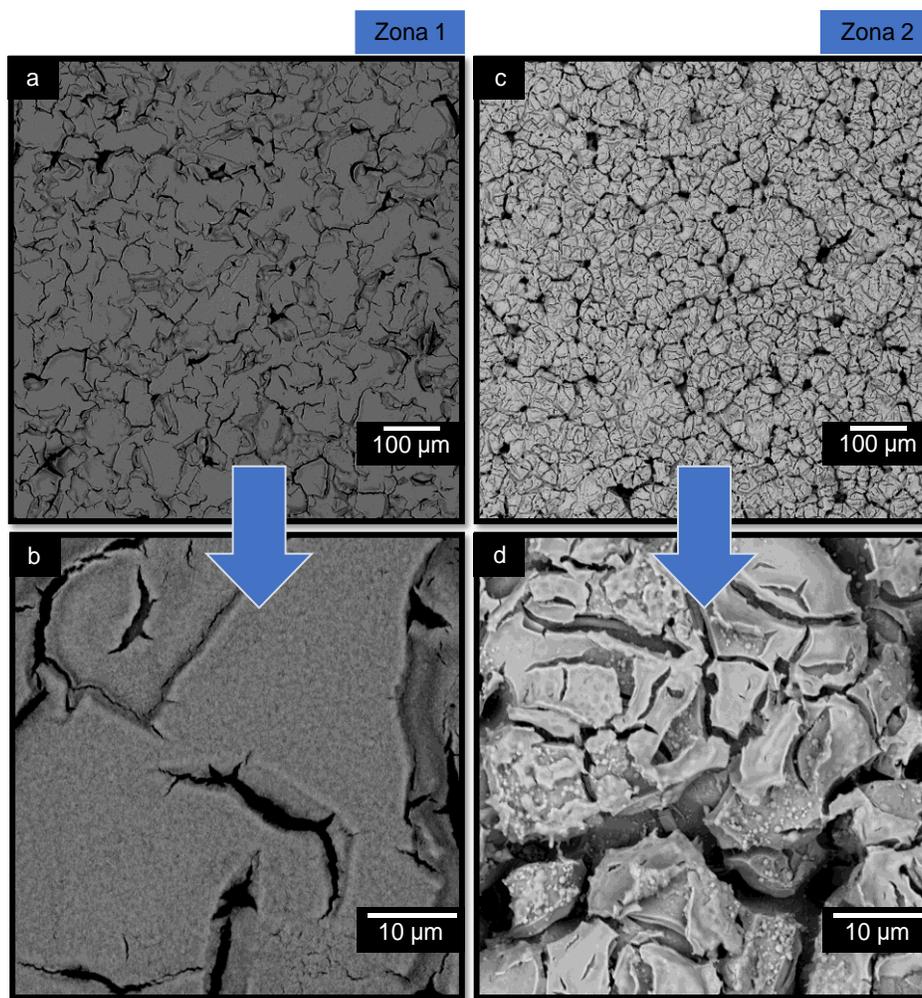


Figura 3.5. Comparación de micrografías SEM de un soporte de acero inoxidable modificado con YSZ (a, b) y de uno con las mismas características, pero modificado con ZrO_2 (c, d).

En la Tabla 3.1 se muestran los resultados de composición volumétrica obtenidos por EDS para el soporte modificado con YSZ. Las mediciones se efectuaron en 4 zonas del disco, siendo el resultado mostrado para cada zona un promedio de 4 puntos. Se observa una distribución uniforme de Zr e Y (expresados como ZrO_2 y Y_2O_3 , respectivamente). El fabricante, del cual se adquiere la suspensión coloidal comercial de YSZ (Nyacol), reporta una composición 18% en peso de ZrO_2 y 1,32% en peso de Y_2O_3 . Sin embargo, al depositar la película de YSZ sobre el sustrato, a partir de la suspensión preparada en el laboratorio (Nyacol-PVA), se obtuvo una concentración final aproximada de 15% de Y_2O_3 (Tabla 3.1). La concentración de la ZrO_2 también sufre una variación entre el valor reportado por el fabricante y el determinado en la película depositada (aproximadamente 59%). Esta diferencia significativa entre los valores reportados por el fabricante y los determinados en la película de YSZ podría estar relacionada con la influencia del alcohol polivinílico empleado para la preparación de la suspensión Nyacol-PVA.

Tabla 3.1. Concentración volumétrica en peso del soporte modificado con YSZ, determinada por EDS.

Zona	Concentración en peso	
	ZrO ₂	Y ₂ O ₃
1	50,8	13,2
2	72,1	19,1
3	55,9	13,4
4	58,9	14,3

Se estudiaron las propiedades superficiales de los soportes porosos de acero inoxidable modificados con YSZ. En la Figura 3.6 se presentan los espectros de XPS, obtenidos a partir de un soporte poroso de acero inoxidable plano modificado con YSZ, correspondientes a las regiones Zr 3d (Figura 3.6 a) e Y 3p (Figura 3.6 b). En el caso de la región Zr 3d (Figura 3.6 a), se observaron dos señales correspondientes a Zr 3d_{3/2} y Zr 3d_{5/2}, ubicados a una energía de enlace (EE o BE, por sus siglas en inglés) de 183,5 y 181,3 eV, respectivamente. Estas señales presentan un ancho a la altura media (FWHM, por sus siglas en inglés) de 2,0 y 2,1 eV, respectivamente, a la vez que se encuentran separadas por un $\Delta E = 2,2$ eV, coincidiendo con lo reportado para YSZ por Pomfret y colaboradores [35] (181,8 eV).

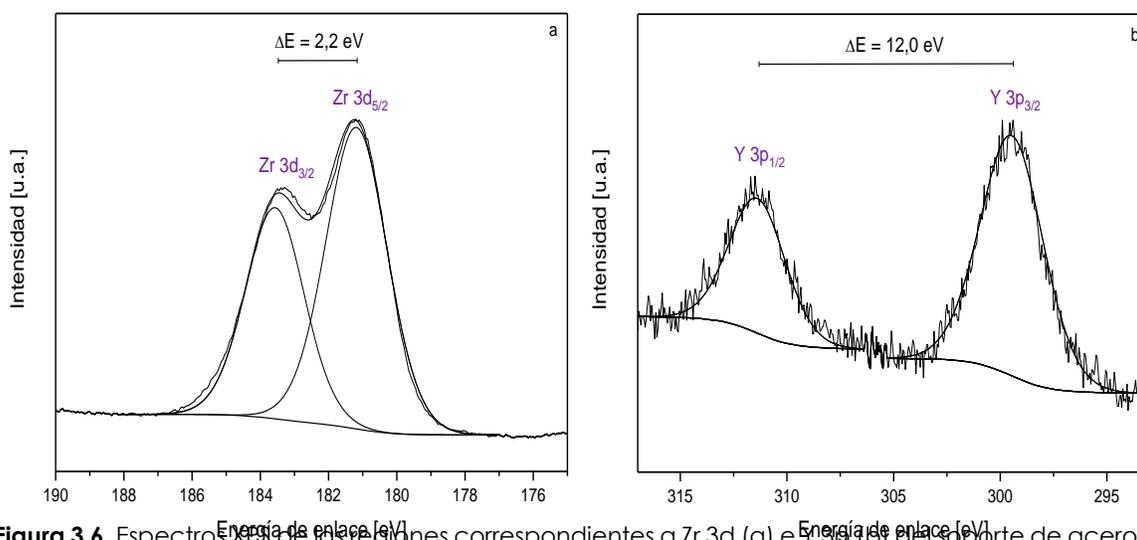


Figura 3.6. Espectros XPS de las regiones correspondientes a Zr 3d (a) e Y 3p (b) del soporte de acero inoxidable modificado con YSZ.

Por otro lado, para la región Y 3p (Figura 3.6 b), se observaron dos señales correspondientes a Y 3p_{1/2} e Y 3p_{3/2}, ubicadas a una energía de enlace de 311,5 y 299,5 eV, respectivamente, de acuerdo con lo reportado en la literatura para óxidos de Y [36]. Estas señales presentan un FWHM de 3,1 y 3,5 eV, respectivamente, a la vez que se encuentran separadas por un $\Delta E = 12,0$ eV. Para la cuantificación se emplearon los picos correspondientes a Zr 3d_{5/2} e Y 3p_{3/2}, obteniéndose una concentración superficial relativa de 86 y 14% para Zr e Y, respectivamente.

3.4. Membranas binarias de Pd sintetizadas sobre soportes modificados con YSZ

En la Tabla 3.2 se presentan las membranas PdAu sintetizadas mediante el método de deposición auto-catalítica sobre la superficie de soportes porosos planos y tubulares de acero inoxidable modificados con YSZ. La nomenclatura empleada en este capítulo es la siguiente: PdAu-X-Z, donde X representa el número de ciclos de síntesis y Z indica si se trata de un soporte plano o tubular.

Tabla 3.2. Detalle de las membranas sintetizadas empleando soportes de diferente geometría modificados con YSZ.

Membrana	Tipo de soporte	Número de ciclos
PdAu-2,5-D	Plano	2 y ½
PdAu-1,5-D	Plano	1 y ½
PdAu-4-T	Tubular	4

A modo de aclaración, cabe mencionar que los ciclos de síntesis nombrados en la Tabla 3.2 consisten de dos deposiciones de Pd, seguidos de una deposición de Au. Cada ciclo, como se mencionó en el Capítulo 2, se repite hasta observar que la membrana es impermeable al flujo de N₂ a temperatura ambiente. Los medios ciclos mencionados son llevados a cabo de la misma forma descrita recién, pero empleando la mitad del tiempo en cada deposición (30 minutos para cada una de las deposiciones de Pd y 10 min para la respectiva de Au). Es bien conocido que el espesor y la calidad de la película de la aleación en base a Pd depositada sobre un sustrato poroso dependen tanto del método de deposición como de las características del soporte (tales como distribución de tamaño de poro y densidad de defecto). Para lograr obtener una capa de Pd densa empleando deposición auto-catalítica se requiere de un espesor mínimo equivalente a 3 veces el diámetro de los poros más grandes del soporte empleado aproximadamente, según lo reportado por Mardilovich y colaboradores para la deposición de una película de Pd sobre

un soporte poroso de acero inoxidable [8]. Debido a la existencia de la capa intermedia de YSZ, la cual puede depositarse con diferente morfología en los soportes tubulares (al igual que lo ocurrido cuando se utilizó ZrO_2 como modificador [27]), el cubrimiento de los componentes de la aleación puede variar con la geometría; es por este motivo, que fue necesario emplear 4 etapas de síntesis para el caso de las aleaciones PdAu sobre soportes porosos de geometría tubular. En la Figura 3.7 se presenta un esquema de la síntesis de las membranas binarias en base a Pd empleando la metodología de deposición auto-catalítica secuencial.

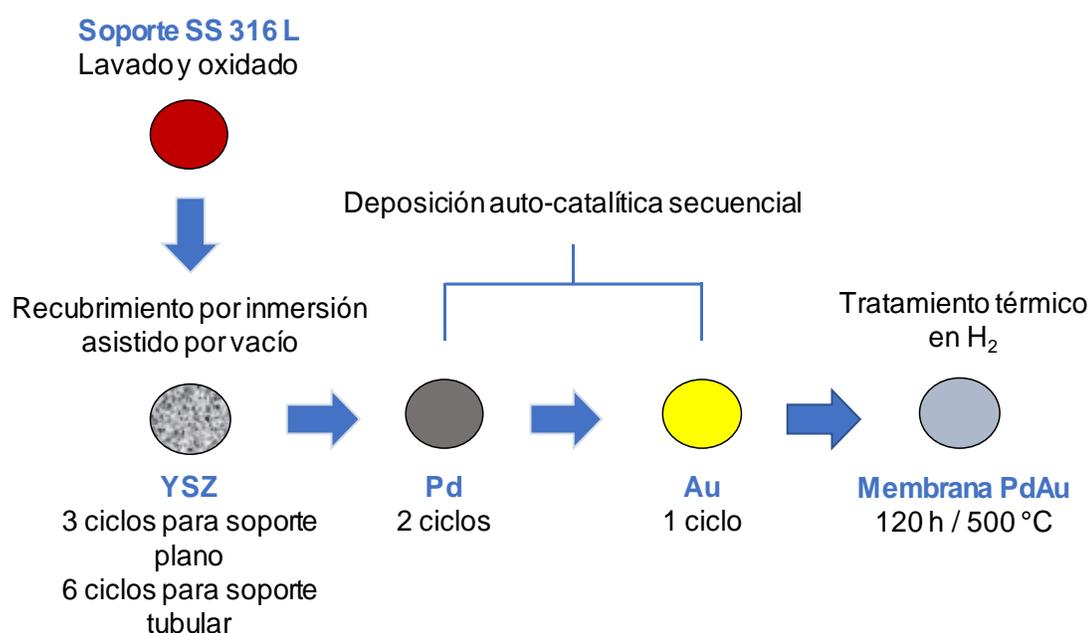


Figura 3.7. Esquema de síntesis de las membranas binarias de Pd.

El difractograma correspondiente a la membrana PdAu-2,5-D luego del tratamiento térmico a 500 °C durante 5 días, en flujo de hidrógeno y con una diferencia de presión transmembrana de 10 kPa, se presenta en la Figura 3.8. Se observan señales intensas ubicadas a $2\theta = 40,1, 46,6, 68,0, 82,0$ y $86,6^\circ$, que son asignadas a la aleación PdAu [26]. Estos picos exhiben la característica de ser esbeltos, simétricos y bien definidos, sin presentar hombros, indicando que la aleación se ha formado correctamente bajo las condiciones de tratamiento térmico empleadas. Las señales presentes en el difractograma corresponden a la fase cristalina fcc, lo que está de acuerdo con lo reportado previamente en la literatura para Pd y aleaciones PdAu y PdAuAg [37]. Por otro lado, no se evidencian reflexiones correspondientes al acero inoxidable ni a los metales puros (Pd y Au). Esto indica que la película de agente modificador (YSZ) cumple satisfactoriamente con una de sus funciones, ya que evita la migración de los componentes del soporte de acero inoxidable hacia la

membrana durante la formación de la aleación a alta temperatura y en presencia de H_2 . Adicionalmente, se destaca la ausencia de reflexiones correspondientes a la YSZ, lo que indica que la membrana PdAu está formada por una capa continua libre de defectos. Se encuentra identificada a $2\theta = 54,7^\circ$ una señal correspondiente al grafito; esto se debe a que el cierre de la membrana en el permeador se realiza empleando sellos de este material. Se presenta además a modo comparativo el difractograma correspondiente a una aleación PdAu modificada empleando ZrO_2 y tratada térmicamente en las mismas condiciones que la membrana PdAu-2,5-D. Claramente, ambos difractogramas presentan una forma similar. Si se comparan ambos difractogramas no se observan diferencias significativas entre ellos, lo que estaría sugiriendo que la presencia de la itria (que se encuentra estabilizando a la circonia) no provoca modificaciones en la película binaria obtenida luego del tratamiento térmico.

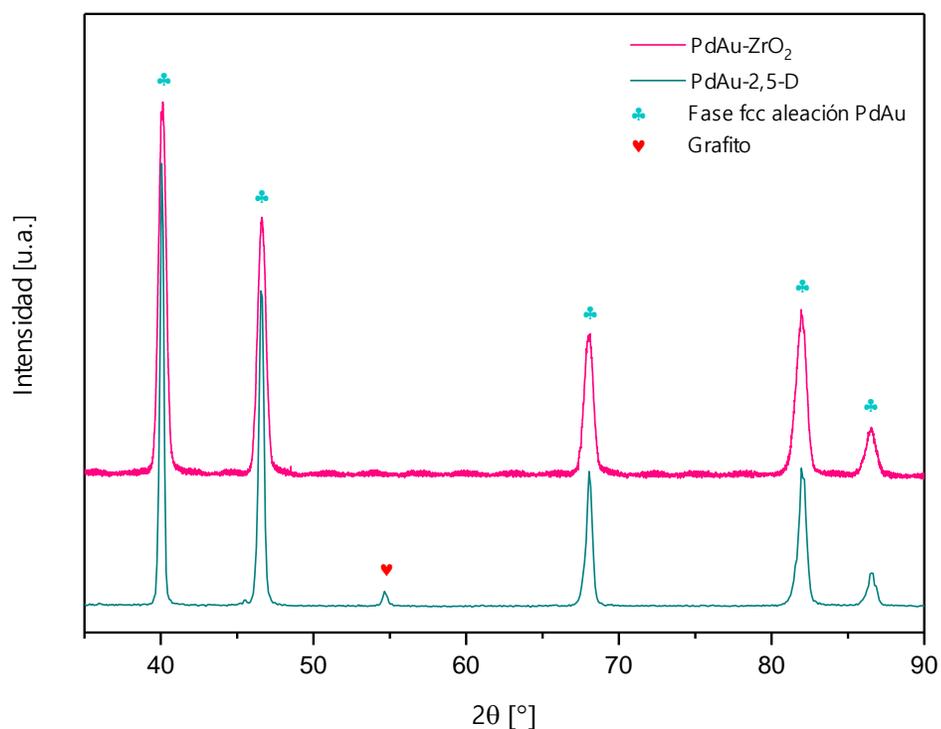


Figura 3.8. Difractogramas correspondientes a la membrana PdAu-2,5-D y PdAu modificada con ZrO_2 (PdAu-ZrO₂).

Se efectuaron medidas de SEM-EDS con el objetivo de determinar las características morfológicas (es decir, si la YSZ influencia en alguna medida la síntesis de la membrana) y la composición volumétrica de la membrana PdAu-2,5-D. En la Figura 3.9 se presentan las

imágenes de la morfología superficial de esta membrana, obtenidas operando el equipo FEI Quanta200 con el detector en modo de electrones secundarios (ETD, por sus siglas en inglés).

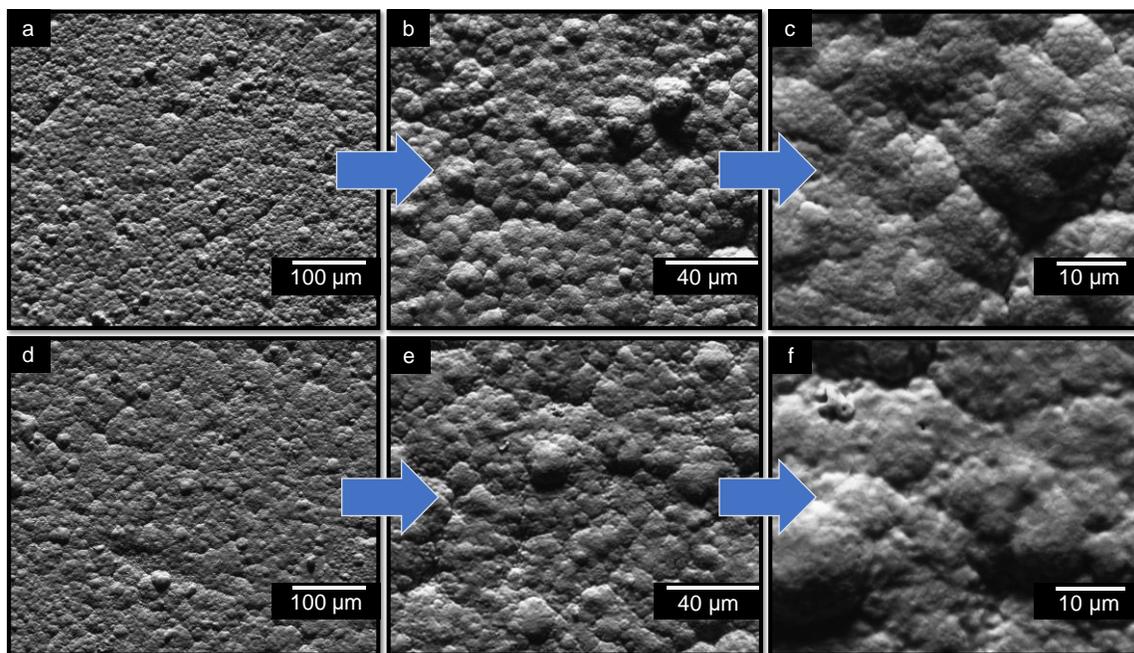


Figura 3.9. Micrografías SEM, a diferentes magnificaciones, de la vista superior de la zona central (a-c) y de un extremo (d-f) de la membrana PdAu-2,5-D.

Si se observan estas imágenes y se las compara con las aleaciones PdAu preparadas en iguales condiciones, pero empleando ZrO_2 en el paso de modificación (reportadas previamente en el grupo [1]) se aprecia que, si bien la morfología superficial presenta un aspecto más suavizado, no existen diferencias significativas entre ambas membranas. Se visualizan claramente las estructuras en forma de coliflor características de las aleaciones sintetizadas empleando deposición auto-catalítica. Claramente, también se aprecia que se obtiene una película continua y compacta, libre de defectos, fisuras o huecos.

La formación de la aleación PdAu a partir de la deposición auto-catalítica secuencial de capas de Pd y Au en la superficie de tubos de cerámica fue reportada por Shi y colaboradores [38]. Los autores realizaron la deposición de una capa delgada de Au en la superficie de una capa de Pd, empleando un baño libre de cianuro. El análisis de la formación de la aleación en función del tiempo, a diferentes temperaturas, mostró que se requiere de 168 h a 600 °C o más de 500 h a 500 °C en atmósfera de H_2 para lograr la formación completa de la aleación. Por el contrario, Tarditi y colaboradores [1] reportaron la formación de la aleación PdAu en fase fcc luego del tratamiento durante 120 h a 500 °C

en corriente de H₂ para películas Pd/Au multicapas sintetizadas en la superficie de discos porosos de acero inoxidable. La diferencia observada entre estos trabajos podría atribuirse al hecho de que Shi y colaboradores [39] prepararon una película Pd/Au bicapa sobre la superficie de una película de Pd, mientras que Tarditi y colaboradores [1] depositaron una película multicapa alternando capas de Pd y Au.

En base a lo observado en esta Tesis se concluye que la modificación del soporte empleando YSZ no estaría influyendo en el proceso posterior de deposición de los componentes metálicos de la aleación cuando se realizan 2 y ½ ciclos. El espesor de las películas metálicas se determinó mediante el método gravimétrico; para ello se consideró la ganancia de masa de la membrana, la densidad del/los metal/es depositado/s y el área en la cual se realiza la deposición. Para esta membrana, el valor estimado de espesor es de 14 µm. Este valor se encuentra en concordancia con lo reportado para membranas PdAu preparadas por deposición auto-catalítica con la misma secuencia y número de deposiciones [1].

En la Tabla 3.3 se presentan los resultados obtenidos por EDS. Se observa claramente que el porcentaje atómico del paladio y del oro permanecen aproximadamente constantes en todas las zonas evaluadas de la membrana. Por otro lado, la composición atómica porcentual de Au obtenida para la membrana PdAu-2,5-D fue de aproximadamente 8%. No se detectaron elementos provenientes del soporte de acero inoxidable, lo que está en concordancia con lo observado mediante DRX (Figura 3.8).

Tabla 3.3. Composición volumétrica de la membrana PdAu-2,5-D, determinada mediante EDS.

Zona	Composición atómica [% at.]	
	Pd	Au
1	91,7	8,3
2	92,3	7,7
3	92,7	7,3
4	92,6	7,4
5	92,3	7,7

Con el objetivo de analizar la efectividad en la implementación de la modificación con YSZ para disminuir el espesor de la aleación, se redujo el número de ciclos de síntesis de la aleación PdAu (PdAu-1,5-D, Tabla 3.1). En la Figura 3.10 se presenta el difractograma correspondiente a la membrana PdAu-1,5-D, preparada en condiciones similares a la

membrana PdAu-2,5-D, pero empleando 1 y ½ ciclos de síntesis. Si se comparan las reflexiones obtenidas para esta membrana con las respectivas obtenidas para la membrana PdAu-2,5-D, se observan las mismas señales, las que se encuentran localizadas a $2\theta = 40,1, 46,6, 68,0, 82,0$ y $86,6^\circ$. Nuevamente, no se observan fases cristalinas adicionales a la fcc, ni reflexiones provenientes de componentes el acero inoxidable o de la YSZ. Al igual que en la Figura 3.8, se encuentra identificada a $2\theta = 54,7^\circ$ una señal correspondiente al grafito.

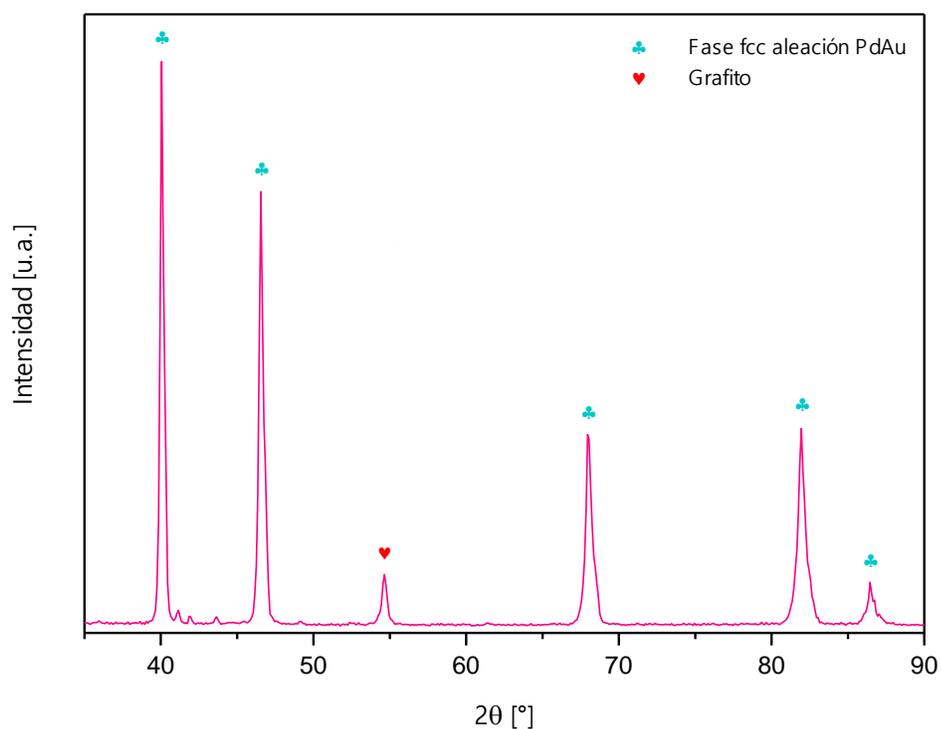


Figura 3.10. Difractograma correspondiente a la membrana PdAu-1,5-D.

De forma similar al análisis efectuado para la membrana PdAu-2,5-D, se realizó una caracterización morfológica y volumétrica empleando SEM-EDS para el caso de la membrana PdAu-1,5-D. En la Figura 3.11 se presentan imágenes SEM en modo ETD de la morfología superficial de la membrana PdAu-1,5-D.

Nuevamente, como en el caso de la membrana PdAu-2,5-D, se observa un cubrimiento homogéneo y compacto de la película PdAu sintetizada empleando 1 y ½ ciclos sobre la superficie del soporte modificado con YSZ. No se evidencia la aparición de

fisuras, por lo que la membrana obtenida es continua y libre de defectos. El espesor de la membrana determinado gravimétricamente fue de 8 μm .

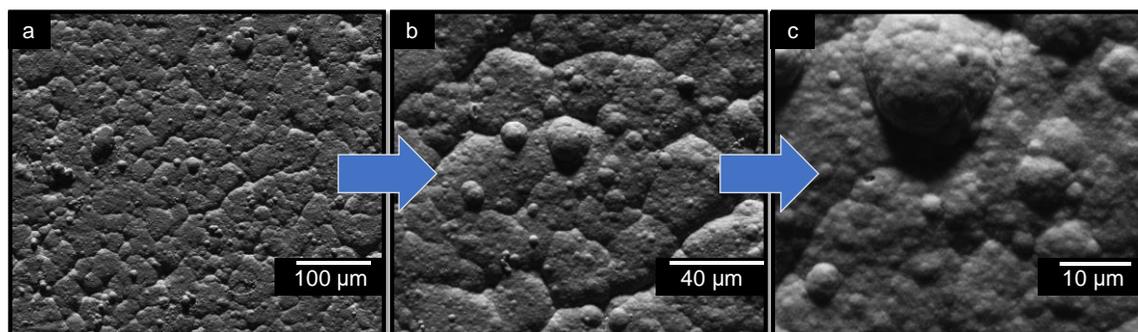


Figura 3.11. Imágenes a distintas magnificaciones de la vista frontal de la membrana PdAu-1,5-D.

En la Tabla 3.4 se presenta la composición volumétrica determinada en diferentes zonas de la membrana PdAu-1,5-D. Se observa claramente que el porcentaje atómico del paladio y del oro permanecen aproximadamente constantes en todas las zonas evaluadas de la membrana.

Tabla 3.4. Composición volumétrica de la membrana PdAu-1,5-D, determinada mediante EDS.

Zona	Composición atómica [% at.]	
	Pd	Au
1	96,3	3,7
2	96,8	3,2
3	94,6	5,4
4	95,4	4,6

Analizando los valores reportados en la Tabla 3.4, se observa que la composición atómica de Au se reduce prácticamente a la mitad en relación a la que presentaría teniendo en cuenta los tiempos de síntesis empleados, obteniéndose una concentración promedio de aproximadamente 4%. Una posible explicación para este resultado es que, al reducir el tiempo de síntesis, el mismo no fue adecuado para la deposición del porcentaje atómico de Au deseado. Existe una menor cantidad de reportes acerca de la dependencia de la velocidad de deposición con el tiempo que los respectivos que existen en relación a la concentración metálica de la sal, agente reductor, agente complejante, valor del pH y temperatura de deposición. En la mayoría de las deposiciones metálicas, a

medida que el tiempo se incrementa, la concentración de reactivos disminuye gradualmente debido a que la formación del recubrimiento consume los iones metálicos. Por otro lado, la formación de algunos productos tales como hidróxidos hidratados o sales básicas afectan la velocidad de la reacción, ocasionando la disminución en la velocidad de deposición. En el caso de los procesos no auto-catalíticos (como en el caso de las aleaciones de Co y Fe), la velocidad de deposición disminuirá debido al fenómeno de pasivación que ocurre una vez que los recubrimientos se forman. Debido a este fenómeno, las formas de las curvas de velocidad de deposición versus tiempo son generalmente de tipo II. Este fenómeno fue analizado para el caso del oro por Sullivan y Kohl [40]; estos autores reportaron la existencia de este fenómeno en todas las variantes de deposición analizadas. Esta situación también se observa para el caso de la plata, como fue mencionado por Tong y colaboradores [41].

En la Figura 3.12 se presentan los perfiles obtenidos mediante SEM para las membranas PdAu-2,5-D (Figura 3.12 a) y PdAu-1,5-D (Figura 3.12 b). Al realizar las mediciones del espesor de la aleación PdAu en diferentes zonas se observó un espesor uniforme, obteniéndose valores promedio de 16 y 9 μm para las membranas PdAu-2,5-D y PdAu-1,5-D, respectivamente; esto se encuentra en concordancia con lo que fue calculado mediante gravimetría. Se debe mencionar la homogeneidad presentada por el espesor de la película de YSZ, el cual se mantuvo constante en todas las zonas evaluadas.

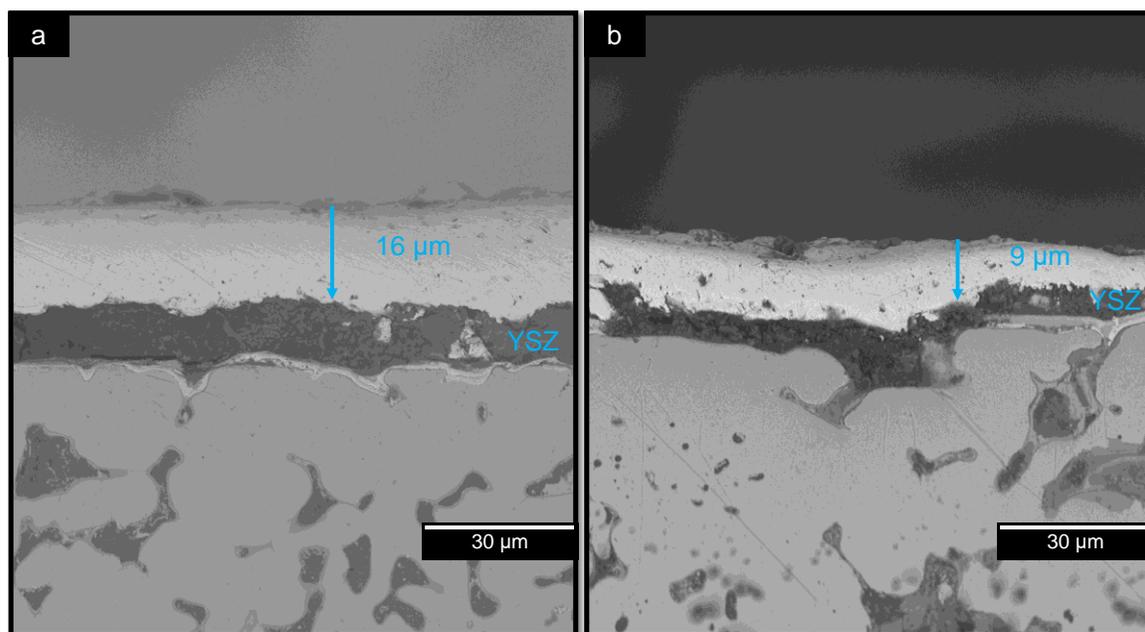


Figura 3.12. Perfiles obtenidos por SEM de las membranas PdAu-2,5-D (a) y PdAu-1,5-D (b).

Lu y Lin [42] reportaron la formación de una película de YSZ mediante la técnica de sol-gel de características similares a las obtenidas en esta Tesis, pero con un mayor espesor (20 μm). Similarmente, Cho y colaboradores [43] obtuvieron películas de YSZ de diferente espesor (35-168 nm) sintetizadas mediante ALD. Si bien en ambos casos citados las películas no presentaron defectos ni fisuras y fueron continuas, los métodos mediante las cuales fueron obtenidas son más complejos y costosos que el propuesto en esta Tesis.

3.5. Evaluación de las propiedades permo-selectivas de las membranas

3.5.1. Membranas PdAu sobre soportes planos

En la literatura se encuentran reportados datos de permeación de H_2 correspondientes a membranas PdAu [1, 38, 44]. Okazaki y colaboradores [45] han reportado valores constantes en función del tiempo para la permeación de hidrógeno y selectividad para el caso de membranas de paladio sobre soportes porosos de YSZ en lugar de alúmina, a una temperatura tan alta como 650 $^\circ\text{C}$. A partir de medidas efectuadas por SEM y XPS no se observó la migración de itria o circonia hacia la capa de Pd [45]. En general, se reporta que la permeabilidad de la aleación PdAu es dependiente de la composición, encontrándose que el rango óptimo está comprendido entre 5-10% at. de Au.

Con el objetivo de evaluar posibles modificaciones en las propiedades permo-selectivas de las membranas sintetizadas empleando YSZ como modificador del soporte, se estudiaron las propiedades permo-selectivas de todas las membranas sintetizadas en un rango de temperatura entre 350 y 450 $^\circ\text{C}$. La Figura 3.13 muestra el flujo molar de permeación de H_2 en función de $(P_{\text{ret}}^{0,5} - P_{\text{perm}}^{0,5})$ para las membranas PdAu-2,5-D (Figura 3.13 a) y PdAu-1,5-D (Figura 3.13 b). En la Figura 3.13 se observa que las membranas sintetizadas presentan un comportamiento lineal, lo que indica que el mecanismo de solución-difusión (regido por la ley de Sievert), es el que controla la permeación de H_2 . Claramente, se aprecia que la membrana PdAu-1,5-D fue la que presentó el mayor flujo de H_2 en todo el rango de temperatura estudiado (Figura 3.13 b). Si se compara esta membrana con la PdAu-2,5-D (Figura 3.13 a), se percibe que exhibe un flujo de permeación de aproximadamente el doble, el cual se encuentra en relación con el menor espesor obtenido. Este resultado permitiría concluir que se alcanzó el objetivo de disminuir el espesor; además, en base a los resultados determinados mediante gravimetría, el espesor se reduce casi a la mitad al comparar estas dos membranas. Cabe destacar que no se detectó flujo de N_2 en ninguna de las membranas estudiadas, lo que indica que son películas continuas y libres de defectos.

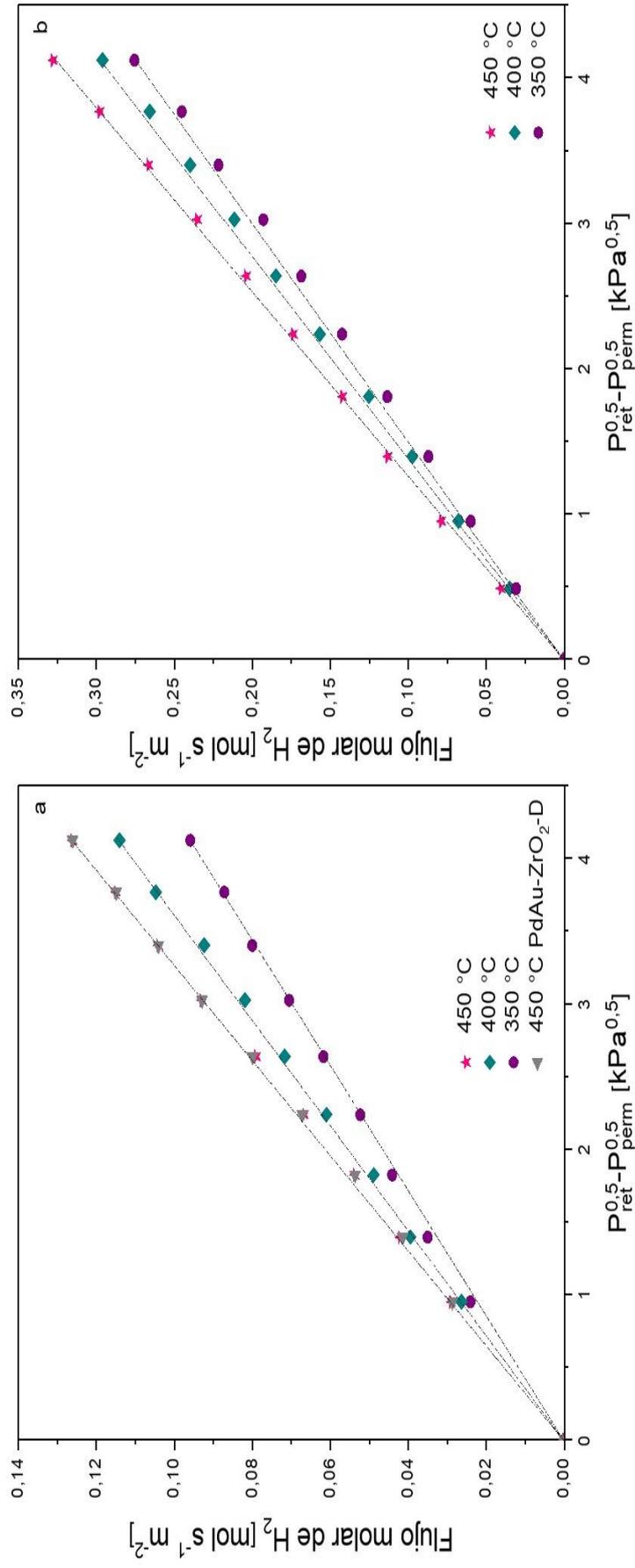


Figura 3.13. Flujo molar de permeación de H₂ en función de (P_{ret}^{0.5}-P_{perm}^{0.5}) para H₂ puro a tres temperaturas diferentes (350, 400 y 450 °C) para las membranas PdAu-2,5-D (a) y PdAu-1,5-D (b). Como referencia se presentan los flujos de permeación a 450 °C de una membrana PdAu modificada con ZrO₂ (PdAu-ZrO₂-D, a).

3.5.2. Membranas PdAu sobre soportes tubulares

Como fue mencionado en el Capítulo 1, una de las ventajas de la deposición auto-catalítica es que puede ser empleada para depositar membranas de Pd sobre la superficie de sustratos planos y tubulares. Previamente se discutieron las ventajas de los soportes tubulares; tomando en cuenta las mismas, se optó por sintetizar aleaciones PdAu empleando este tipo de soportes. Se emplearon 4 ciclos de síntesis mediante deposición auto-catalítica, siendo la membrana obtenida comparable a aquella preparada en iguales condiciones, pero modificada con ZrO_2 (por lo tanto, tienen un espesor similar determinado por gravimetría). La única diferencia entre estas membranas es la disminución en el número de ciclos de deposición-calcinación del modificador (13 y 6, para los soportes modificados con ZrO_2 e YSZ, respectivamente).

En la Figura 3.14 se presenta el flujo molar de permeación de H_2 en función de $(P_{ret}^{0,5} - P_{perm}^{0,5})$ para H_2 puro a través de la muestra PdAu-4-T a tres temperaturas diferentes (350, 400 y 450 °C) (Figura 3.14 a) y la comparación del flujo de H_2 entre una membrana PdAu tubular modificada con ZrO_2 y la membrana tubular PdAu-4-T empleando H_2 puro a una temperatura de 400 °C (Figura 3.14 b). Al analizar los flujos molares de permeación obtenidos a diferentes temperaturas para la membrana PdAu-4-T, se observa que presentan una tendencia lineal entre el flujo y la diferencia de las raíces cuadradas de las presiones parciales de hidrógeno, con muy poca dispersión de los datos experimentales a todas las temperaturas evaluadas (Figura 3.14 a).

Por otro lado, cuando se compara la membrana tubular PdAu-4-T (con un espesor aproximado de 27,2 μm , determinado gravimétricamente) con una membrana PdAu preparada empleando ZrO_2 como modificador (con un espesor cercano a 27,5 μm , determinado gravimétricamente), se evidencia que no existe diferencia significativa entre ambas. Esto podría sugerir que el agente modificador del soporte estudiado no ofrece una resistencia adicional al flujo de permeación a través de la membrana. A diferencia de lo observado en esta Tesis, Martínez-Díaz y colaboradores [46] observaron que un incremento en la presión provocó un aumento en el flujo (como sugiere la ley de Sievert); sin embargo, no se apreció de forma clara la intercepción con el origen. Este grupo mencionó que el ajuste lineal se puede mejorar significativamente considerando la presencia de una resistencia adicional al proceso de permeación debido a la presencia del modificador del soporte [47, 48].

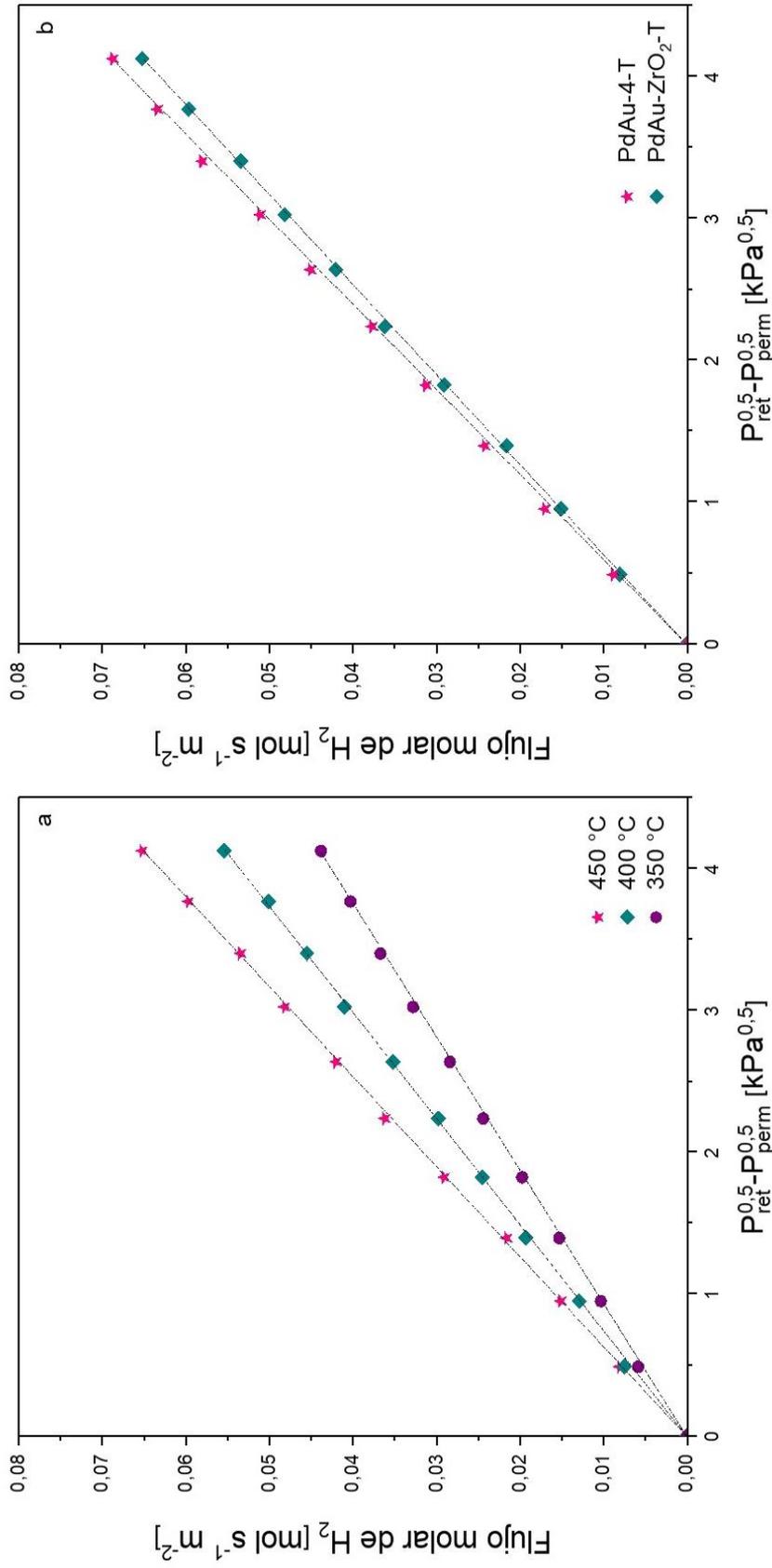


Figura 3.14. Flujo molar de permeación de H₂ en función de (P_{ret}^{0.5}·P_{perm}^{0.5}) para H₂ puro a tres temperaturas diferentes (350, 400 y 450 °C) a través de la membrana PdAu-4-T (a) y comparación del flujo de H₂ entre una membrana PdAu tubular modificada con ZrO₂ (PdAu-ZrO₂-T) y la membrana tubular PdAu-4-T empleando H₂ puro a una temperatura de 450 °C (b).

En la Figura 3.15 se muestra la linealización del gráfico de Arrhenius (logaritmo natural de la permeabilidad en función de la inversa de la temperatura) para la membrana tubular PdAu-4-T. Partiendo de la expresión matemática para la permeabilidad en función de la temperatura (Ecuación 3.1), si se aplica logaritmo natural a ambos lados de la ecuación se puede obtener la expresión que se muestra en la Ecuación 3.2; ésta fue empleada para realizar el gráfico presentado en la Figura 3.15. Se observa un ajuste lineal adecuado de los datos experimentales, obteniéndose una recta con pendiente negativa igual a E_a/R (Ecuación 3.2), a partir de la cual se estimó la energía de activación. El valor de energía de activación aparente obtenido a partir de este gráfico fue de aproximadamente 13 kJ mol^{-1} , con un coeficiente de correlación $R^2 = 0,99$. Este valor se encuentra en el rango de los reportados en la bibliografía para membranas de estas características. Iulianelli y colaboradores [49] reportaron una energía de activación aparente cercana a un valor de 11 kJ mol^{-1} , con un coeficiente de correlación $R^2 = 0,94$, para una membrana Pd-Au/ α - Al_2O_3 .

$$Q_H = Q_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{(Ecuación 3.1)}$$

$$\ln(Q_H) = \ln(Q_0) - \frac{E_a}{RT} \quad \text{(Ecuación 3.2)}$$

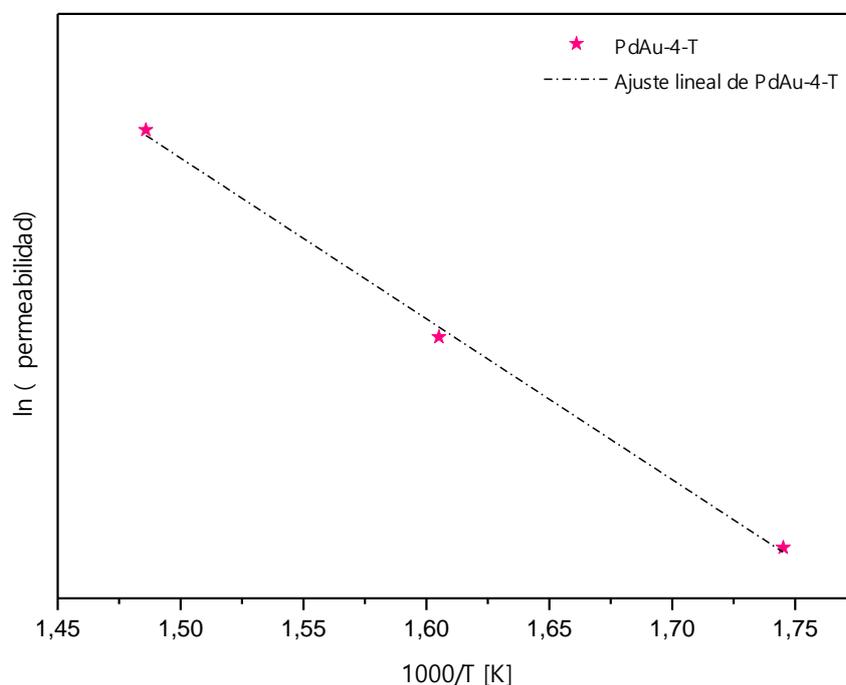


Figura 3.15. Gráfico de Arrhenius del \ln (permeabilidad) en función de la inversa de la temperatura (en K) para la membrana tubular PdAu-4-T empleando una diferencia de presión transmembrana de 40 kPa.

En la Tabla 3.5 se reportan energías de activación para el transporte de H₂ a través de membranas en base a Pd [4, 50-55]. Patki y colaboradores [50] reportaron que la energía de activación varía linealmente con la concentración de Au en la aleación PdAu, a la vez que puede presentar dos tendencias lineales distintas a bajas y elevadas concentraciones de Au. Entre 0 y 21% en peso de Au, la energía de activación muestra una tendencia lineal decreciente, variando entre 12,4 y 8 kJ mol⁻¹; por otro lado, se observa que, para un contenido entre 21 y 41% en peso de Au, la energía de activación exhibe una tendencial lineal creciente incrementándose en un rango entre 7,8 y 8,8 kJ mol⁻¹. Además, desarrollaron una especie de guía de aleaciones para la estimación de la energía de activación aparente (para la permeación de H₂) para ser empleada para membranas de aleaciones binarias con Au, con cualquier composición de Au en los rangos de composiciones mencionados arriba. La ventaja de esto es que, determinando la energía de activación, podría analizarse de forma relativamente sencilla la homogeneidad de las aleaciones sintetizadas.

Tabla 3.5. Comparación de las energías de activación para el transporte de H₂ a través de membranas en base a Pd reportadas en la literatura con las obtenidas en esta Tesis.

Membrana	Espesor [μm]	Soporte	Composición [% en peso]	T permeación [°C]	ΔP transmembrana [kPa]	Ea [kJ mol ⁻¹]	Referencia
Pd	15	α-Al ₂ O ₃	-	350-650	100	10,00	[4]
Pd	15	α-Al ₂ O ₃	-	350-650	30	10,00	[53]
Pd	1000	Auto-soportada	-	400-900	100-2600	13,41	[55]
PdAu	8	α-Al ₂ O ₃	-	300-400	150-250	11,06	[48]
PdAu	5	YSZ	Pd ₈₈ Au ₁₂	350-550	100-700	7,50	[49]
PdAu	25	-	Pd ₈₀ Au ₂₀	200-500	< 772	7,95	[60]
PdAu	5	PSS tubulares modificados con YSZ	Pd ₇₇ Au ₂₃	400-500	689,5	8,20	[61]
PdAu	16	PSS plano	Pd ₈₇ Au ₁₃	350-450	50	9,00	Tesis
PdAu	9	PSS plano	Pd ₉₂ Au ₈	350-450	50	7,00	Tesis
PdAu	27 ^a	PSS tubular	Pd ₈₇ Au ₁₃ ^b	350-450	40	13,00	Tesis

^a Espesor teórico determinado mediante gravimetría.

^b Composición teórica.

Iulianelli y colaboradores [49] reportaron que la energía de activación obtenida por ellos (que corresponde a un porcentaje de Au del 12% en peso para la membrana Pd-Au/Al₂O₃) se encuentra en la zona de tendencia lineal decreciente (0-21% en peso) mencionada por Patki y

colaboradores [50]. Se reporta además que un contenido de Au ubicado en el rango 0-21% en peso asegura energías de activación superiores que las obtenidas en el rango comprendido por una concentración de Au superior al 21% en peso. En cuanto a los resultados reportados en la Figura 3.15, se puede mencionar que la energía de activación obtenida se encuentra en relación a la concentración teórica en peso (aproximadamente 13%) que presenta la membrana tubular PdAu-4-T, de acuerdo a lo reportado en trabajos previos del grupo [1]. Por otra parte, la energía de activación aparente tiene contribuciones de la entalpía parcial de disolución del H en la aleación PdAu (ΔH_H) y de la energía de activación para la difusión del H en la aleación (E_D), de acuerdo a lo reportado por Flanagan y Wang [56], y que se encuentra representado en la Ecuación 3.3:

$$E_A = \Delta H_H + E_D \quad \text{(Ecuación 3.3)}$$

Estas contribuciones compiten entre sí ya que la adsorción de H en la red ocurre mediante un proceso exotérmico (ΔH_H es negativo), mientras que la difusión es un fenómeno endotérmico (E_D tiene un valor positivo) [50]. Como consecuencia, frente a la existencia de un porcentaje de Au superior en la muestra, ΔH_H adquiere un valor más negativo y la E_D disminuye hasta un valor cercano al 20-30% en peso de Au [56]. Estas diferentes contribuciones a la energía de activación aparente justifican la existencia de las 2 regiones mencionadas por Patki y colaboradores [50]: tendencia lineal decreciente de la E_a para el rango 0-21% en peso de Au y tendencia lineal creciente para el rango 21-41% en peso, las cuales se encuentran regidas por diferentes ecuaciones. En todas las membranas se observó una baja dispersión de los datos experimentales en comparación con la recta obtenida. Las energías de activación obtenidas para las membranas fueron similares a otras reportadas en la literatura [52, 54, 55, 57-59]. Por otro lado, a partir de la Tabla 3.5 se evidencia que la presencia o no de una capa intermedia en las membranas PdAu soportadas no afecta el valor obtenido para la energía de activación. Cabe destacar que las membranas presentadas en la Tabla 3.5 se encuentran soportadas en diferentes sustratos, a modo comparativo.

3.6. Conclusiones parciales

Se evaluó el empleo de YSZ como agente modificador del soporte, paso previo a la deposición de los componentes metálicos de la aleación en base a Pd. Se logró depositar una capa continua, homogénea y de apariencia suavizada sobre soportes de acero inoxidable planos. Empleando los soportes con diferente geometría modificados con YSZ se sintetizaron membranas PdAu. Estas membranas binarias en base a Pd no presentaron cambios en su morfología, composición ni energía de activación con respecto a las membranas preparadas en similares condiciones, pero empleando ZrO_2 como modificador del soporte. Debido a que se logró obtener una capa continua y homogénea de YSZ sobre soportes planos empleando un menor número de ciclos de recubrimiento por inmersión, se logró reducir el espesor de la aleación

PdAu logrando un elevado incremento en el flujo de permeación de H₂, a la vez que se mantuvo la selectividad.

3.7. Bibliografía

- [1] A. Tarditi, C. Gerboni, L. Cornaglia, PdAu membranes supported on top of vacuum-assisted ZrO₂-modified porous stainless steel substrates, *J. Membr. Sci.* 428 (2013) 1-10.
- [2] Y. Huang, X. Li, Y.Q. Fan, N.P. Xu, Palladium-based composite membranes: Principle, preparation and characterization, *Prog. Chem.* 18 (2006) 230-238.
- [3] S.N. Paglieri, J.D. Way, Innovations in palladium membrane research, *Sep. Purif. Methods* 31 (2002) 1-169.
- [4] R. Dittmeyer, V. Höllein, K. Daub, Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium, *J. Mol. Catal. A Chem.* 173 (2001) 135-184.
- [5] J. Shu, B.P.A. Grandjean, A. Van Neste, S. Kaliaguine, Catalytic palladium-based membrane reactors: A review, *Can. J. Chem. Eng.* 69 (1991) 1036-1060.
- [6] X. Li, Y. Fan, W. Jin, Y. Huang, N. Xu, Improved photocatalytic deposition of palladium membranes, *J. Membr. Sci.* 282 (2006) 1-6.
- [7] Y.H. Ma, I.P. Mardilovich, E.E. Engwall, Thin composite palladium and palladium/alloy membranes for hydrogen separation, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 984 (2003) 346-360.
- [8] 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) 85-89.
- [9] K.L. Yeung, J.M. Sebastian, A. Varma, Novel preparation of Pd/Vycor composite membranes, *Catal. Today* 25 (1995) 231-236.
- [10] Y. Huang, S. Shu, Z. Lu, Y. Fan, Characterization of the adhesion of thin palladium membranes supported on tubular porous ceramics, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5233-5240.
- [11] 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) 296-310.
- [12] V. Jayaraman, Y.S. Lin, M. Pakala, R.Y. Lin, Fabrication of ultrathin metallic membranes on ceramic supports by sputter deposition, *J. Membr. Sci.* 99 (1995) 89-100.
- [13] J-Y. Han, C-H. Kim, H. Lim, K-Y. Lee, S-K. Ryi, Diffusion barrier coating using a newly developed blowing coating method for a thermally stable Pd membrane deposited on porous stainless-steel support, *Int. J. Hydrog. Energy* 42 (2017) 12310-12319.

- [14] M.M. Kashani-Motlagh, A. Maghsoudipour, L.M. Gorjani, F. Hashemzadeh, Synthesis and characterization of cubic yttria-stabilized zirconia (8YSZ) nanoparticles by a modified sol-gel route using sucrose and pectin as organic precursors, *Int. J. Phys. Sci.* 6 (2011) 2518-2525.
- [15] A. Díaz-Parralejo, A. Macías-García, J. Sánchez-González, M.A. Díaz-Díez, E.M. Cuerda-Correa, A novel strategy for the preparation of yttria-stabilized zirconia powders: Deposition and scratching of thin films obtained by the sol-gel method, *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 1090-1095.
- [16] A.K. Bhattacharya, P. Reinhard, W. Steurer, V. Shklover, Calcia-doped yttria-stabilized zirconia for thermal barrier coatings: Synthesis and characterization, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 5709-5714.
- [17] B. Smuk, M. Szutkowska, J. Walter, Alumina ceramics with partially stabilized zirconia for cutting tools, *J. Mater. Process. Technol.* 133 (2003) 195-198.
- [18] V. Viana Silva, F. Soares Lameiras, R. Zacarias Domingues, Synthesis and characterization of calcia partially stabilized zirconia-hydroxyapatite powders prepared by co-precipitation method, *Ceram. Int.* 27 (2001) 615-620.
- [19] D. Sarkar, S. Adak, N.K. Mitra, Preparation and characterization of an $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ nanocomposite. Part I: Powder synthesis and transformation behavior during fracture, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 38 (2007) 124-131.
- [20] S. Tekeli, Influence of alumina addition on grain growth and room temperature mechanical properties of 8YSCZ/ Al_2O_3 composites, *Compos. Sci. Technol.* 65 (2005) 967-972.
- [21] D. Casellas, M.M. Nagl, L. Llanes, M. Anglada, Fracture toughness of alumina and ZTA ceramics: Microstructural coarsening effects, *J. Mater. Process. Technol.* 143-144 (2003) 148-152.
- [22] A.E. Lewis, D.C. Kershner, S.N. Paglieri, M.J. Slepicka, J.D. Way, Pd-Pt/YSZ composite membranes for hydrogen separation from synthetic water-gas shift streams, *J. Membr. Sci.* 437 (2013) 257-264.
- [23] J.F. Shackelford, W. Alexander (2001). *Materials science and engineering handbook*. Boca Raton: CRC Press.
- [24] D.A. Pacheco Tanaka, M.A. Llosa Tanco, J. Okazaki, Y. Wakui, F. Mizukami, T.M. Suzuki, Preparation of "pore-fill" type Pd-YSZ- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite membrane supported on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tube for hydrogen separation, *J. Membr. Sci.* 320 (2008) 436-441.
- [25] K. Zhang, H.Y. Gao, Z.B. Rui, P. Liu, Y.D. Li, Y.S. Lin, High-temperature stability of palladium membranes on porous metal supports with different intermediate layers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 1880-1886.
- [26] I. Contardi, L. Cornaglia, A.M. Tarditi, Effect of the porous stainless steel substrate shape on the ZrO_2 deposition by vacuum assisted dip-coating, *Int. J. Hydrog. Energy* 42 (2017) 7986-7996.

- [27] B.C. Bonekamp (1996). Preparation of asymmetric ceramic membrane supports by dip-coating. In: A.J. Burggraaf, L. Cot (Eds.), *Fundamentals of inorganic membrane science and technology* (pp. 141-225). Amsterdam: Elsevier.
- [28] M.R. Loghman-Estarki, M. Pourbafrany, R.S. Razavi, H. Edris, S.R. Bakhshi, M. Erfanmanesh, H. Jamali, S.N. Hosseini, M. Hajizadeh-Oghaz, Preparation of nanostructured YSZ granules by the spray drying method, *Ceram. Int.* 40 (2014) 3721-3729.
- [29] S. Chang, R. Doong, Chemical-composition-dependent metastability of tetragonal ZrO₂ in sol-gel-derived films under different calcination conditions, *Chem. Mater.* 17 (2005) 4837-4844.
- [30] H. Gao, Y. Li, J.Y.S. Lin, B. Zhang, Characterization of zirconia modified porous stainless steel supports for Pd membranes, *J. Porous Mater.* 13 (2006) 419-426.
- [31] I. Bačić, H. Otmačić Čurković, L. Čurković, V. Mandić, Z. Šokčević, Corrosion protection of AISI 316L stainless steel with the sol-gel yttria stabilized ZrO₂ films: Effects of sintering temperature and doping, *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 9192-9205.
- [32] S. Heiroth, T. Lippert, A. Wokaun, M. Döbeli, J.L.M. Rupp, B. Scherrer, L.J. Gauckler, Yttria-stabilized zirconia thin films by pulsed laser deposition: Microstructural and compositional control, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 489-495.
- [33] R. Srinivasan, R.J. De Angelis, G. Ice, B.H. Davis, Identification of tetragonal and cubic structures of zirconia using synchrotron x-radiation source, *J. Mater. Res.* 6 (1991) 1287-1292.
- [34] S-G. Kim, M-Z. Hong, S.P. Yoon, J. Han, S.W. Nam, T.H. Lim, S-A. Hong, Preparation of YSZ coated AISI-type 316L stainless steel by the sol-gel coating method and its corrosion behavior in molten carbonate, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 28 (2003) 297-306.
- [35] M.B. Pomfret, C. Stoltz, B. Varughese, R.A. Walker, Structural and compositional characterization of yttria-stabilized zirconia: Evidence of surface-stabilized, low-valence metal species, *Anal. Chem.* 77 (2005) 1791-1795.
- [36] M. Takayanagi, T. Tsuchiya, K. Kawamura, M. Minohara, K. Horiba, H. Kumigashira, T. Higuchi, Thickness-dependent surface proton conduction in (111) oriented yttria-stabilized zirconia thin film, *Solid State Ion.* 311 (2017) 46-51.
- [37] N.A. Al-Mufachi, N.V. Rees, R. Steinberger-Wilkens, Hydrogen selective membranes: A review of palladium-based dense metal membranes, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 47 (2015) 540-551.
- [38] L. Shi, A. Goldbach, G. Zeng, H. Xu, Preparation and performance of thin-layered PdAu/ceramic composite membranes, *Int. J. Hydrog. Energy* 35 (2010) 4201-4208.
- [39] L. Shi, A. Goldbach, H. Xu, High-flux H₂ separation membranes from (Pd/Au)_n nanolayers, *Int. J. Hydrog. Energy* 36 (2011) 2281-2284.

- [40] A.M. Sullivan, P.A. Kohl, The autocatalytic deposition of gold in nonalkaline, gold thiosulfate electroless bath, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2250-2255.
- [41] H. Tong, L. Zhu, M. Li, C. Wang, Electroless silver deposition on Si(100) substrate based on the seed layer of silver itself, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2473-2477.
- [42] B. Lu, Y.S. Lin, Sol-gel synthesis and characterization of mesoporous yttria-stabilized zirconia membranes with graded pore structure, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 7056-7066.
- [43] J. Cho, J. Park, J. An, Low thermal conductivity of atomic layer deposition yttria-stabilized zirconia (YSZ) thin films for thermal insulation applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 3131-3136.
- [44] C-H. Chen, Y.H. Ma, The effect of H₂S on the performance of Pd and Pd/Au composite membrane, *J. Membr. Sci.* 362 (2010) 535-544.
- [45] J. Okazaki, T. Ikeda, D.A. Pacheco Tanaka, M.A. Llosa Tanco, Y. Wakui, K. Sato, F. Mizukami, T.M. Suzuki, Importance of the support material in thin palladium composite membranes for steady hydrogen permeation at elevated temperatures, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 8632-8638.
- [46] D. Martinez-Diaz, R. Sanz, J.A. Calles, D. Alique, H₂ permeation increase of electroless pre-plated Pd/PSS membranes with CeO₂ intermediate barriers, *Sep. Purif. Technol.* 216 (2019) 16-24.
- [47] J.A. Calles, R. Sanz, D. Alique, L. Furones, P. Marín, S. Ordoñez, Influence of the selective layer morphology on the permeation properties for Pd-PSS composite membranes prepared by electroless pore-plating: Experimental and modeling study, *Sep. Purif. Technol.* 194 (2018) 10-18.
- [48] D. Alique, M. Imperatore, R. Sanz, J.A. Calles, M. Giacinti Baschetti, Hydrogen permeation in composite Pd-membranes prepared by conventional electroless plating and electroless pore-plating alternatives over ceramic and metallic supports, *Int. J. Hydrog. Energy* 41 (2016) 19430-19438.
- [49] A. Iulianelli, J.C. Jansen, E. Esposito, M. Longo, F. Dalena, A. Basile, Hydrogen permeation and separation characteristics of a thin Pd-Au/Al₂O₃ membrane: The effect of the intermediate layer absence, *Catal. Today* 330 (2019) 32-38.
- [50] N.S. Patki, S-T.B. Lundin, J.D. Way, Apparent activation energy for hydrogen permeation and its relation to the composition of homogeneous PdAu alloy thin-film membranes, *Sep. Pur. Techn.* 191 (2018) 370-374.
- [51] W.M. Tucho, H.J. Venvik, M. Stange, J.C. Walmsley, R. Holmestad, R. Bredesen, Effects of thermal activation on hydrogen permeation properties of thin, self-supported Pd/Ag membranes, *Sep. Pur. Techn.* 68 (2009) 403-410.
- [52] J.R. Brenner, G. Bhagat, P. Vasa, Hydrogen purification with palladium and palladium alloys on porous stainless steel membranes, *Int. J. Oil Gas Coal Techn.* 1 (2008) 109-125.

- [53] W. Wang, X. Pan, X. Zhang, W. Yang, G. Xiong, The effect of co-existing nitrogen on hydrogen permeation through thin Pd composite membranes, *Sep. Pur. Techn.* 54 (2007) 262-271.
- [54] L. Yang, Z. Zhang, B. Yao, X. Gao, H. Sakai, T. Takahashi, Hydrogen permeance and surface states of Pd-Ag/ceramic composite membranes, *AIChE J.* 52 (2006) 2783-2791.
- [55] B.D. Morreale, M.V. Ciocco, R.M. Enick, B.I. Morsi, B.H. Howard, A.V. Cugini, K.S. Rothenberger, The permeability of hydrogen in bulk palladium at elevated temperatures and pressures, *J. Membr. Sci.* 212 (2003) 87-97.
- [56] T.B. Flanagan, D. Wang, Hydrogen permeation through fcc Pd-Au alloy membranes, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 11618-11623.
- [57] E.L. Foletto, J.V. Wirbitzki da Silveira, S.L. Jahn, Preparation of palladium-silver alloy membranes for hydrogen permeation, *Lat. Am. Appl. Res.* 38 (2008) 79-84.
- [58] J. Tong, L. Su, Y. Kashima, R. Shirai, H. Suda, Y. Matsumura, Simultaneously depositing Pd-Ag thin membrane on asymmetric porous stainless steel tube and application to produce hydrogen from steam reforming of methane, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 648-655.
- [59] P.P. Mardilovich, Y. She, Y.H. Ma, M-H. Rei, Defect-free palladium membranes on porous stainless-steel support, *AIChE J.* 44 (1998) 310-322.
- [60] S.K. Gade, K.E. Coulter, J.D. Way, Effects of fabrication technique upon material properties and permeation characteristics of palladium-gold alloy membranes for hydrogen separations, *Gold Bull.* 43 (2010) 287-297.
- [61] A.E. Lewis, H. Zhao, H. Syed, C.A. Wolden, J.D. Way, PdAu and PdAuAg composite membranes for hydrogen separation from synthetic water-gas shift streams containing hydrogen sulfide, *J. Membr. Sci.* 465 (2014) 167-176.



Capítulo 4

Permeación de hidrógeno y propiedades superficiales de membranas PdAu y PdAgAu en presencia de CO, CO₂, H₂S y vapor de H₂O

4.1. Resumen

Se evaluaron diferentes secuencias de síntesis mediante el empleo de la técnica de deposición auto-catalítica, siendo posible en ambos casos obtener una única fase de aleaciones ternarias PdAgAu, luego de efectuar un tratamiento térmico a 500 °C durante un lapso de 7 días. Independientemente del orden de deposición metálico, las muestras presentaron un flujo de permeación de hidrógeno similar en las mismas condiciones de presión y temperatura.

En presencia de CO, las membranas ternarias PdAgAu exhibieron una menor inhibición en la permeancia de hidrógeno en comparación con las aleaciones binarias PdAu, tanto a 350 como a 400 °C; esto podría estar relacionado con la segregación superficial de Pd observada en estas aleaciones al ser expuestas a corrientes conteniendo CO.

Por otro lado, en presencia de corrientes ricas en CO₂, la aleación ternaria mostró una mayor inhibición; sin embargo, recuperó completamente el flujo de permeación original luego de remover el CO₂ de la alimentación. Esta mayor inhibición pudo ser relacionada con la segregación superficial de Ag en las aleaciones ternarias.

Cuando se introdujo H₂S con una concentración de 74 ppm en la corriente gaseosa 13% CO₂/13% Ar/74% H₂, se observó un marcado descenso en la permeancia de hidrógeno tanto para la aleación PdAu como para la PdAuAg. Una vez que la mezcla conteniendo H₂S fue removida y se alimentó hidrógeno puro al permeador, se alcanzó una recuperación del flujo de permeación de hidrógeno del 60 y 76% para las membranas PdAu y PdAgAu, respectivamente. Cuando se alimentó una corriente gaseosa conteniendo CO y vapor de agua, se observó una reducción del 43 y 33% en la permeancia de hidrógeno para las aleaciones binaria y ternaria, respectivamente, a una temperatura de 400 °C. Al remover el CO y vapor de agua de la corriente de alimentación, se observó una recuperación completa de la permeancia, en las dos aleaciones.

4.2. Introducción

La capacidad especial que presenta el paladio para disociar el hidrógeno a su forma atómica vuelve a este metal ideal para las aplicaciones relacionadas con la separación de hidrógeno [1]. Debido a esta característica, las membranas en base a Pd han recibido creciente atención durante la última década. En un trabajo pionero, Hunter reportó que una aleación de Pd con un 27% en masa de Ag no sólo previene la fragilización provocada por el hidrógeno, sino que también incrementa la permeabilidad de hidrógeno en un 70% en comparación con la que presenta el Pd puro a 450 °C [2, 3].

Por otro lado, el Pd y la mayoría de sus aleaciones son muy sensibles a compuestos sulfurados, incluso a niveles de pocas ppm [4, 5]. Está bien documentado que en presencia de azufre en la corriente gaseosa (aun en baja proporción), se produce una reducción drástica del flujo de hidrógeno debido a la fuerte adsorción competitiva o a la formación de especies sulfuradas. Este fenómeno conduce a una reducción en la permeabilidad o al completo deterioro de la membrana, provocado por la formación de Pd₄S volumétrico [6]; esto se debe a que la formación de dichos cristales poliédricos provoca un fenómeno de corrosión en la superficie de las membranas [7], disminuyendo la permeancia de H₂. Teniendo en cuenta esto, en años recientes se han explorado aleaciones multicomponentes de Pd con diferentes metales nobles (tales como Ag, Au, Pt, etc.) y no nobles (como Cu, Ni, etc.), las cuales combinan una buena tolerancia al azufre con una mejora en la permeabilidad de H₂ [8-13]. Se ha mostrado que la adición de un tercer elemento a la aleación PdAg incrementa la tolerancia al envenenamiento con H₂S, manteniendo una elevada permeabilidad de hidrógeno [11]. Dentro de una serie de aleaciones PdAgX (con X = Au, Mo, Cu e Y), las aleaciones PdAgAu exhiben la más elevada permeabilidad y el menor contenido de azufre superficial luego de ser expuestas a una corriente rica en H₂S [11]. Cornaglia y colaboradores [12] reportaron que la adición de Au a las membranas PdAg incrementa la resistencia al envenenamiento por H₂S. La localización preferencial del Au en la superficie de la aleación probablemente sea la razón de la resistencia a la formación de especies sulfuradas volumétricas causada por la exposición a H₂S. Esta observación coincide con lo mencionado recientemente por Melendez y colaboradores [7]; este grupo estudió el efecto de la adición de Au empleando deposición auto-catalítica sobre membranas PdAg. Dentro de los resultados que obtuvieron señalaron que la membrana ternaria de Pd presentó una mayor permeancia de H₂ que la membrana binaria por encima de 550 °C. Por otro lado, al adicionar Au, la energía de activación de la membrana se incrementó, indicando que el agregado de este metal tiene un efecto sobre las etapas de adsorción y disociación involucrados en el mecanismo de solución-difusión para el transporte de H₂ a través de las membranas en base a Pd.

Junto con el H₂S, el CO es otro gas de importancia que se encuentra normalmente presente cuando se produce H₂ a partir del reformado de metano y alcoholes, de la gasificación de carbón, etc., siendo ambas moléculas consideradas de las más problemáticas durante el

empleo de membranas en base a Pd. Si se compara el CO con el CO₂, el primero es claramente la molécula más inhibitoria [14-18]; este efecto puede ser atribuido a las diferencias que presentan en la energía de adsorción. Adicionalmente, se ha reportado en la literatura que una sola molécula de CO adsorbida tiene la capacidad de bloquear más de un sitio de disociación de hidrógeno [14, 19]. Además, se ha reportado que el CO incrementa la barrera de activación para la disociación de hidrógeno y la energía requerida para la desorción [14, 20]. Varias publicaciones han reportado el efecto inhibitorio luego de la exposición de membranas en base a Pd puro y aleaciones binarias de Pd a una corriente rica en CO. Se ha reportado una fuerte inhibición en presencia de CO a bajas temperaturas (275-350 °C) debido a la adsorción competitiva.

Considerando el efecto negativo que tiene el CO sobre la permeancia de H₂ de las membranas en base a Pd y que, en algunas ocasiones, es un reactivo (como en el caso de la reacción WGS), es importante estudiar su efecto. Wieland y colaboradores [21] estudiaron la influencia del CO a diferentes presiones y temperaturas sobre aleaciones PdCu, las que luego fueron aplicadas en reactores de membrana a 300 °C para la reacción de reformado con vapor de metanol. Si se comparan los resultados que obtuvieron para estas experiencias con las medidas de permeación en hidrógeno puro, se observa que el flujo disminuye en un 70% cuando la membrana fue expuesta a CO o metanol. Los efectos observados sugieren que la adsorción de estos componentes sobre la membrana compite con la adsorción de hidrógeno, que es una de las etapas involucradas en el mecanismo de permeación de hidrógeno a través de las membranas en base a Pd. Li y colaboradores [22] reportaron un efecto similar para una membrana Pd/acero inoxidable, observando una fuerte reducción en la permeación de hidrógeno cuando la muestra fue expuesta a condiciones de corrientes conteniendo CO o vapor de agua a una temperatura de 380 °C, lo cual fue asociado con la adsorción competitiva de CO o vapor de agua en la superficie del Pd. Por otro lado, a temperaturas superiores, puede ocurrir la adsorción de CO y la deposición de carbón. Se ha reportado una marcada inhibición luego de la exposición de una membrana PdAg a CO₂ y vapor de agua en un rango de temperatura entre 350 y 450 °C, la cual ha sido atribuida a la deposición de carbón en las superficies de Pd o PdAg [23]. En base a experiencias de oxidación a temperatura programada, Li y colaboradores [24] observaron depósitos de carbón en una membrana de Pd luego de la exposición a corrientes conteniendo CO₂.

El objetivo de este capítulo de Tesis fue estudiar la influencia de corrientes gaseosas conteniendo CO, CO₂, H₂S, vapor de H₂O y sus mezclas sobre la permeabilidad de hidrógeno en membranas en base a aleaciones binarias y ternarias de Pd, las cuales serán empleadas para el desarrollo de membranas catalíticas (Capítulos 5 y 6). Empleando la técnica de deposición autocatalítica secuencial se sintetizaron membranas binarias (PdAu) y ternarias (PdAgAu/PdAuAg) en base a Pd, empleando soportes porosos de acero inoxidable modificados con ZrO₂ e YSZ. Las muestras fueron evaluadas en un rango de temperatura entre 350 y 400 °C, aplicando una

diferencia de presión transmembrana de 50 kPa. Las caracterizaciones de las membranas binarias y ternarias en base a Pd fueron realizadas empleando DRX, XPS y LEIS.

4.3. Formación de la aleación y composición superficial

En este capítulo se discutirán las características morfológicas, estructurales y permselectivas de aleaciones binarias (PdAu) y ternarias (PdAuAg/PdAgAu) en base a Pd. Estas aleaciones se sintetizaron empleando el método de deposición auto-catalítica secuencial sobre los soportes modificados previamente. Luego de la deposición de los metales que formarán la aleación, se requiere de un tratamiento difusivo a alta temperatura bajo atmósfera inerte (Ar, N₂) o reductora (H₂) con el objetivo de favorecer la interdifusión metálica y la consecuente formación de la aleación. Con el objetivo de obtener membranas sin gradientes de composición en el espesor, se requiere de tratamientos térmicos a temperaturas más elevadas o durante mayores tiempos para el caso de las que son depositadas empleando deposición secuencial. En la Tabla 4.1 se presentan las principales características de las muestras preparadas en esta parte de la Tesis.

La nomenclatura empleada en este capítulo es la siguiente: PdAu-MX para el caso de las aleaciones binarias, donde la X se refiere al número de muestra, y Pd_aAg_bAu_c-X-Y o Pd_aAu_bAg_c-X-Y para las aleaciones ternarias, donde a, b y c corresponden a la composición atómica de cada elemento, mientras que X e Y hacen referencia a la temperatura (en °C) y tiempo del tratamiento térmico (en días) requeridos para la formación de la aleación, respectivamente. Cabe aclarar que la posición de Ag y Au en la nomenclatura cambia en relación a las variantes en la secuencia de deposición metálica analizadas.

En trabajos previos realizados dentro de nuestro grupo se ha reportado que, luego de realizar un tratamiento térmico a una muestra de aproximadamente 10 μm de espesor durante cinco días a 500 °C en atmósfera reductora, se observa mediante DRX la formación parcial de la fase fcc para el caso de la aleación PdAgAu [12], lo cual se evidencia por la presencia de un hombro en todos los picos a valores mayores de 2θ. Un tratamiento térmico adicional a 600 °C durante dos días dio lugar a un patrón con picos simétricos, como se observa en la Figura 4.1 (Pd₇₄Ag₁₄Au₁₂-500-5-600-2). Con el objetivo de optimizar la formación de la aleación ternaria en condiciones más moderadas de temperatura, se optó por la realización de un tratamiento térmico a 500 °C durante un lapso de siete días en condiciones de atmósfera de hidrógeno y aplicando una diferencia de presión a través de la membrana de 10 kPa, manteniendo el lado del permeado a presión atmosférica.

Tabla 4.1. Características principales de las muestras sintetizadas y evaluadas.

Muestra	FRX [% at.]			EDS [% at.]			XPS [% at.]			Espesor [μm] ^a	
	Pd	Ag	Au	Pd	Ag	Au	Pd	Ag	Au	FRX	SEM
PdAu-M1	95,0	-	5,0	93,5	-	6,5	97,2	-	2,8	14	13
PdAu-M2	97,7	-	2,3	96,0	-	4,0	96,0	-	4,0	15	-
PdAu-M3	96,2	-	3,8	-	-	-	-	-	-	15	-
PdAu-M4	-	-	-	96,0	-	4,0	98,5	-	1,5	-	-
PdAu-M5	93,0	-	7,0	-	-	-	-	-	-	13	-
Pd ₆₉ Ag ₂₄ Au ₇ -600-5	69,4	23,4	7,2	68,6	24,1	7,3	51,6	41,2	7,2	10	11
Pd ₈₂ Ag ₁₅ Au ₃ -600-5	-	-	-	81,8	14,9	3,3	59,7	37,5	2,8	14	14
Pd ₇₆ Ag ₁₅ Au ₉ -500-7	-	-	-	76,3	15,1	8,6	76,0	21,0	3,0	-	-
Pd ₈₁ Ag ₁₆ Au ₃ -500-7	-	-	-	81,0	15,7	3,3	-	-	-	-	15
Pd ₉₁ Au ₃ Ag ₆ -500-7	-	-	-	90,9	6,3	2,8	80,1	17,2	2,7	-	-
Pd ₇₈ Au ₆ Ag ₁₆ -500-7	78,2	16,1	5,7	-	-	-	77,7	19,9	2,4	-	-
Pd ₇₈ Au ₈ Ag ₁₄ -500-7	77,3	13,5	9,2	77,9	13,8	8,3	74,1	16,8	9,1	13	-
Pd ₇₆ Au ₁₀ Ag ₁₄ -500-7	76,0	13,9	10,1	-	-	-	-	-	-	14	-
Pd ₇₀ Au ₄ Ag ₂₇ -500-7	-	-	-	70,0	27,0	4,0	58,7	39,2	2,7	-	-
Pd ₇₇ Au ₁₃ Ag ₁₀ -500-7 ^b	77,0	13,0	10,0	-	-	-	-	-	-	11	-

^a El espesor fue determinado mediante las técnicas de fluorescencia de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

^b Composición teórica.

En la Figura 4.1 se presentan los difractogramas de las muestras Pd₇₈Au₈Ag₁₄-500-7 y Pd₈₁Ag₁₆Au₃-500-7, a fines de compararlos con los obtenidos para las muestras Pd₇₄Ag₁₄Au₁₂-500-5 y Pd₇₄Ag₁₄Au₁₂-500-5-600-2. Se puede observar que cuando el tratamiento térmico se efectúa a una temperatura de 500 °C, durante un plazo de 7 días, se obtiene un patrón de difracción de rayos X con picos simétricos y sin hombros, tanto para la muestra Pd₇₈Au₈Ag₁₄-500-7 como para la Pd₈₁Ag₁₆Au₃-500-7; este resultado permite inferir que se ha formado la aleación, al menos en la profundidad de análisis alcanzada por DRX. Este resultado podría indicar que el orden de deposición metálico empleado durante la síntesis de la membrana no influye en forma directa

en la formación de la aleación a 500 °C durante 7 días, en atmósfera de H₂ puro y aplicando un ΔP de 10 kPa a través de la membrana.

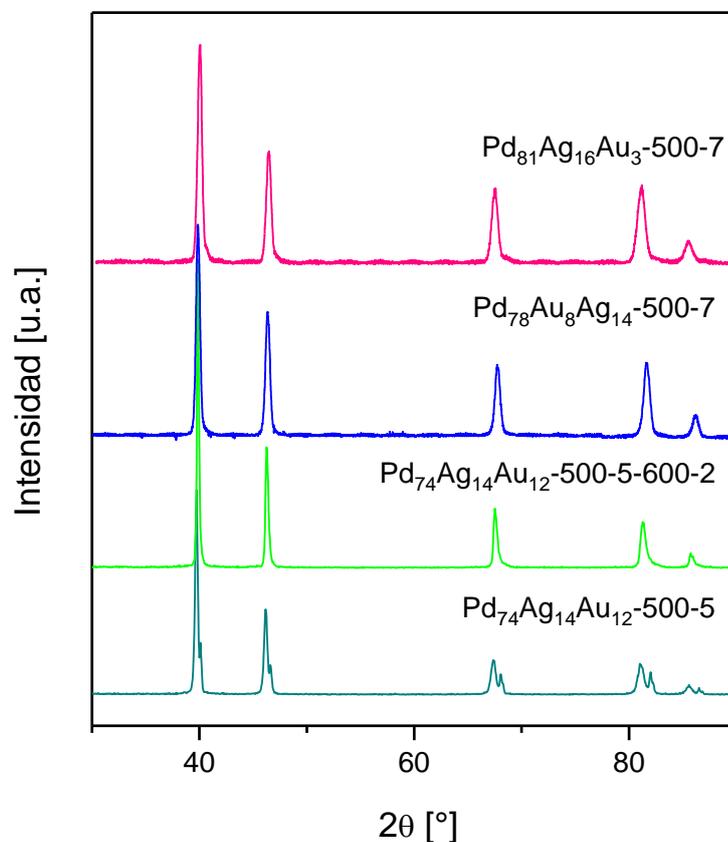


Figura 4.1. Efecto de la temperatura, tiempo de tratamiento térmico y secuencia de deposición metálica en la formación de la aleación ternaria.

Lewis y colaboradores [10] reportaron la formación incompleta de la aleación ternaria luego de realizar el tratamiento térmico a 500 °C durante 5 días en una corriente de 3,5% H₂/Ar, a una muestra con la secuencia de deposición Pd-Au-Ag. Empleando métodos gravimétricos, los autores estimaron un espesor para la aleación ternaria de 9,3 μm. Por otro lado, luego del tratamiento térmico a 750 °C durante 2 h de una membrana PdAgAu sintetizada mediante deposición auto-catalítica, Pacheco Tanaka y colaboradores [25] reportaron la formación completa de la aleación para muestras con un espesor cercano a 1 μm sintetizadas sobre un soporte poroso de YSZ. En el caso de las muestras preparadas durante esta Tesis se observó la formación completa de la aleación a temperaturas menores y durante un período moderado de tiempo, aplicando una diferencia de presión a través de la membrana de 10 kPa. Recientemente se ha reportado la formación completa de la aleación para una película PdAu preparada sobre un sustrato YSZ tubular (poroso y asimétrico) a 450 °C en sólo 2 días, mediante el incremento en la presión de H₂ hasta un valor por encima de los 3 MPa en el lado de la

alimentación de la membrana [26]. Mediante el uso de SEM, FRX y métodos gravimétricos, los autores de este trabajo reportaron un espesor aproximado de 4,9 μm para esta película PdAu. En ambos trabajos mencionados los espesores de las aleaciones obtenidas fueron menores, a la vez que para lograr una formación tan rápida de la aleación se emplearon valores muy elevados de presión. Con el objetivo de determinar la homogeneidad en la composición a través del espesor de las aleaciones, se efectuaron determinaciones empleando EDS en línea en la sección transversal de las muestras Pd₇₆Au₁₀Ag₁₄-500-7 y Pd₈₁Ag₁₆Au₃-500-7. Como se muestra en la Figura 4.2, independientemente de la secuencia de deposición metálica empleada durante la síntesis de la membrana, las muestras exhiben una distribución elemental homogénea a lo largo del espesor, lo cual permite confirmar la formación de la aleación en concordancia con las observaciones realizadas mediante DRX (Figura 4.1).

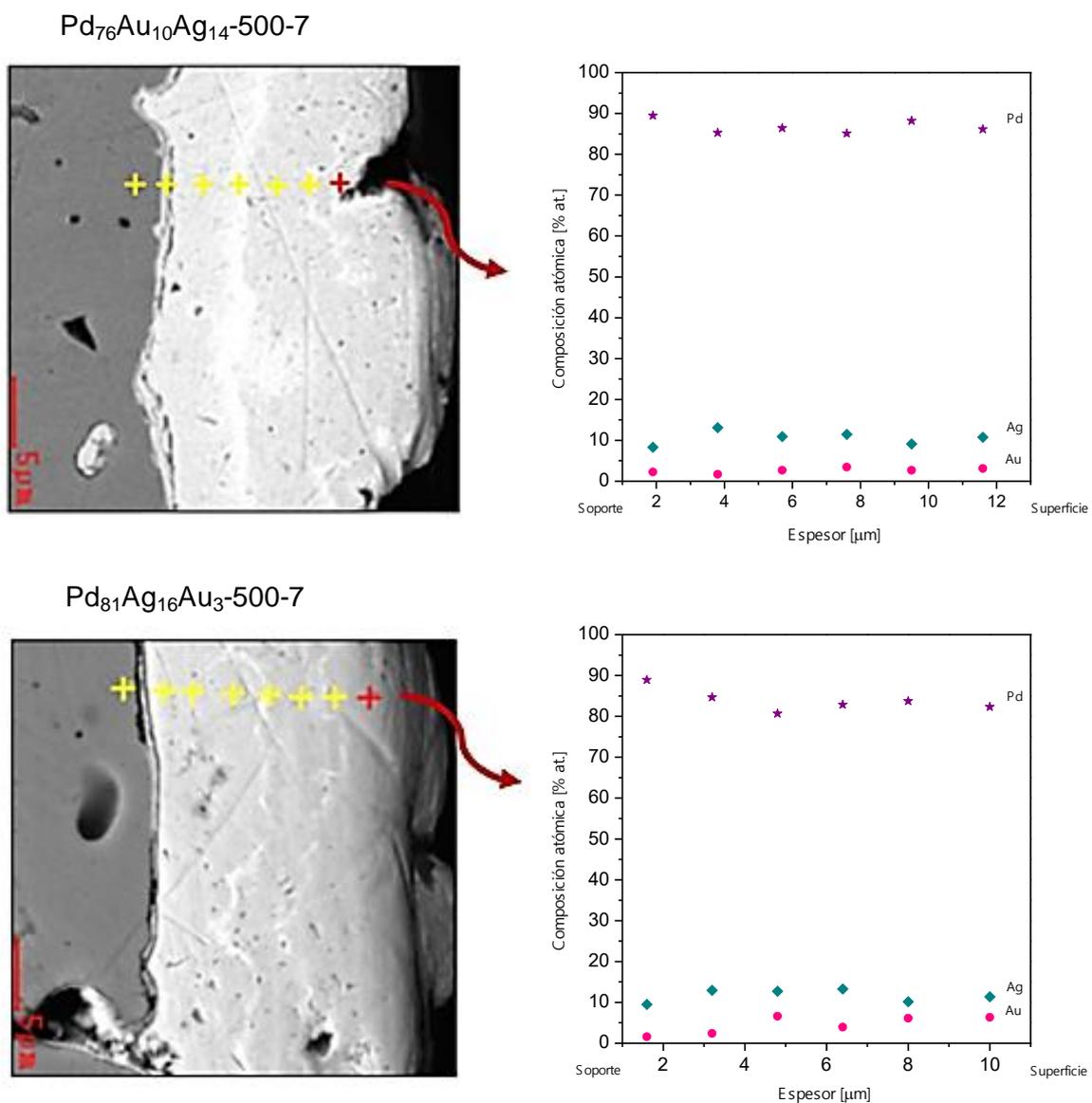


Figura 4.2. Análisis empleando SEM-EDS en la sección transversal de las muestras Pd₇₆Au₁₀Ag₁₄-500-7 (arriba) y Pd₈₁Ag₁₆Au₃-500-7 (abajo).

La composición atómica volumétrica de las muestras fue determinada empleando EDS y FRX. Con el objetivo de evaluar la composición de las aleaciones, se efectuaron 5 determinaciones en diferentes zonas de las membranas, obteniéndose como resultado una composición homogénea en todas las membranas. La composición volumétrica y el espesor de las membranas se encuentran resumidos en la Tabla 4.1. El espesor de las membranas sintetizadas fue determinado mediante las técnicas de FRX y SEM. En el caso de la primera, la misma proporciona un procedimiento sencillo y rápido, exhibiendo dos ventajas principales:

- La muestra no necesita de un tratamiento previo a la medición.
- Es una técnica no destructiva.

La intensidad de la línea del analito de interés es directamente proporcional a la concentración; para películas de composición constante la intensidad es proporcional al espesor. Este método requiere de patrones preparados en iguales condiciones a las de la muestra incógnita, cuya densidad sea comparable. En el caso de las membranas evaluadas en esta Tesis, la determinación del espesor se efectuó mediante la atenuación de la línea emergente de un elemento del sustrato (en este caso se consideró la línea Fe Ka), empleando la ley de Beer. Como método alternativo, se determinó el espesor de la aleación metálica a partir de las imágenes de perfil obtenidos por SEM. A diferencia de la técnica de FRX, SEM es un método destructivo ya que implica colocar las membranas en resina, cortarlas en forma transversal y, por último, pulirlas de acuerdo al procedimiento descrito en detalle en el Capítulo 2. Para determinar el espesor se realizan varias medidas a lo largo de la película y se reporta el promedio de los mismos. Se observa en la Tabla 4.1 que todas las muestras preparadas presentan un espesor de la aleación comprendido entre 10-15 μm , lo cual fue confirmado mediante SEM y FRX. Se empleó la membrana PdAu-M1 para la determinación del espesor empleando SEM y FRX, dando en ambos casos un valor similar (13 y 14 μm , respectivamente). Para el caso de las aleaciones ternarias también se obtuvieron espesores similares mediante ambas técnicas empleadas.

En la Figura 4.3 se presentan las vistas frontales obtenidas mediante SEM de las muestras Pd₉₁Au₃Ag₆-500-7 (a, b) y Pd₇₈Au₈Ag₁₄-500-7 (c, d). Ambas membranas exhiben una microestructura globular, semejante a la morfología observada en muestras preparadas mediante el método de deposición auto-catalítica. En la parte superior es posible observar la formación de estructuras de mayor tamaño, lo cual podría estar relacionado con el crecimiento de tipo dendrítico que presenta la plata depositada mediante deposición auto-catalítica, en concordancia con lo reportado por Bosko y colaboradores [27]. Se observa que el tamaño de estas estructuras es mayor para la muestra que presenta el contenido más alto de plata (Pd₇₈Au₈Ag₁₄-500-7).

Una variable muy importante dentro del análisis de las membranas es la determinación de su composición superficial, con el fin de evaluar posibles variaciones en la misma al emplear variantes en la secuencia de deposición metálica. Los datos de composición atómica reportados en la Tabla 4.1 fueron determinados luego del tratamiento térmico en atmósfera reductora de las membranas para lograr la formación de la aleación. La composición atómica superficial de plata de la aleación ternaria, determinada mediante XPS, se incrementa significativamente con respecto a la composición volumétrica (FRX y EDS, Tabla 4.1). Para la aleación $\text{Pd}_{69}\text{Ag}_{24}\text{Au}_7$ -600-5, la composición superficial de plata fue de 41,2%, mientras que la composición volumétrica fue de 24,1%. Por otro lado, para la muestra $\text{Pd}_{82}\text{Ag}_{15}\text{Au}_3$ -600-5, que presentó una composición volumétrica de plata de 15%, la composición superficial alcanzó un valor de 37,5%. Esto indicaría que cuanto mayor es la composición de plata volumétrica, mayor es la ocurrencia de la segregación superficial de plata.

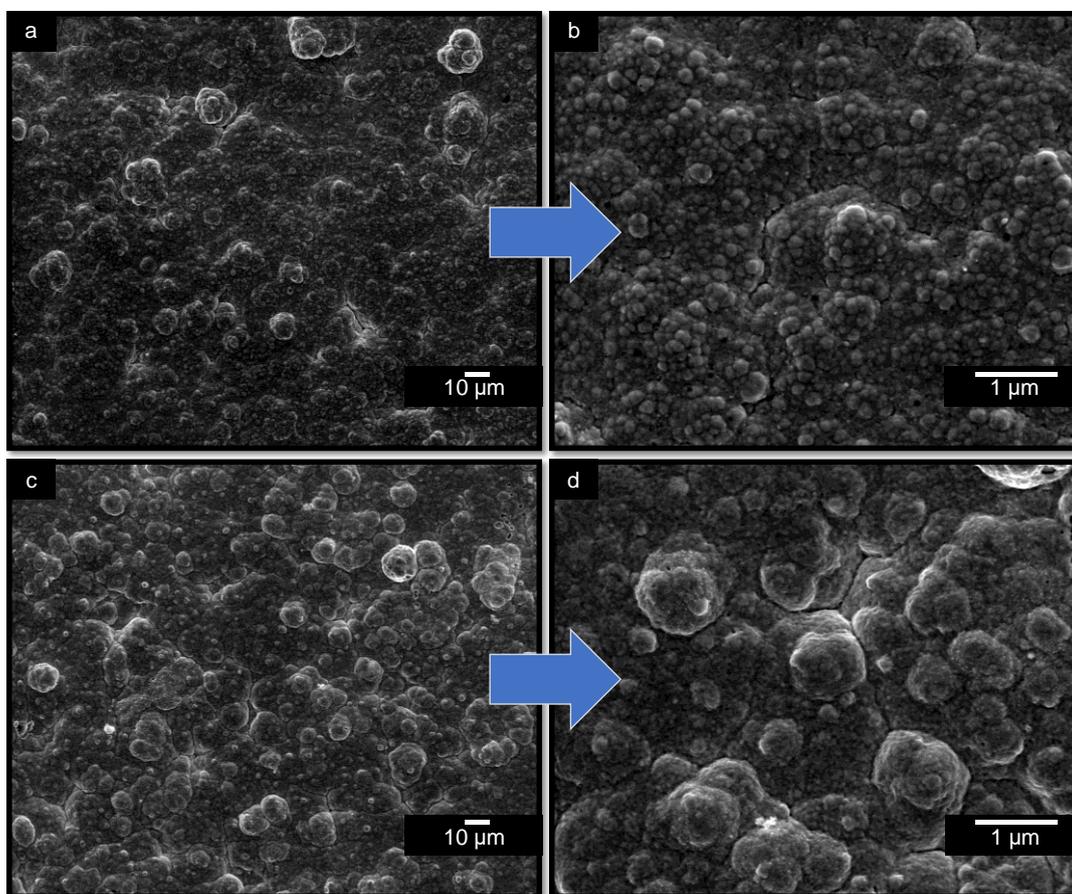


Figura 4.3. Morfología superficial de las membranas ternarias $\text{Pd}_{91}\text{Au}_3\text{Ag}_6$ -500-7 (a, b) y $\text{Pd}_{78}\text{Au}_8\text{Ag}_{14}$ -500-7 (c, d) luego de la formación de la aleación.

La cantidad de Ag presente en la superficie de las membranas depende de la estructura y composición volumétrica de la aleación, orientación superficial, temperatura, condiciones de preparación y ambiente químico [28]. Bosko y colaboradores [29] reportaron que las medidas de composición obtenidas para la aleación PdAg mostraron una segregación preferencial de Ag hacia la superficie luego de efectuarle tratamientos térmicos en H_2 a temperaturas entre 500 y

600 °C; este resultado es consistente con la menor energía libre superficial que presenta la Ag. Ramachandran y colaboradores [30] observaron el mismo efecto al realizar medidas de permeación antes y después de efectuar un tratamiento térmico sobre aleaciones Pd₇₇Ag₂₃ con diferente espesor a temperaturas entre 300 y 450 °C en corriente N₂/Ar. Mediante el empleo de XPS reportaron la existencia de segregación superficial de Ag a la superficie de la membrana para todas las temperaturas de tratamiento térmico evaluadas en atmósfera N₂/Ar. Por otro lado, Cornaglia y colaboradores [12] demostraron la segregación de Au y Ag hacia la superficie de la aleación para el caso de aleaciones ternarias PdAgAu; este trabajo menciona que la localización preferencial del Au en la superficie de las aleaciones podría proporcionar una mayor resistencia a la formación de especies sulfuradas volumétricas, al exponer estas aleaciones a corrientes conteniendo H₂S. A partir de los resultados obtenidos puede concluirse que, independientemente de la secuencia de deposición empleada durante la síntesis de la membrana ternaria (Pd-Ag-Au o su variante Pd-Au-Ag), la composición superficial de las muestras (con una composición volumétrica similar) es semejante (Tabla 4.1).

4.4. Propiedades de permeación en presencia de CO, CO₂, H₂S y vapor de H₂O

Es ampliamente conocido que el desempeño de las membranas compuestas en base a Pd está fuertemente vinculado tanto a las características de la membrana como a las condiciones de operación. La presencia de componentes diferentes al H₂ en la corriente de alimentación gaseosa influye en el proceso de permeación, disminuyendo el flujo de permeación de H₂ de manera apreciable [31]. La influencia de diferentes gases sobre el flujo de permeación de hidrógeno de las membranas binarias y ternarias de Pd fue analizada alimentando diferentes mezclas al permeador. La composición de las mezclas se encuentra detallada en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Composición de las mezclas gaseosas estudiadas.

Mezcla gaseosa	Composición de la alimentación
(i)	1,25% CO/23,75% He/75% H ₂
(ii)	1,25% CO/23,75% He/75% H ₂ /75 ppm H ₂ S
(iii)	13% CO ₂ /13% Ar/74% H ₂
(iv)	13% CO ₂ /13% Ar/74% H ₂ /74 ppm H ₂ S
(v)	27% N ₂ /73% H ₂
(vi)	4% CO/ 6.8 % Ar/11,2% H ₂ O/78% H ₂

Las experiencias fueron llevadas a cabo a dos temperaturas (350 y 400 °C), aplicando una diferencia de presión a través de la membrana de 50 kPa. En todos los casos evaluados, el lado del permeado se mantuvo a presión atmosférica. Previo al estudio del efecto de los contaminantes se llevaron a cabo experimentos de permeación empleando H₂ y N₂ puros con

el objetivo de estudiar el desempeño de las membranas en ausencia de otros gases. Para todas las membranas estudiadas, el flujo de H₂ presentó una dependencia lineal con $(P_{ret}^{0,5} - P_{perm}^{0,5})$ en el rango de presiones evaluado, lo cual está en concordancia con el mecanismo de solución-difusión propuesto para las membranas en base a Pd. A modo de comparación, en la Figura 4.4 se presenta la permeabilidad de H₂ a 400 °C para las membranas PdAu y PdAgAu preparadas durante esta Tesis y otras previamente reportadas. Es importante destacar que, independientemente de la secuencia de deposición empleada durante la deposición de las aleaciones ternarias de Pd, las permeabilidades de H₂ de estas membranas son superiores a la permeabilidad de la aleación PdAu; estos datos están en concordancia con los reportados con anterioridad [9, 10]. Estas aleaciones ternarias PdAgAu mostraron excelentes propiedades en presencia de H₂S, sin evidenciar formación volumétrica de especies sulfuradas, como fue determinado mediante DRX [10, 11].

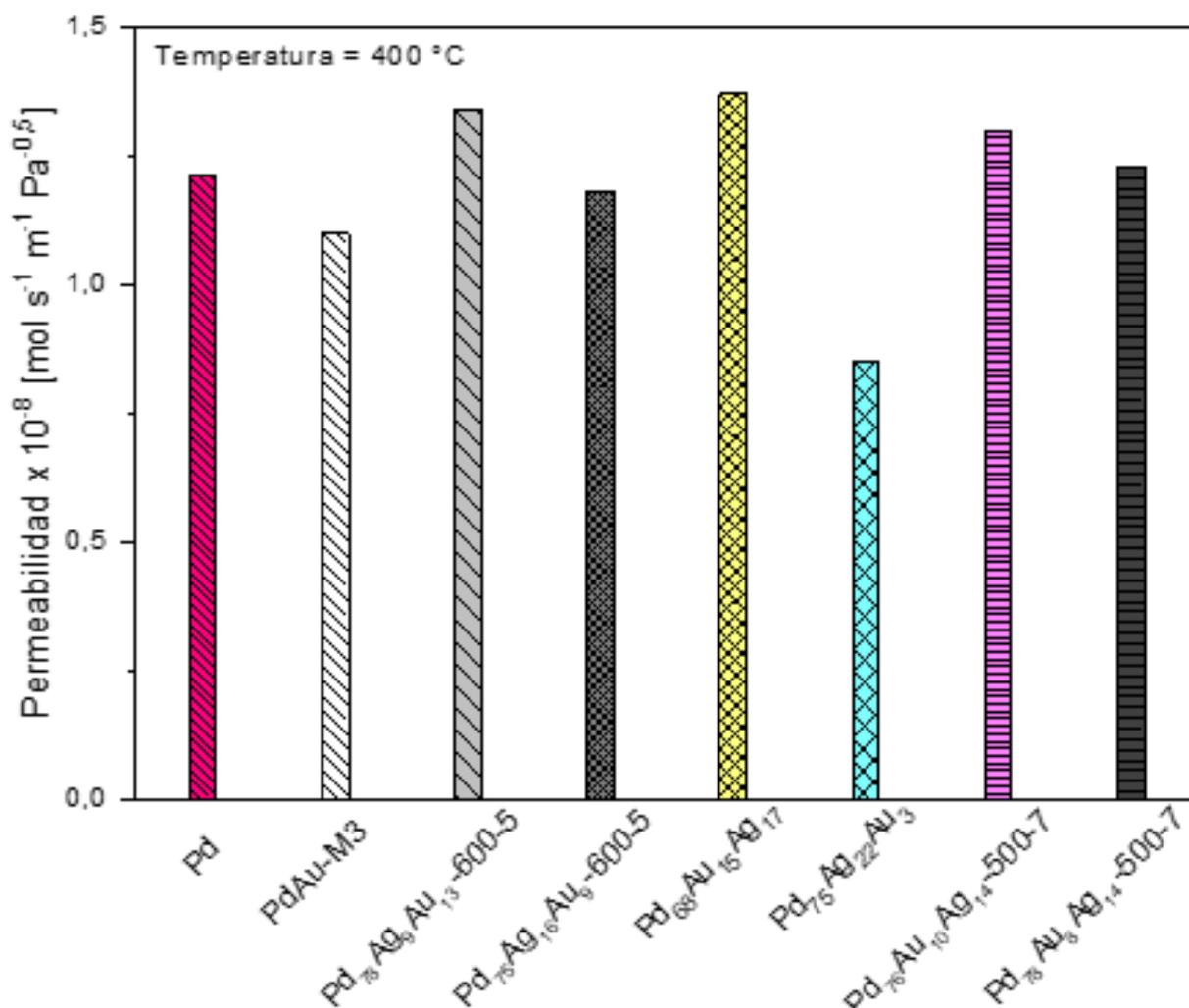


Figura 4.4. Comparación de la permeabilidad de H₂ de muestras preparadas en esta Tesis con otras previamente reportadas en la literatura. Los datos correspondientes a las membranas Pd₇₈Ag₉Au₁₃-600-5 y Pd₇₅Ag₁₆Au₉-600-5 fueron tomados de la referencia [9], mientras que los correspondientes a las membranas Pd₆₈Au₁₅Ag₁₇ y Pd₇₅Ag₂₂Au₃ fueron tomados de [10] y [11], respectivamente. Los datos fueron reportados a 400 °C.

4.4.1. Efecto de mezclas conteniendo CO

Es de amplio conocimiento que el CO, un gas que se encuentra presente en las corrientes de los reactores de reformado, presenta un efecto de tipo competitivo sobre los sitios de adsorción de H₂ en la superficie de las aleaciones de Pd, con la consecuente inhibición en la permeación de dicho gas a través de la membrana [32]. En el marco de esta Tesis se analizó el efecto del CO, con y sin la adición de H₂S, sobre las propiedades de permeación de H₂ de membranas en base a aleaciones PdAu y PdAgAu. En la Figura 4.5 a se muestra la evolución de la permeancia de H₂ en función del tiempo para el caso en el cual la muestra PdAu-M3 fue expuesta a una corriente de composición 1,25% CO/23,75% He/75% H₂ durante 6 h a 350 y 400 °C. A modo de referencia, se presenta la permeancia de H₂ en presencia de este gas puro a las dos temperaturas evaluadas. A continuación, se alimenta al reactor-permeador la mezcla con CO; una vez finalizadas las 6 h de exposición a esta corriente gaseosa, se alimentó H₂ puro al permeador con el objetivo de estudiar la recuperación de la permeancia de H₂ en iguales condiciones de temperatura y presión que las empleadas al alimentar la mezcla previa. Cuando la evaluación se efectuó a 400 °C, la membrana exhibió una permeancia inicial de H₂ de $1,8 \times 10^{-2} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-0,5}$. Luego de la exposición a la corriente que contenía CO, en las mismas condiciones de temperatura y ΔP , la membrana evidenció una rápida reducción cercana al 84% en la permeancia de H₂, alcanzando un estado estacionario en un valor de $0,3 \times 10^{-2} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-0,5}$, luego de transcurridas 2 h de exposición (Figura 4.5 a). Cuando esta misma experiencia se lleva a cabo a una temperatura de 350 °C, bajos iguales condiciones, se observa una mayor inhibición en la permeancia de H₂ (cercana al 89%). La membrana presentó una recuperación en la permeancia de H₂ cercana al 100% luego de 1 h de exposición a H₂ puro a las dos temperaturas analizadas. Los datos obtenidos en esta Tesis están en concordancia con los reportados previamente en la literatura, en donde se aprecia que el efecto inhibitorio es mayor cuanto mayor es la concentración de CO o cuanto menor es la temperatura para el caso de las membranas de Pd [18]. La reducción en la permeancia luego de la exposición al CO podría estar relacionada con la formación de especies fuertemente adsorbidas en lugar de una adsorción competitiva, como fue reportado por Mejdell y colaboradores [14] para membranas PdAg. Los autores reportaron además una abrupta caída de entre 39 y 84% en la permeación de H₂ a través de una membrana PdAg expuesta a una corriente 0,25% mol de CO a temperaturas comprendidas entre 275-350 °C [14].

En la Figura 4.5 b se presenta la evolución en la permeancia de H₂ para la membrana Pd₇₆Au₁₀Ag₁₄-500-7, luego de la exposición a una corriente de composición 1,25% CO/23,75% He/75% H₂. La evaluación se realizó durante 6 h a dos temperaturas: 350 y 400 °C. Cuando la evaluación se realiza a 350 °C, se observa que la permeancia de H₂ disminuye abruptamente hasta alcanzar un valor aproximadamente 36% menor del que tenía originalmente antes de alimentar la mezcla contaminante ($2,5 \times 10^{-2} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-0,5}$). Cuando se alimenta H₂ nuevamente al reactor, se alcanza una recuperación casi completa de la permeancia de H₂.

Contrario a lo que sucede con la membrana PdAu-M3 (Figura 4.5 a), la permeación de H₂ de la membrana Pd₇₆Au₁₀Ag₁₄ no experimentó un cambio significativo luego de la exposición a la mezcla que contenía CO a una temperatura de 400 °C (Figura 4.5 b). La permeación de H₂ antes de la exposición al CO fue de $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-0,5}$; inmediatamente cuando la corriente conteniendo CO es introducida al permeador, la permeancia se incrementa hasta $3,7 \times 10^{-2} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-0,5}$ y luego se estabiliza rápidamente en un valor de $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-0,5}$. Luego de 48 h de exposición a H₂ puro, la membrana fue alimentada con una mezcla de 1,25% CO/23,75% He/75% H₂/75 ppm H₂S a una temperatura de 350 °C. Se observa que la permeancia de H₂ cae un 46%, presentando una mayor inhibición debida a la presencia del H₂S en la corriente. Luego de 6 h de tratamiento, la alimentación se cambió a H₂ puro, manteniendo la misma temperatura. Una vez hecho esto, se observó una recuperación cercana al 64% del valor original de la permeancia luego de 2 h. Un resultado similar fue reportado por Peters y colaboradores [6], obteniendo una recuperación del 67% en la permeancia de H₂ dentro de las 2 primeras horas luego de remover el H₂S de la alimentación.

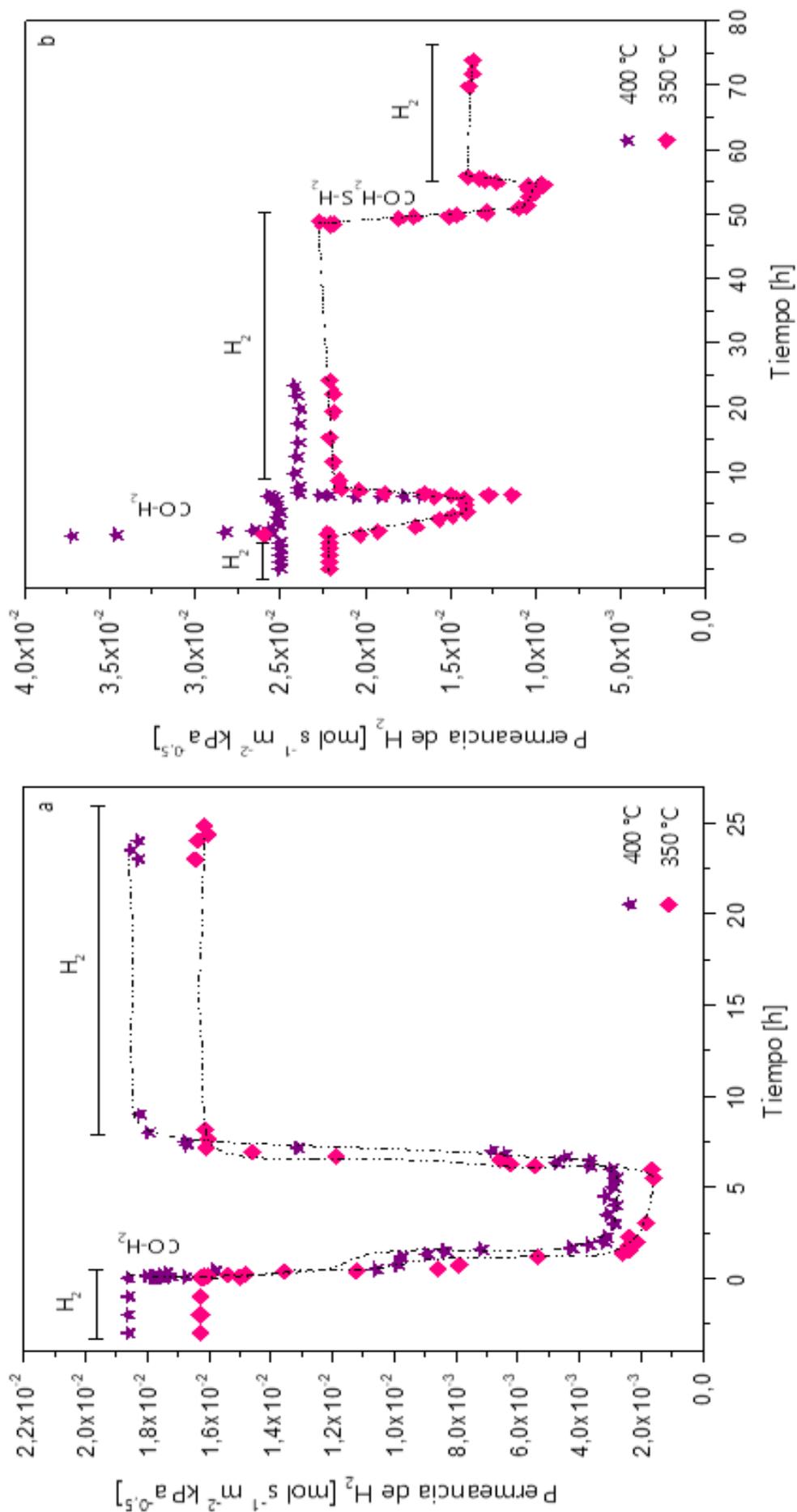


Figura 4.5. Evolución de la permeancia de H_2 en función del tiempo en presencia de una corriente contaminante 1,25% $CO/23,75\% He/75\% H_2$ para las muestras PdAu-M3 (a) y Pd₇₅Au₁₀Ag_{1.4}-500-7 (b).

4.4.2. Efecto de mezclas conteniendo CO₂

En la Figura 4.6 se presentan los datos de permeación obtenidos en función del tiempo de exposición a corrientes conteniendo CO₂ con y sin el agregado de H₂S para la membrana PdAu-M3. En primer lugar, se alimentó a la membrana una corriente conteniendo una mezcla 13% CO₂/13% Ar/74% H₂ a 400 °C. Se puede destacar que, bajo estas condiciones, la permeancia de H₂ no disminuyó. Luego de que el CO₂ fue removido de la corriente, se alimentó H₂ puro durante 24 h. A continuación, la temperatura se redujo hasta 350 °C y se llevó a cabo nuevamente el tratamiento en presencia de CO₂, en las mismas condiciones de composición de la alimentación y presión. A esta temperatura, la membrana presentó un comportamiento similar al observado para 400 °C.

Luego de evaluaciones empleando CO₂, se estudió el efecto de la mezcla CO₂/H₂S/H₂. En primer lugar, se alimentó una corriente con la mezcla 13% CO₂/13% Ar/74% H₂/74 ppm H₂S a la membrana PdAu-M3 a una temperatura de 350 °C durante un lapso de 6 h. Una vez finalizadas las 6 h de exposición, la permeancia de H₂ decayó hasta un valor cercano al 66% de la permeancia original a 350 °C. Posteriormente, se alimentó H₂ puro al permeador a la misma temperatura y se analizó la recuperación. Como se muestra en la Figura 4.6, se alcanzó un 72% de la permeancia original luego de aproximadamente 3 h de exposición a la atmosfera conteniendo H₂. El incremento de temperatura hasta 500 °C durante 12 h permitió alcanzar una recuperación cercana al 100% de la permeancia original a 350 °C. Esta membrana fue expuesta a un segundo ciclo de alimentación de contaminantes empleando una corriente conteniendo una mezcla 13% CO₂/13% Ar/74% H₂/74 ppm H₂S a 350 °C durante 24 h. Es importante destacar que la permeancia disminuyó hasta un valor cercano al 61% del que tenía originalmente, sin evidenciarse una recuperación completa en la permeancia cuando se alimenta hidrógeno puro.

Una variación en la velocidad de desorción del azufre adsorbido fue reportada por Chen y Ma [33]; estos autores reportaron que luego de un incremento instantáneo en la permeancia de H₂, se tiene una recuperación del flujo de H₂ lineal pero lenta, seguida por una velocidad más lenta, la cual se aproxima asintóticamente a un valor de estado estacionario. La razón posible para esta variación en la velocidad de desorción del azufre adsorbido es que el mismo se encuentra unido a la superficie de la aleación PdAu con diferentes energías de enlace. Se ha encontrado, mediante cálculos teóricos, que la energía de enlace del azufre con el paladio disminuye cuando el recubrimiento de azufre se incrementa, debido a un incremento en la fuerza repulsiva entre los átomos de azufre [34]. Cuando el recubrimiento de azufre disminuye durante la recuperación, la energía de enlace entre el azufre y el paladio se incrementa, lo que resulta en una menor desorción y, por ende, en una menor recuperación de la permeancia en el tiempo. Estos resultados se encuentran en concordancia con lo reportado en la Tesis de Braun [35], en donde se observaron dos comportamientos durante la etapa de alimentación de H₂ puro. Por un lado, las membranas en las que se ha reportado la formación de sulfuros a escala

volumétrica (Pd, Pd₉₀Ag₁₀) mostraron sólo una rápida (2 h) recuperación parcial del flujo de H₂ para luego alcanzar un valor constante; por otro lado, las membranas con una alta resistencia a la formación de sulfuros (Pd₉₁Au₉, Pd₇₈Ag₉Au₁₃, Pd₇₅Ag₁₆Au₉) mostraron una rápida recuperación parcial al inicio de la segunda etapa, seguida de un período de recuperación lenta que tardó más de 40 horas en alcanzar un flujo estable.

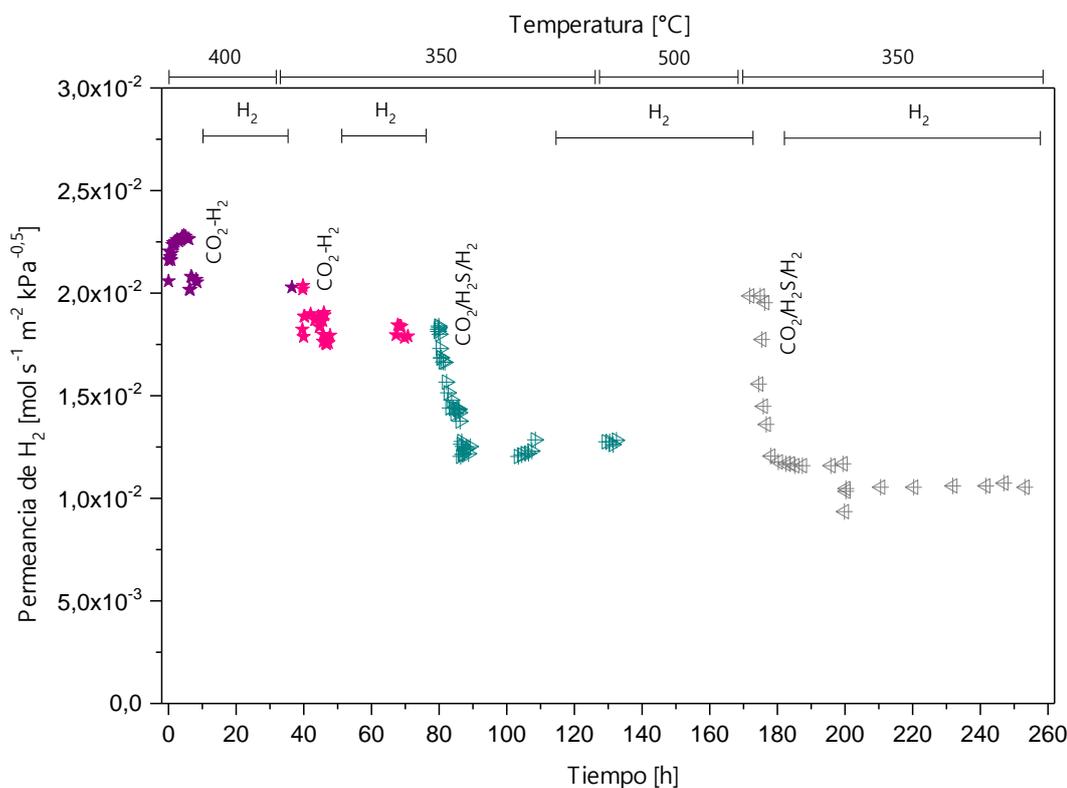


Figura 4.6. Evolución de la permeancia de H₂ para la membrana PdAu-M3 bajo corrientes de 13% CO₂/13% Ar/74% H₂ y 13% CO₂/13% Ar/74% H₂/74 ppm H₂S.

La Figura 4.7 muestra la evolución en la permeancia de H₂ en función del tiempo luego de la exposición a mezclas de CO₂/H₂ y CO₂/H₂S/H₂ a una temperatura de 350 °C para la muestra Pd₇₈Au₈Ag₁₄-500-7. Cuando se alimenta CO₂ al permeador se observa una caída abrupta en la permeancia de H₂, alcanzando esta última un valor cercano al 17% de su valor original. Luego de un tiempo de exposición de 3 h, la permeancia se incrementó ligeramente, a un valor aproximado del 30% del que tenía originalmente, permaneciendo en este valor hasta que finalizó la alimentación de CO₂. Cuando este contaminante fue removido de la corriente, la permeancia se incrementó rápidamente hasta un valor un 8% superior al que tenía originalmente a la misma temperatura. Luego de este fenómeno, durante las primeras horas de recuperación en flujo de H₂ puro, la permeancia decayó a un valor cercano al 99% del valor original. Gielens y colaboradores [23] observaron este comportamiento luego de remover una corriente conteniendo CO₂ a una membrana de Pd en un rango de temperatura 350-450 °C. Este grupo

reportó un aumento en el flujo de hidrógeno hasta un valor máximo al remover el CO₂ de la corriente de alimentación, seguido de una disminución, sugiriendo la posible eliminación de carbono formado durante el tratamiento en CO₂.

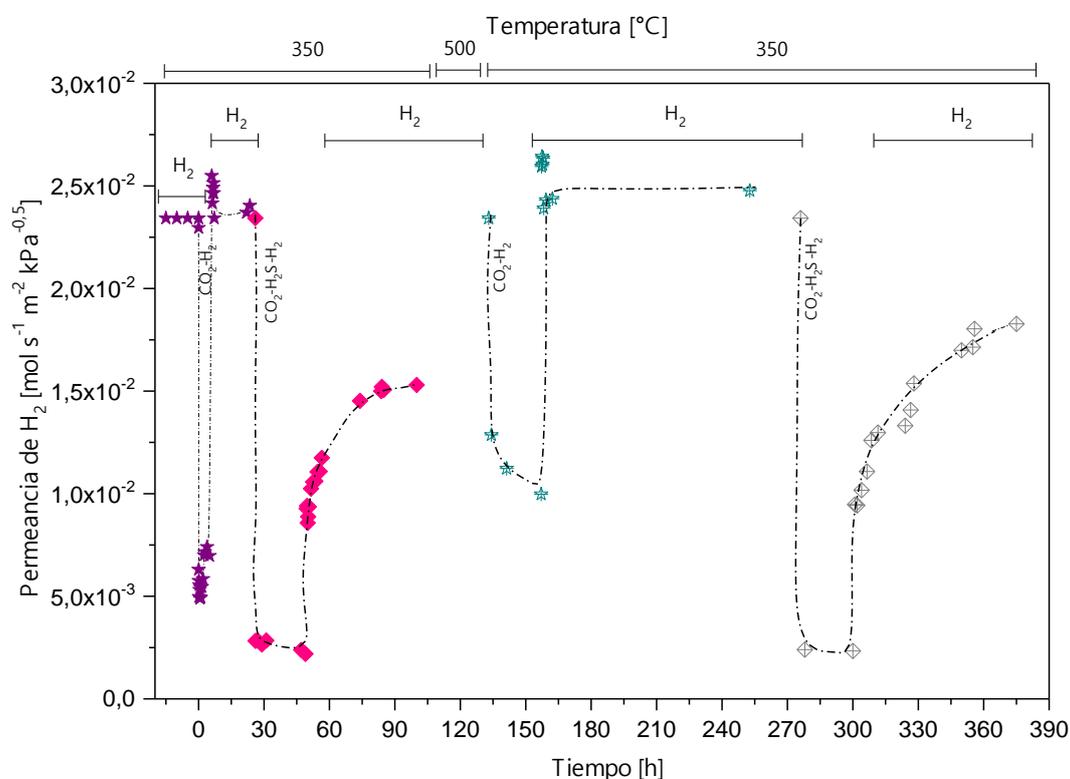


Figura 4.7. Evolución de la permeancia de H₂ en función del tiempo de exposición para la membrana Pd₇₈Au₈Ag₁₄-500-7 a una corriente de 13% CO₂/13% Ar/74% H₂ y a una de 13% CO₂/13% Ar/74% H₂/74 ppm H₂S.

En un segundo ciclo de evaluación de las propiedades de permeación de la membrana (similar al recién mencionado, pero incorporando H₂S), se evaluó el efecto de una mezcla de 13% CO₂/13% Ar/74% H₂/74 ppm H₂S a 350 °C. En este caso, la permeancia cayó abruptamente a un valor cercano al 8% del que tenía previo a la alimentación del contaminante y permaneció en esta condición durante las 24 h de exposición. Cuando la mezcla contaminante fue barrida con H₂ puro, la permeancia se incrementó en dos etapas: i) en primer lugar rápidamente hasta un 40% del valor original y ii) en una etapa más lenta hasta un 66% de dicho valor luego de 24 h y permaneció constante en ese valor (Figura 4.7). Este efecto tan marcado en la inhibición luego de la exposición a CO₂ y H₂S para la aleación ternaria PdAuAg, en comparación con la aleación binaria PdAu, podría estar relacionado con una elevada segregación de plata hacia la superficie. Este aumento en la concentración de plata superficial podría disminuir los sitios de disociación de H₂ molecular en la superficie de la aleación o bien cambiar la reactividad de la superficie para la disociación del H₂ y, consecuentemente afectar la permeación de hidrógeno. Luego de realizar el tratamiento en presencia de la corriente 13% CO₂/13% Ar/74% H₂/74 ppm H₂S

y analizar la posterior recuperación en H₂ puro, la membrana fue calentada hasta una temperatura de 500 °C durante 12 h. Si se analiza la Figura 4.7 se aprecia una recuperación completa del flujo de hidrógeno luego de este tratamiento. Estos resultados están en concordancia con lo reportado previamente en el grupo [9], donde se menciona que la adición de Au a las membranas binarias PdAg (de elevada permeabilidad) da lugar a membranas ternarias PdAgAu, las cuales exhiben una mayor resistencia frente a la exposición a corrientes gaseosas conteniendo H₂S; esto se debe a la capacidad del Au de prevenir la formación de especies sulfuradas corrosivas. Posteriormente, la muestra fue sometida a un segundo ciclo de tratamiento presentando un comportamiento muy similar al del primero (Figura 4.7).

Siguiendo el esquema de análisis del efecto del CO₂ y de la mezcla CO₂+H₂S recién mencionado para la membrana Pd₇₈Au₈Ag₁₄-500-7, esta evaluación también fue efectuada sobre la membrana ternaria Pd₇₆Ag₁₅Au₉-500-7 (Figura 4.8). Cabe destacar que, si bien esta membrana fue obtenida con una secuencia de deposición metálica diferente, presenta una permeancia de H₂ similar ($2,5 \times 10^{-2} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-0,5}$ a 350 °C) a la de la membrana Pd₇₈Au₈Ag₁₄-500-7 ($2,3 \times 10^{-2} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-0,5}$). Cuando la membrana Pd₇₆Ag₁₅Au₉-500-7 fue expuesta a una mezcla 13% CO₂/13% Ar/74% H₂ a 350 °C, tuvo lugar una caída marcada en la permeancia hasta alcanzar un valor de $0,9 \times 10^{-2} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-0,5}$ (cercano al 36% del valor inicial, previo a la alimentación del contaminante). Cuando se alimentó H₂ puro a la membrana, esta presentó una recuperación de H₂ del 100% en las mismas condiciones de presión y temperatura. Cuando la membrana fue expuesta a una corriente 13% CO₂/13% Ar/74% H₂/74 ppm H₂S, la permeancia de H₂ decayó a un valor cercano a $0,5 \times 10^{-2} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-0,5}$. Se obtuvo una recuperación de H₂ de alrededor del 76% luego de 20 h de exposición a H₂ a la misma temperatura. Las medidas de permeación de N₂ fueron llevadas a cabo luego de los diferentes tratamientos efectuados sobre todas las membranas. La velocidad del flujo de N₂ estuvo por debajo del límite de detección del caudalímetro de burbuja, lo cual implica una selectividad ideal H₂/N₂ superior a 10000, tal y como fue reportado previamente [36]. Este resultado sugiere que las membranas son estables en presencia de corrientes que contienen CO, CO₂ y H₂S, seguidas de una recuperación en H₂ puro, bajo las condiciones de concentración y tiempos de exposición evaluados. Al comparar las dos membranas ternarias con diferente secuencia de deposición entre sí (Figuras 4.7 y 4.8), se observa que al ser expuestas a las mismas corrientes gaseosas (en iguales condiciones de evaluación), presentan un comportamiento muy similar.

Se ha reportado en la literatura que el efecto inhibitorio del CO y del CO₂ podría estar asociado a dos efectos: i) por un lado a la adsorción competitiva (fenómeno marcado a baja temperatura) y ii) por otro lado a la deposición de carbón en la superficie de las aleaciones en base a Pd, fenómeno más importante a temperatura superior [32]. A lo largo del tiempo se ha mencionado en diferentes trabajos la formación de especies carbonosas empleando DRX en membranas en base a Pd luego de la exposición a mezclas H₂/CO₂ [37].

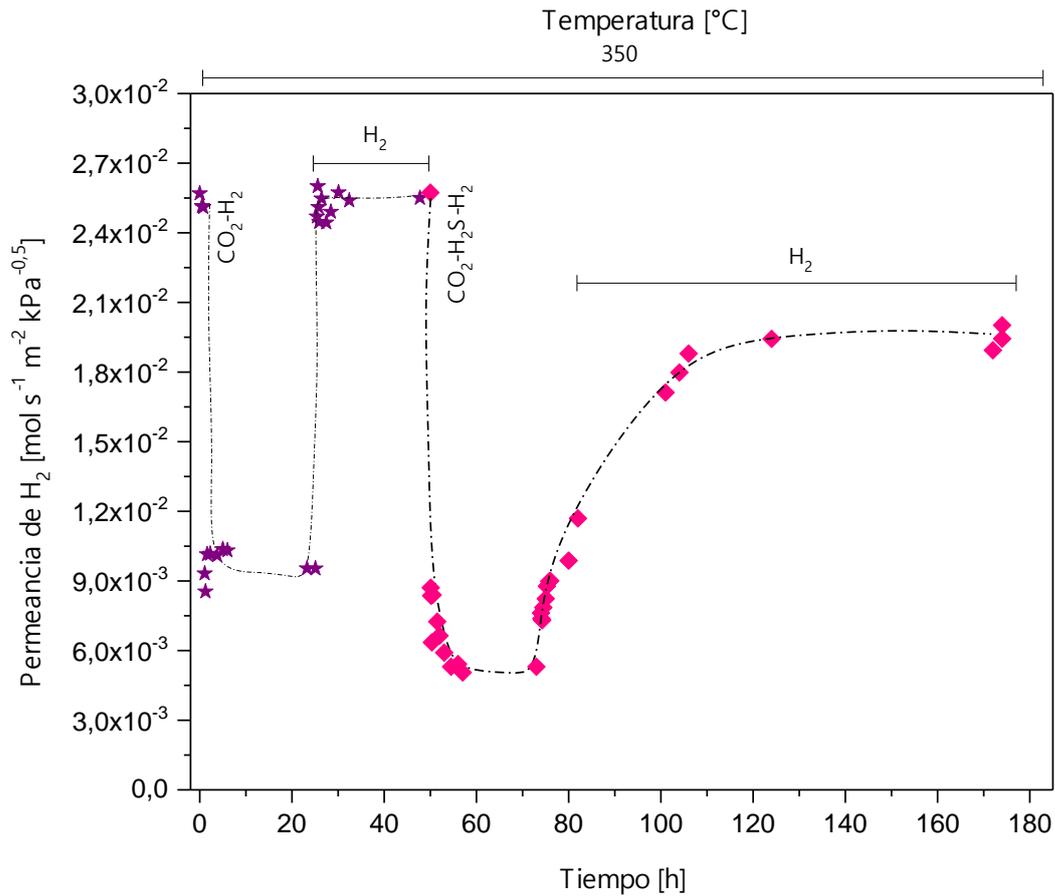


Figura 4.8. Evolución de la permeancia de H₂ en función el tiempo para la membrana ternaria Pd₇₆Ag₁₅Au₉-500-7 expuesta a una corriente de 13% CO₂/13% Ar/74% H₂ y a una de 13% CO₂/13% Ar/74% H₂/74 ppm H₂S a 350 °C.

En la bibliografía se encuentran referencias acerca de la inhibición en el flujo de H₂ a través de una membrana PdAg en presencia de CO₂ a temperaturas entre 275 y 450 °C [17]. En este trabajo se reportó que el CO y el vapor tienen efectos significativos en la permeancia de H₂ para el caso de membranas delgadas debido a su adsorción competitiva en la superficie metálica a temperaturas menores a 350 °C, mientras que el CO₂ exhibe un ligero efecto inhibitorio a estas temperaturas. El efecto inhibitorio se incrementa con la cantidad de CO, CO₂ o vapor de agua en la mezcla alimentada a la membrana y disminuye con la temperatura. A temperaturas superiores a 400 °C, se observan ligeros efectos para el caso del CO y del vapor de agua. Los autores de este trabajo también mencionan que la influencia del efecto de adsorción competitiva sobre la permeación de hidrógeno en presencia de CO para membranas delgadas (con un espesor de aproximadamente 10 μm) es superior al observado para membranas más gruesas, bajo las mismas condiciones de operación. El carbón y los compuestos carbonosos presentes en la superficie de la membrana pueden ser parcialmente oxidados a CO₂, lo cual incrementaría la actividad del Pd para la disociación del hidrógeno molecular y la asociación de los átomos de hidrógeno. Para la membrana PdAg, la adición de CO₂ podría suprimir o incrementar la preferencia de la plata por la superficie, lo cual podría conducir a un cambio en

el número de sitios libres de Pd para la disociación de hidrógeno [17]. Gielens y colaboradores [23] reportaron que la hidrogenación continua de CO₂ o CO para formar carbón (donde el CO proviene de la reacción RWGS), ocasiona que la concentración de carbón en la membrana se incremente con el tiempo. Al alcanzar una cierta concentración de carbón, las reacciones superficiales implicadas en el transporte de H₂ se ven bloqueadas y el flujo de H₂ cae abruptamente.

Lewis y colaboradores [10] evaluaron la alimentación de 20 ppm de H₂S en H₂ a temperaturas en el rango 400-500 °C sobre una membrana ternaria Pd₆₇Au₂₀Ag₁₃. Los autores reportaron que la permeancia de H₂ cayó abruptamente inmediatamente después de la exposición a H₂S, alcanzando un estado estacionario. A medida que disminuyeron la temperatura de evaluación, observaron una caída en la permeancia de H₂ más pronunciada; este valor se redujo 52%, 60% y 75% a 500 °C, 450 °C y 400 °C, respectivamente, al realizar la comparación con los valores en presencia de H₂ puro. La quemisorción disociativa del H₂S sobre una superficie metálica es exotérmica [38], lo cual justifica el hecho de que al aumentar la temperatura se obtiene una menor quemisorción de dicho gas. El estado estacionario mencionado, luego de la exposición a 20 ppm de H₂S, se observó a todas las temperaturas evaluadas. Esto indicaría que el azufre se adsorbe en la superficie de la membrana bloqueando los sitios de disociación del H₂, pero que no se forman sulfuros metálicos volumétricos. Por otro lado, si existiera formación de sulfuros volumétricos, esta situación generaría una continua disminución en la permeancia de H₂ [39]. Esta observación coincide con lo reportado en esta Tesis. Adicionalmente, la recuperación de permeancia de H₂ reportada por este grupo (aproximadamente 70%), es muy similar a la respectiva obtenida por Braun y colaboradores [9].

En el caso de este trabajo de Tesis, se obtuvo una recuperación de H₂ de alrededor de 72-80% para la aleación ternaria, la cual resultó muy promisoría en relación con la menor temperatura de tratamiento evaluada (350 °C) y con la mayor concentración de H₂S empleada (74 ppm). Lewis y colaboradores [10] también reportaron que la membrana mantuvo una elevada permeancia, en comparación con la membrana binaria Pd₇₇Au₂₃, bajo las mismas condiciones, a las dos temperaturas evaluadas. Cabe mencionar que, de forma similar a lo observado en esta Tesis, la membrana de aleación ternaria mostró una mayor inhibición que la de aleación binaria [10]. Por otro lado, las membranas PdAgAu con una composición similar mostraron una elevada resistencia al H₂S, incluso luego de la exposición a 1000 ppm H₂S/H₂ durante 30 h, sin evidenciar la formación de especies sulfuradas [12]. Posterior a la exposición a 100 ppm H₂S/H₂ a 400 °C y 50 kPa, una membrana de composición Pd₇₅Ag₁₆Au₉, exhibió una reducción de flujo de hasta 27% y una recuperación de H₂ cercana al 80% luego de 30 h [9].

4.4.3. Efecto de mezclas conteniendo CO y vapor de H₂O

Con el objetivo de analizar la influencia de mezclas conteniendo CO y vapor de H₂O (similares a las empleadas en la reacción WGS) sobre la permeación de hidrógeno de las

membranas en base a Pd, se efectuaron medidas a 350 y 400 °C y un $\Delta P = 50$ kPa, alimentando la mezcla 4% CO/6,8 % Ar/11,2% H₂O/78% H₂. Los resultados de estas evaluaciones se presentan en la Figura 4.9. En el caso de la membrana binaria PdAu-M5 (Figura 4.9 a) se observa que la permeancia de hidrógeno a 400 °C disminuye de $2,37 \times 10^{-2} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-0.5}$ hasta un valor de aproximadamente $1,36 \times 10^{-2} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-0.5}$ (una reducción cercana al 43%). Este valor se mantuvo constante durante las 6 h de exposición a la corriente gaseosa de composición 4% CO/6,8% Ar/11,2% H₂O/78% H₂. Una vez transcurrido el tiempo de exposición a la corriente gaseosa de CO/vapor de agua se permitió circular H₂ puro en iguales condiciones de presión y temperatura, observándose una recuperación completa de la permeancia de hidrógeno dentro de la primera hora y media. Cuando la evaluación fue realizada a una temperatura de 350 °C (alimentando la misma mezcla CO/vapor), se observó que la permeancia de hidrógeno disminuyó en un porcentaje cercano al 63%, hasta alcanzar un valor aproximado de $8,09 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-0.5}$. Nuevamente, como en el caso de la evaluación a 400 °C, este valor se mantuvo constante durante las 6 h de evaluación en corriente de CO/vapor. Al finalizar este tiempo, se alimentó H₂ puro en iguales condiciones de presión y temperatura, alcanzándose una recuperación completa de la permeancia dentro de la primera hora.

En la Figura 4.9 b se observa la permeancia de H₂ en presencia de la corriente conteniendo 4% CO/6,8% Ar/11,2% H₂O/78% H₂ a 350 y 400 °C, empleando un $\Delta P = 50$ kPa para la membrana Pd₇₇Au₁₃Ag₁₀-500-7. La permeancia sufre una disminución de $3,41 \times 10^{-2} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-0.5}$ hasta un valor de $2,3 \times 10^{-2} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-0.5}$ (reducción de aproximadamente 33%). Este valor se mantuvo constante durante las 6 h de exposición a la mezcla gaseosa 4% CO/6,8% Ar/11,2% H₂O/78% H₂. Una vez transcurrido el tiempo de exposición a la corriente de CO/vapor de agua se permitió circular H₂ puro en iguales condiciones de presión y temperatura, observándose una recuperación completa de la permeancia de hidrógeno. Cuando la evaluación fue realizada a una temperatura de 350 °C (alimentando la misma mezcla CO/vapor), se observó que la permeancia de hidrógeno disminuyó en un porcentaje cercano al 57%, hasta alcanzar un valor de $1,29 \times 10^{-2} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-0.5}$. Nuevamente, como en el caso de la evaluación a 400 °C, este valor se mantuvo constante durante las 6 h de evaluación en corriente de CO/vapor. Al finalizar este tiempo, se alimentó H₂ puro en iguales condiciones de presión y temperatura, alcanzándose una recuperación completa de la permeancia dentro de la primera hora.

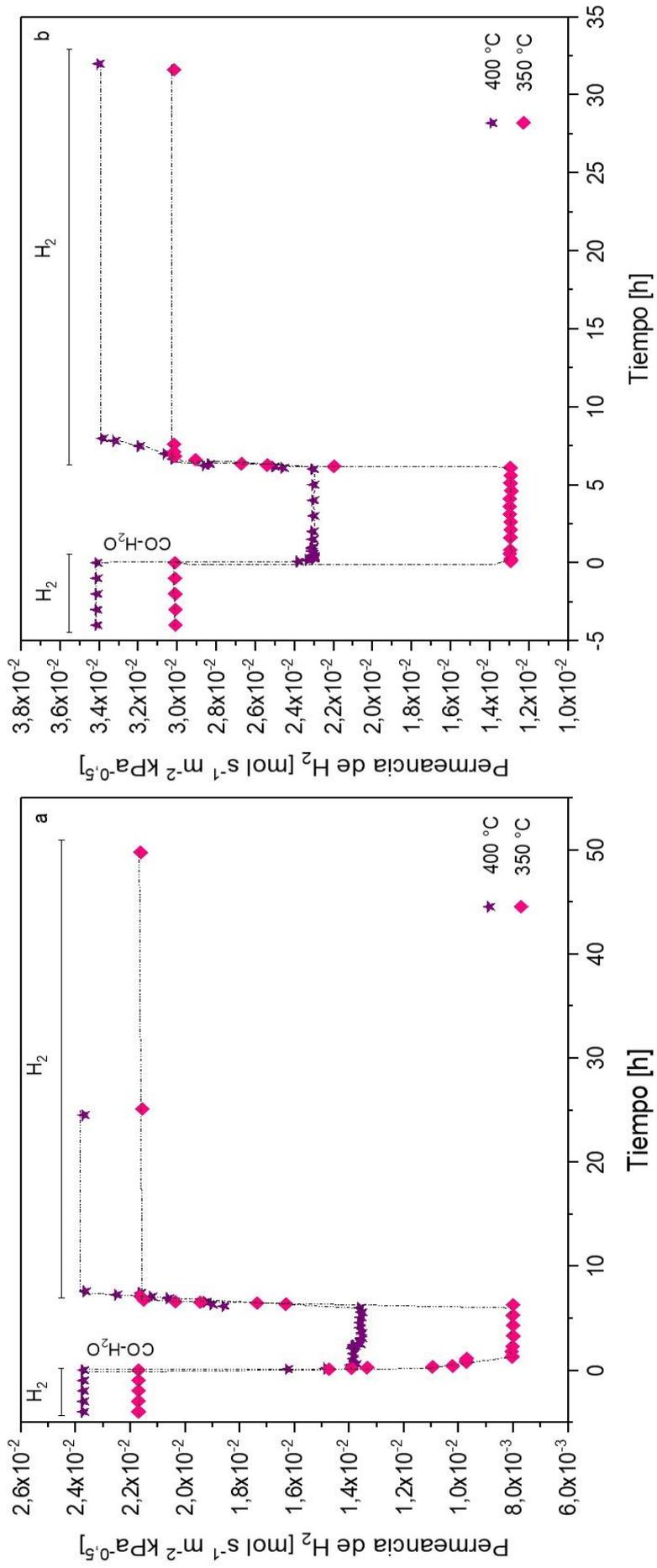


Figura 4.9. Evolución de la permeancia de H₂ en función del tiempo en presencia de una corriente de 4% CO/6.8 % Ar/1.2% H₂O/78% H₂ para las muestras PdAu-M5 (a) y Pd₇₇Au₁₃Ag₁₀-500-7 (b).

Unemoto y colaboradores [16] analizaron la influencia que ejercen diferentes sustancias tales como CO₂, CH₄, CO y vapor de agua sobre la permeancia de hidrógeno de una lámina comercial Pd₇₇Ag₂₃ con un área efectiva de 6,5 cm² y 20 μm de espesor. Este grupo reportó que, en el rango de temperatura evaluado (400-500 °C), el flujo de hidrógeno no se ve reducido por la co-existencia de H₂O hasta un 9,5% (a 500 y 400 °C), con CO₂ y CO. De manera similar, la co-existencia de hasta un 63% de H₂O, 5% de CO con 30% de H₂O y 20% de CH₄ con 15% de H₂O a 500 °C no afecta la permeabilidad de H₂ bajo una presión de 0,29 MPa. Por otro lado, Li y colaboradores [22] efectuaron medidas de permeación de hidrógeno a través de una membrana de Pd sintetizada sobre un soporte de acero inoxidable en presencia de CO, vapor y sus mezclas a una temperatura de 380 °C. Este grupo reportó que la permeación de hidrógeno es menor al aumentar la relación vapor/CO en la alimentación. Observaron reducciones significativas en la permeabilidad de H₂, siendo dependiente la reducción de la cantidad de CO o vapor añadido; a bajas concentraciones (elevado flujo de alimentación), las diferencias en el comportamiento de CO y vapor son notables ya que la adición de CO en estas condiciones tiene un efecto despreciable en la permeabilidad de H₂, mientras que la adición de vapor tiene un efecto mucho más pronunciado.

Peters y colaboradores [6] reportaron la evaluación del desempeño de una membrana Pd₈₅Au₁₅ frente a una mezcla WGS a 450 °C. Al alimentar la mezcla a la membrana observaron una reducción en la permeancia de H₂ con respecto a la obtenida al circular la mezcla H₂:N₂ (considerando al N₂ como inerte). Esta reducción se puede explicar teniendo en cuenta los efectos de adsorción de los componentes presentes en la mezcla WGS (tales como CO, CO₂ y vapor). Más probablemente, el efecto más marcado se debe a la adsorción del CO, debido a su carácter de adsorción fuertemente competitivo. Al analizar los efectos de adsorción provocados por la mezcla WGS sobre el flujo de H₂ en una membrana PdAu, se observa que son menos pronunciados que los respectivos en una membrana PdAg. Para este último caso, los efectos superficiales provocados por los gases WGS son responsables de la mayor parte de la caída total del flujo de permeación [15]. La razón de esto es que las aleaciones PdAu son menos sensibles al envenenamiento por CO, en comparación con las aleaciones PdAg.

Se sabe, a partir de la literatura, que el efecto de la polarización por gradiente de concentración sobre la permeación de hidrógeno a través de las membranas en base a Pd podría estar presente en las evaluaciones [40]. Se encuentra generalmente aceptado que, durante períodos breves de exposición, el N₂ no es adsorbido en la superficie de las aleaciones de Pd [17]. Con el objetivo de analizar el efecto de la dilución o la polarización por gradiente de concentración sobre la permeación de H₂, se alimentó a la membrana Pd₇₆Ag₁₅Au₉-500-7 una mezcla de N₂(27%)/H₂ (40 mL min⁻¹ de caudal de H₂ alimentado y 15 mL min⁻¹ de caudal de N₂ alimentado) al permeador a una temperatura de 350 °C. En la Figura 4.10 se observa que el flujo de permeación de H₂ exhibe una dependencia lineal con $(P_{\text{ret}}^{0,5} - P_{\text{perm}}^{0,5})$ tanto para H₂ puro como para la mezcla N₂:H₂, sin presentar desviación de la ley de Sievert en el rango de presiones

estudiado. La Figura 4.10 muestra que, comparando los datos a la misma presión parcial de H₂, los flujos de permeación son los mismos en ambos experimentos. La adición de nitrógeno a la corriente disminuye la presión parcial de hidrógeno y, consecuentemente, la fuerza impulsora de la permeación. Se debe destacar que no se detectó permeación de N₂ para la membrana Pd₇₆Ag₁₅Au₉-500-7 luego de que se llevaron a cabo las experiencias en presencia de contaminantes. Abate y colaboradores [41] reportaron una disminución en la permeación de hidrógeno en mezclas H₂:N₂, mayor que la esperada de un efecto de dilución. Los autores encontraron una reducción en el coeficiente de separación de 400 a <200 a 350 y 450 °C, respectivamente, mostrando que la membrana evaluada no era estable a esa temperatura. Cabe destacar que la concentración de H₂ en las diferentes mezclas reportadas en la Tabla 4.2 es cercana al 75%, proporcionando la misma fuerza impulsora a la permeación. Los datos presentados en la Figura 4.10 sugieren que no ocurre el fenómeno de transferencia de masa externa a partir de la fase gas en las experiencias de permeación realizadas. El factor de recuperación de H₂ de las membranas fue de alrededor del 5-6%, considerando tanto los caudales de alimentación como las temperaturas estudiadas.

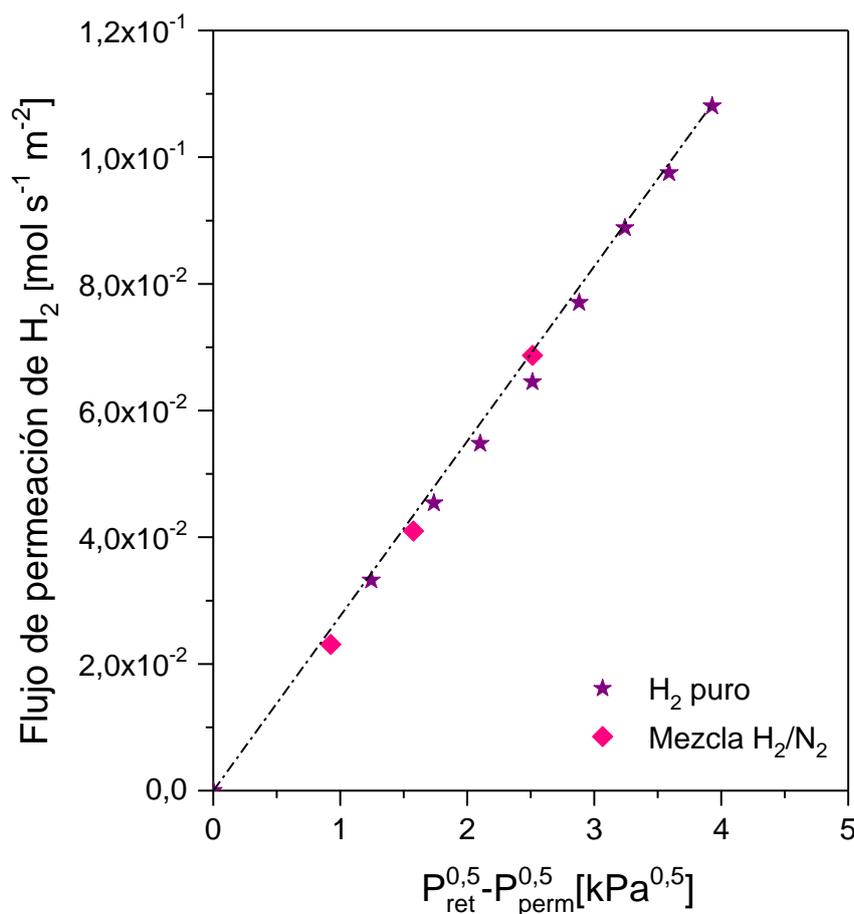


Figura 4.10. Flujo de permeación de H₂ en función de $(P_{ret}^{0,5} - P_{perm}^{0,5})$ a través de la membrana ternaria Pd₇₆Ag₁₅Au₉-500-7 para H₂ puro y para una mezcla de N₂(27%)/H₂ a 350 °C.

4.5. Propiedades superficiales de las aleaciones binarias y ternarias luego de la exposición a CO, CO₂, vapor de agua y sus mezclas

4.5.1. Composición superficial determinada mediante XPS

La determinación de la composición superficial es importante para la comprensión del comportamiento de aleaciones en un amplio rango de aplicaciones tales como catálisis y corrosión. Esto se debe a que puede ocurrir que, bajo determinadas condiciones, las composiciones superficial y volumétrica difieran, alterando de esta manera las propiedades de las aleaciones. La exposición de una aleación determinada a diferentes atmósferas y temperaturas puede ocasionar la segregación superficial preferencial de algún componente de la misma. Debido a esto, es necesaria una descripción cuantitativa de este fenómeno con el objetivo de efectuar los cambios apropiados en la composición volumétrica de la aleación para incrementar o inhibir el comportamiento de segregación específico. Con el objetivo de estudiar el efecto del CO y del CO₂ sobre las propiedades superficiales de las aleaciones PdAu y PdAgAu, las muestras PdAu-M2 y Pd₈₂Ag₁₅Au₃-600-5 fueron expuestas a diferentes tratamientos en la cámara de pretratamiento del espectrómetro. Para esto, las muestras fueron cortadas en pequeñas piezas y cada una fue expuesta a diferentes atmósferas: reducción en corriente de H₂(5%)/Ar, CO(5%)/He y CO₂(20%)/Ar. Todos los tratamientos fueron efectuados a presión atmosférica y a 350 °C. Adicionalmente, la composición atómica superficial de la membrana ternaria Pd₇₈Au₆Ag₁₆-500-7 fue evaluada luego de tres tratamientos *ex-situ*: i) tratamiento térmico, ii) CO(5%)/He a 350 °C durante 4 h y iii) en presencia de una corriente gaseosa de composición 1,25% CO/23,75% He/75% H₂ a 350 °C durante 4 h. Por otro lado, en el caso de las membranas PdAu-M4 y Pd₇₀Au₄Ag₂₇-500-7, se evaluó la composición superficial luego de exponerlas a una corriente 4% CO/6,8% Ar/11,2% H₂O/78% H₂.

En la Figura 4.11 se presentan los espectros correspondientes a las regiones Pd 3d (Figura 4.11 a), Au 4f (Figura 4.11 b) y Ag 3d (Figura 4.11 c). En ninguno de los espectros adquiridos se detectaron señales correspondientes a elementos asociados al acero inoxidable del soporte (Ni, Cr y Fe), como así tampoco las señales características de la Zr (provenientes de la modificación del soporte con ZrO₂). Por otro lado, se apreciaron las señales características de oxígeno y carbón, las que se corresponden a contaminación. En el caso de la región Pd 3d (Figura 4.11 a), se observó el doblete característico del Pd 3d correspondiente a Pd 3d_{3/2} y Pd 3d_{5/2}, ubicados a una energía de enlace (EE) de 340,9 y 335,6 eV, respectivamente. Estas señales presentan un ancho a la altura media (FWHM) de 1,6 y 1,5 eV, respectivamente, a la vez que se encuentran separadas por un $\Delta E = 5,3$ eV. Por otro lado, para la región Au 4f (Figura 4.11 b), se detectó el doblete característico correspondiente a Au 4f_{5/2} y Au 4f_{7/2}, ubicadas a una energía de enlace de 88,0 y 84,2, eV, respectivamente. Estas señales presentan, ambas, un FWHM de 1,5 eV, a la vez que se encuentran separadas por un $\Delta E = 3,8$ eV.

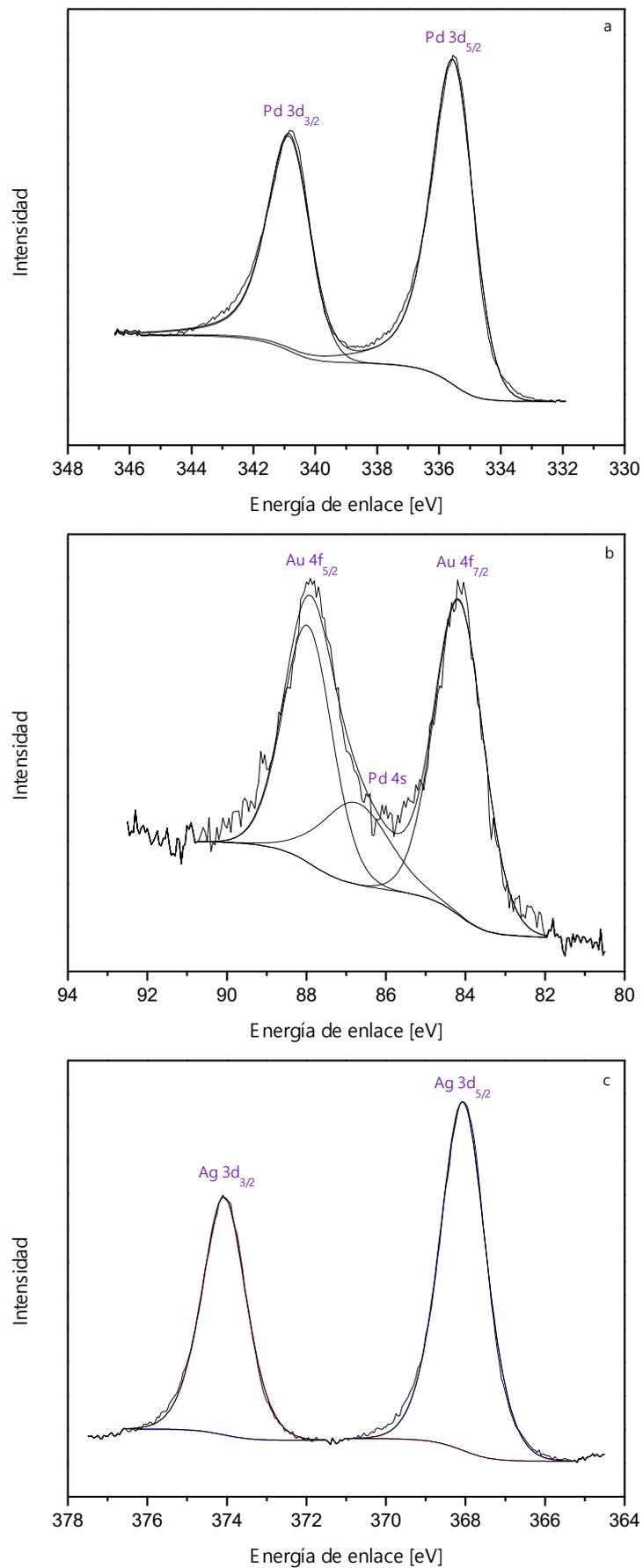


Figura 4.11. Espectros XPS correspondientes a las regiones Pd 3d (a), Au 4f (b) y Ag 3d (c).

Por último, en el caso de la región Ag 3d (Figura 4.11 c), se comprobó la existencia del doblete característico correspondiente a Ag 3d_{3/2} y Ag 3d_{5/2}, ubicados a una energía de enlace de 374,1 y 368,1 eV, respectivamente. Estas señales presentan un FWHM de 1,3 y 1,4 eV, respectivamente, a la vez que se encuentran separadas por un $\Delta E = 6,0$ eV. Es de destacar que, en el caso del espectro correspondiente a la región Au 4f (Figura 4.11 b), se observa junto al doblete del elemento, la presencia de un solapamiento debido al pico Pd 4s (86,8 eV). La energía de enlace de Pd 3d_{3/2} evidenció un ligero corrimiento hacia mayores valores de energía respecto al Pd puro empleado como referencia (340,7 eV, [8]) Esto puede relacionarse con la formación de la aleación. Este comportamiento también se repitió para el Au (84.8 eV para la muestra de referencia, [8]). En el caso de la Ag, se produjo un corrimiento hacia menores energías con respecto a la muestra de referencia (368,3 eV, [8]); esto puede relacionarse con la formación de la aleación, como fue reportado en el caso de la aleación PdAg [8].

En la Tabla 4.3 se presenta un resumen de la energía de enlace, el ancho a la altura media y la separación entre picos para las membranas PdAu-M4, Pd₇₀Au₄Ag₂₇-500-7, PdAu-M3, y Pd₇₆Au₁₀Ag₁₄-500-7 antes y después de ser sometidas a los diferentes tratamientos. Debido a que en la región Pd 3d existe un solapamiento entre Au 3d_{5/2} y Pd 3d_{5/2} (334 vs. 335 eV, respectivamente), para la cuantificación se utilizó Pd 3d_{3/2}. Como se ya mencionó, en el caso de la región Au 4f también existe un solapamiento, ya que se superpone Pd 4s con Au 4f_{5/2}, por lo que para la cuantificación se empleó Au 4f_{7/2}. En el caso de la Ag, se empleó Ag 3d_{5/2} para efectuar la cuantificación. No se observan cambios significativos en EE y FWHM para los picos Pd 3d_{3/2}, Ag 3d_{5/2} y Au 4f_{7/2} luego de todos los tratamientos evaluados. Al no observarse corrimientos de energía en los valores obtenidos antes y después de los diferentes tratamientos, se puede mencionar que no hay cambios en el estado de oxidación de las especies en estudio luego de los diferentes tratamientos.

La composición superficial de la zona cercana a la superficie de las aleaciones binarias y ternarias de Pd fue determinada empleando XPS (profundidad de análisis: ~ 1-10 nm). La Figura 4.12 muestra la composición atómica superficial de Pd y Au (membrana PdAu-M2) y de Pd, Au y Ag (membrana Pd₈₂Ag₁₅Au₃-600-5) luego de ser expuestas a diferentes atmósferas conteniendo CO y CO₂. Se observa del análisis de esta figura que la composición superficial de la membrana binaria PdAu-M2 no experimenta un cambio significativo, exhibiendo una composición relativa de Au cercana al 4% en la superficie (Figura 4.12 b). Por el contrario, la aleación ternaria mostró una elevada composición de plata (35% at., Figura 4.12 c) con respecto a la composición volumétrica (15% at.) luego de la reducción, presentando un enriquecimiento superficial en plata bajo estas condiciones. Cuando la muestra fue expuesta a una atmósfera conteniendo CO(5%)/He a 350 °C, se observó segregación superficial de Pd (81,6% at.), con un bajo contenido de Ag (16,4% at.).

Tabla 4.3. EE, FWHM y separación de los picos para las membranas PdAu-M4 y Pd₇₀Au₄Ag₂₇-500-7 antes y después del tratamiento en corriente de CO y vapor de agua, junto con las membranas PdAu-M3 y Pd₇₆Au₁₀Ag₁₄-500-7 antes y después del tratamiento en corriente de CO y CO₂.

Membrana	EE ± 0,1 [eV]			FWHM ± 0,1 [eV]			ΔE ± 0,1 [eV]		
	Pd 3d _{3/2}	Au 4f _{7/2}	Ag 3d _{5/2}	Pd 3d _{3/2}	Au 4f _{7/2}	Ag 3d _{5/2}	Pd 3d _{3/2}	Au 4f _{7/2}	Ag 3d _{5/2}
Antes de CO-H ₂ O									
PdAu-M4	341,0	84,1	-	1,5	1,4	-	5,3	3,8	-
Pd₇₀Au₄Ag₂₇-500-7	341,8	84,2	368,1	1,3	1,8	1,3	5,3	3,6	6,0
Después de CO-H ₂ O									
PdAu-M4	341,1	84,1	-	1,6	1,5	-	5,3	3,8	-
Pd₇₀Au₄Ag₂₇-500-7	341,9	84,2	368,1	1,6	1,8	1,4	5,3	3,6	6,0
Antes de CO y CO ₂									
PdAu-M3	340,9	84,2	-	1,6	1,5	-	5,3	3,8	-
Pd₇₆Au₁₀Ag₁₄-500-7	340,7	83,5	367,5	1,3	1,4	1,4	5,3	3,6	6,0
Después de CO									
PdAu-M3	340,4	83,5	-	1,3	1,0	-	5,0	3,7	-
Pd₇₆Au₁₀Ag₁₄-500-7	340,5	83,7	367,6	1,6	1,7	1,2	5,2	3,6	6,0
Después de CO ₂									
PdAu-M3	340,7	83,7	-	1,3	1,0	-	5,3	4,0	-
Pd₇₆Au₁₀Ag₁₄-500-7	340,2	83,5	360,4	1,2	1,3	1,2	5,3	3,7	6,0

Comparando los datos obtenidos para la membrana Pd₇₈Au₆Ag₁₆-500-7 con los obtenidos para la muestra Pd₈₂Ag₁₅Au₃-600-5, es posible notar que la composición superficial de ambas muestras luego de la exposición a una atmósfera CO(5%)/He fue bastante similar, exhibiendo un enriquecimiento superficial de Pd en ambos casos (Figura 4.12 c). Luego de la exposición a una atmósfera conteniendo CO₂(20%)/Ar, se observó un elevado enriquecimiento superficial en plata, dando lugar a una composición superficial cercana al 42% at. (Figura 4.12 c). Es importante destacar que la composición de oro permanece prácticamente constante en un valor cercano al 3% at. La mayor disminución en la permeancia de H₂ luego de la exposición a CO₂ para la membrana Pd₇₈Au₈Ag₁₄-500-7 con respecto a la membrana PdAu-M3 (Figuras 4.7 y 4.6, respectivamente) podría deberse a la segregación superficial preferencial de plata observada. El enriquecimiento en plata observado en la superficie disminuye el número de sitios de disociación de H₂ e incrementa la adsorción competitiva de CO₂. Gielen y colaboradores [23] reportaron una fuerte inhibición del flujo de hidrógeno luego de la exposición de una membrana PdAg a una corriente 20% vol. CO₂/H₂, en comparación con una membrana de Pd. Los autores correlacionaron el desempeño de la membrana con una segregación superficial de plata. Adicionalmente, este grupo reportó la formación de depósitos carbonosos en la superficie de la membrana luego de ser expuesta a la corriente contaminante.

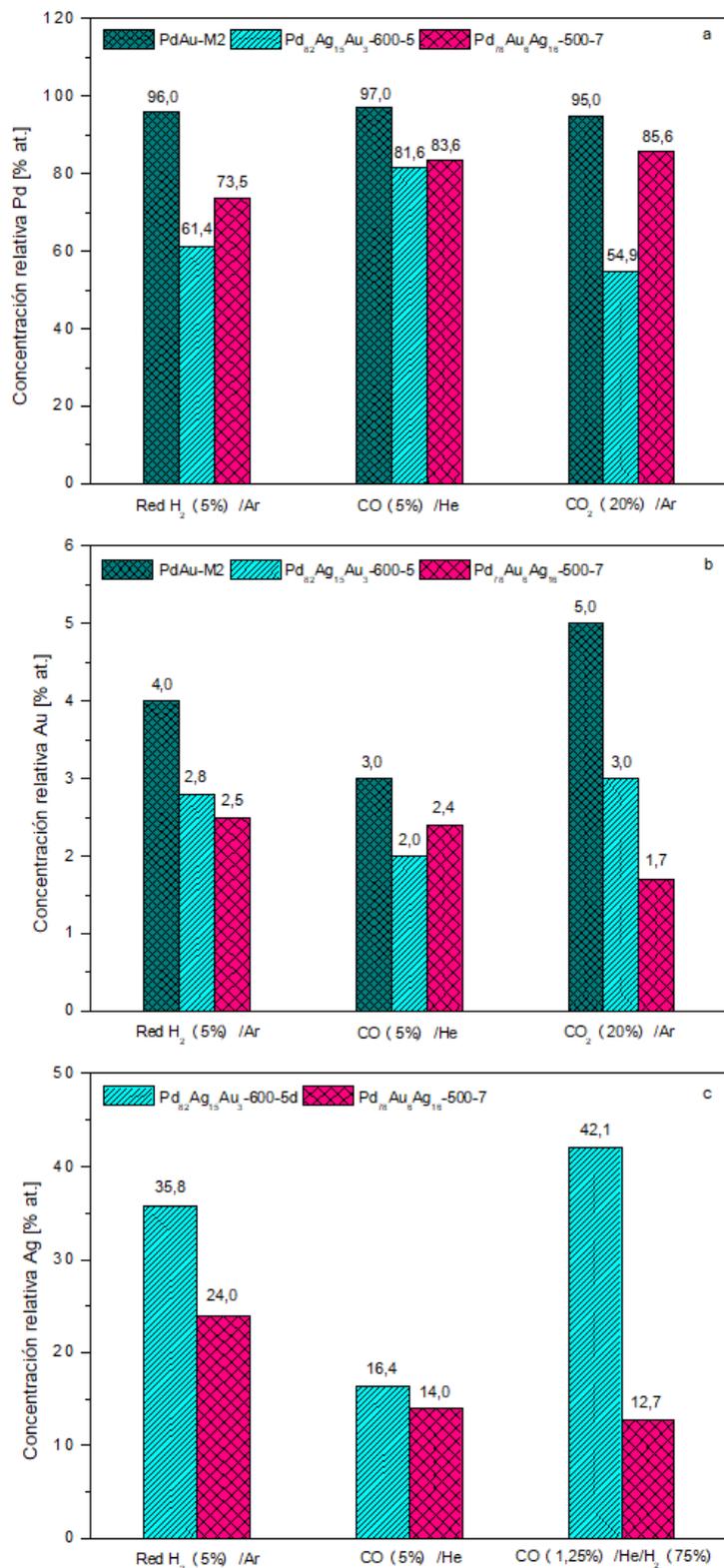


Figura 4.12. Composición atómica superficial de Pd (a), Au (b) y Ag (c), determinada mediante XPS, de las membranas PdAu-M2 y Pd₈₂Ag₁₅Au₃-600-5 luego de diferentes tratamientos en la cámara de pretratamiento del espectrómetro y de la membrana Pd₇₈Au₆Ag₁₆-500-7 luego de un tratamiento *ex-situ* en un reactor de flujo de cuarzo.

Estos resultados están en concordancia con la segregación superficial reversa reportada para las muestras PdAg luego de la exposición a CO [42]. Los autores de este trabajo emplearon la teoría del funcional de la densidad auto-consistente periódica (DFT-GGA) con el objetivo de estudiar el comportamiento de adsorción y segregación del sistema modelo Pd₃Ag (111). Esta orientación se seleccionó debido a que la dirección (111) es la preferida en las membranas sintetizadas mediante pulverización [43], donde los experimentos demostraron la inhibición ocasionada por el CO sobre el transporte de hidrógeno [44]. Los investigadores analizaron la adsorción de hidrógeno, monóxido de carbono y oxígeno en varias superficies modelo Pd₃Ag (111) en función de la cobertura de la superficie del adsorbato. Para simular los posibles efectos de segregación, las superficies se representaron mediante bloques con un grosor de seis capas con una relación atómica Pd:Ag variable dentro de cada capa, en relación con la aleación volumétrica Pd₃Ag. Los autores predijeron una segregación superficial de plata en vacío para una membrana PdAg con una composición de plata del 23%. Luego de la exposición a hidrógeno y monóxido de carbono, se encontró una segregación reversa de plata, con un incremento en la composición de paladio en la superficie.

La Figura 4.13 muestra la composición atómica superficial de Pd y Au (membrana PdAu-M4) y de Pd, Au y Ag (membrana Pd₇₀Au₄Ag₂₇₋₅₀₀₋₇) antes y después de ser expuestas a una corriente gaseosa con la composición mencionada a continuación: 4% CO/78% H₂/11,1% H₂O/Ar (balance). Se observa del análisis de esta figura que la composición superficial de la membrana binaria PdAu-M4 no experimenta un cambio en la composición relativa de Pd y Au, exhibiendo una composición relativa de este último cercana al 2% at. en la superficie (Figura 4.13 b). Por otro lado, en el caso de la membrana Pd₇₀Au₄Ag₂₇₋₅₀₀₋₇, luego de la exposición a una atmósfera conteniendo CO y vapor de agua, se observó un elevado enriquecimiento superficial de Ag, dando lugar a una composición superficial de dicho elemento cercana al 58% at. (Figura 4.13 a). Por último, la composición de Pd siguió la tendencia opuesta a la de la Ag (Figura 4.13 c).

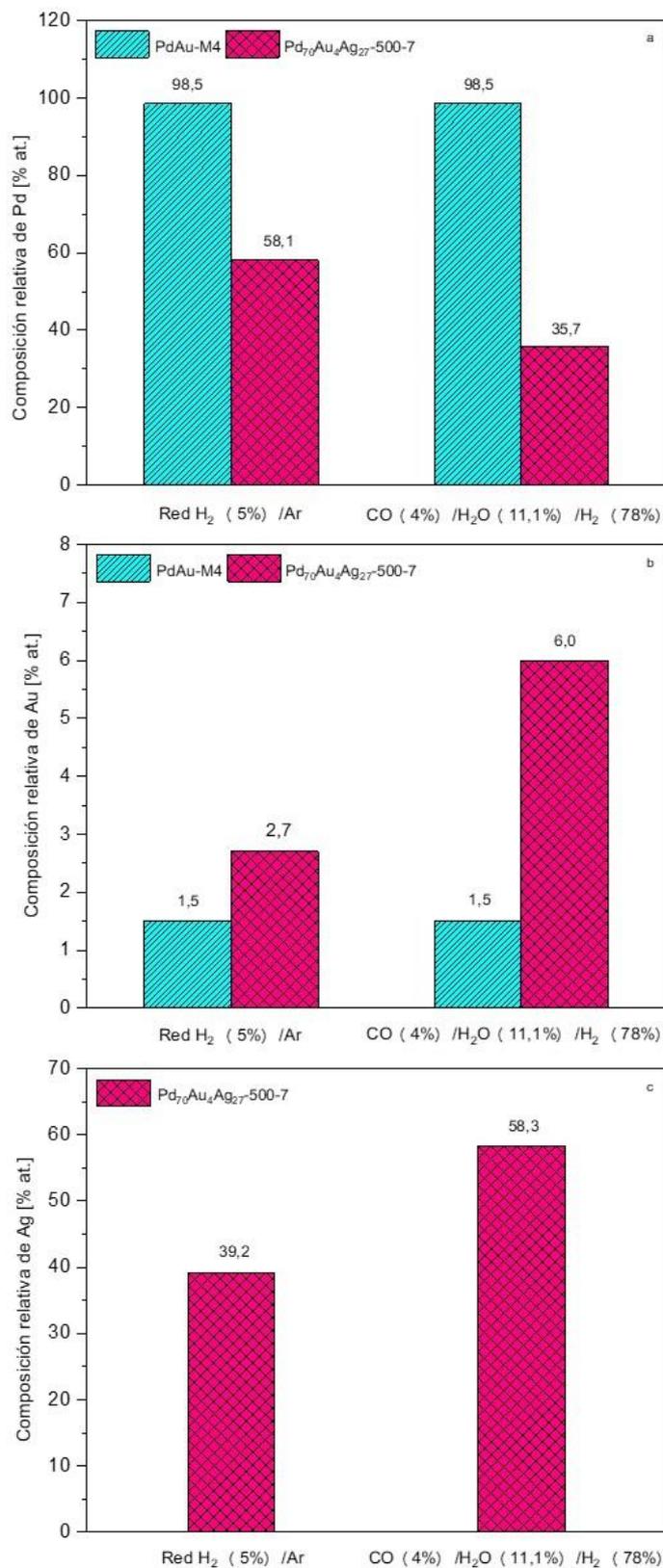


Figura 4.13. Composición atómica superficial de Pd (a), Au (b) y Ag (c), determinada mediante XPS, de las membranas PdAu-M4 y Pd₇₀Au₄Ag₂₇-500-7 antes y después del tratamiento *ex-situ* en atmósfera de CO-H₂O.

4.5.2. Composición de la capa más externa determinada mediante LEIS

La espectroscopia de iones dispersados de baja energía (LEIS, por sus siglas en inglés) o simplemente espectroscopia de iones dispersados (ISS, por sus siglas en inglés) es una técnica sensible a la composición elemental y a la estructura atómica superficial en la capa atómica más externa (profundidad de análisis: ~1- 4 nm). Esta técnica consiste en bombardear la superficie de una muestra con iones a bajas energías y analizar la distribución en energía de las partículas dispersadas en un ángulo fijo. Examinando el espectro de energía de los iones dispersados en un ángulo fijo, se observan picos a energías características que se relacionan directamente con la masa de los átomos de la superficie. En la Figura 4.14 se presentan los espectros LEIS de una membrana binaria PdAu (Figura 4.14 a) y de una ternaria PdAuAg (Figura 4.14 b). Se observan claramente dos picos (localizados a $E_1/E_0 \sim 0,87$ y $0,93$) para las dos muestras, debido a que en el caso de la aleación ternaria no es posible separar las señales correspondientes a Pd y Ag ($E_1/E_0 \sim 0,87$), como se mencionó en el Capítulo 2.

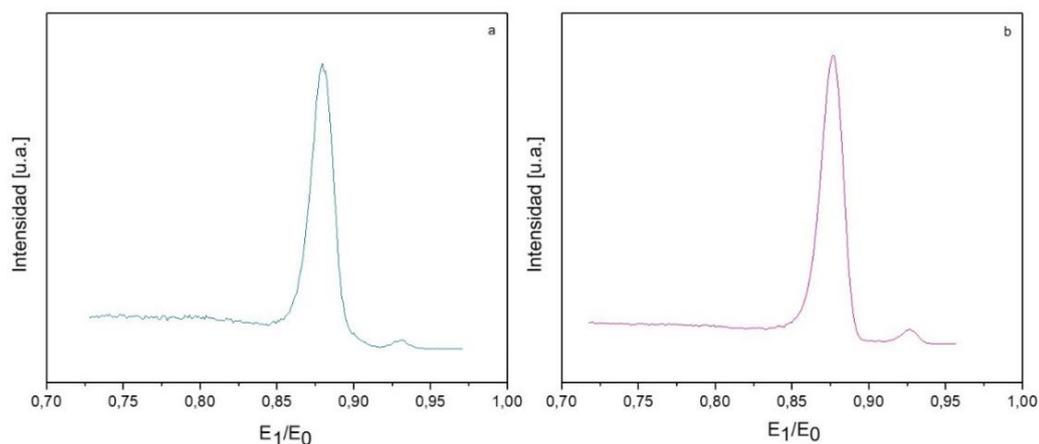


Figura 4.14. Espectros LEIS para una membrana PdAu (a) y una PdAuAg (b).

La Figura 4.15 muestra la variación en la concentración de oro en la región cercana a la superficie en función del tiempo de exposición a iones He^+ para las muestras PdAu-M2 y Pd₈₂Ag₁₅Au₃-600-5 luego de los diferentes tratamientos. Se observa que, luego del tratamiento en una corriente $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$, la concentración de oro se incrementa con el tiempo de exposición de 1,4 a 3,9% en la aleación ternaria; esto indica que el Pd y/o la Ag se segrega a la capa más externa, en concordancia con los datos reportados empleando XPS (Figura 4.12 b). Es importante recordar en este punto la diferencia que existe en la profundidad de análisis entre XPS e ISS (1-10 vs. 1-4 nm, respectivamente); esto permite justificar los resultados obtenidos. El mismo comportamiento fue observado luego del tratamiento en una corriente que contenía CO_2 (Figura 4.15 a). Por otro lado, cuando la muestra fue expuesta a una corriente

conteniendo CO, no se detectó una variación significativa en la concentración de oro, determinada mediante LEIS, en la zona cercana a la superficie. Para la muestra PdAu-M2 la composición de oro en la región cercana a la superficie (determinada por LEIS), fue prácticamente constante con el tiempo de exposición, luego del tratamiento en CO o en CO₂ (Figura 4.15 b). Una vez efectuadas las experiencias de permeación en presencia de una corriente 13% CO₂/13% Ar/74% H₂/74 ppm H₂S, se analizó mediante XPS la composición superficial de las muestras Pd₇₈Au₈Ag₁₄-500-7 y PdAu-M3. Los datos obtenidos muestran un marcado enriquecimiento superficial en paladio para la membrana Pd₇₈Au₈Ag₁₄-500-7 bajo esta condición, con una composición atómica superficial de 92% Pd, 5,2% Ag y 2,8% Au. La aleación binaria no experimentó un cambio significativo en la composición superficial, exhibiendo una concentración atómica de 93,6% Pd luego del tratamiento. Lewis y colaboradores [11] reportaron un incremento en la composición de paladio para las membranas Pd₈₆Au₁₄ y Pd₆₈Au₁₅Ag₁₇ luego de exponerlas a una mezcla WGS sintética con 20 ppm H₂S. Empleando análisis mediante la técnica EDS, los autores reportaron una composición atómica de 68% Pd, 15% Au, 17% Ag y 79% Pd, 11% Au, 10% Ag antes y después del tratamiento, respectivamente. De igual manera, estos resultados podrían sugerir la formación de una aleación no homogénea, en concordancia con los picos asimétricos observados en los patrones obtenidos por DRX. A pesar de que la aleación PdAgAu ha presentado resultados promisorios en presencia de H₂S [13], a partir de los datos presentados en esta Tesis doctoral, debe tenerse en cuenta que la aleación ternaria presenta una mayor inhibición que la aleación binaria PdAu en corrientes conteniendo CO₂. Este fenómeno probablemente se encuentre relacionado con la segregación superficial de Ag.

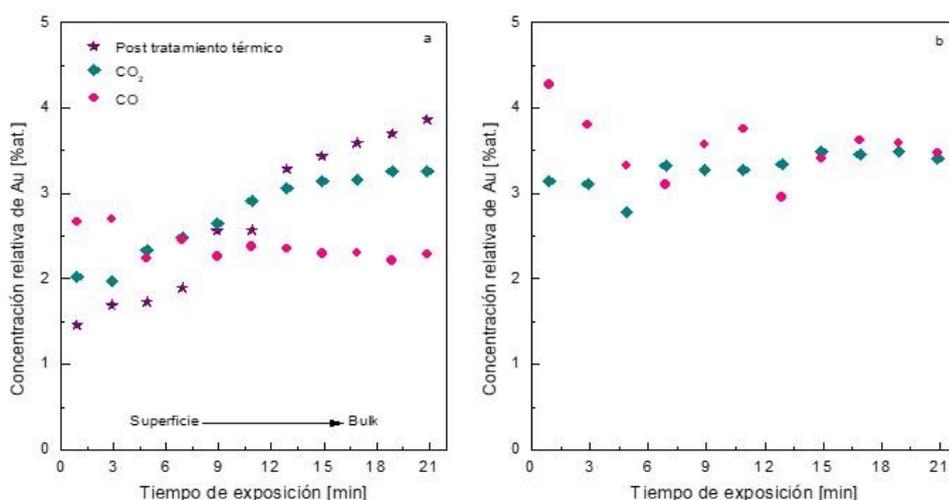


Figura 4.15. Composición relativa de Au en la capa más externa de la superficie, determinada empleando LEIS para las muestras Pd₈₂Ag₁₅Au₃-600-5 (a) y PdAu-M2 (b), luego de diferentes tratamientos en la cámara de pretratamiento del espectrómetro.

Por otro lado, de la misma forma en que se realizó el análisis anterior, se sometió a las membranas Pd₇₀Au₄Ag₂₇-500-7 y PdAu-M4 a un tratamiento en corriente de H₂ y luego en presencia de la mezcla compuesta por CO y vapor de agua, para luego determinar las características de la capa más superficial de dichas aleaciones mediante LEIS. En la Figura 4.16 se observan los resultados obtenidos en el caso de las muestras PdAu-M4 (Figura 4.16 a) y Pd₇₀Au₄Ag₂₇-500-7 (Figura 4.16 b). Para la membrana Pd₇₀Au₄Ag₂₇-500-7 (Figura 4.16 b) se observó la ausencia de segregación superficial, ya que la concentración de Au en la capa más superficial permanece constante en el tiempo. Para la muestra PdAu-M4, la composición de oro en la región cercana a la superficie (determinada por LEIS) fue prácticamente constante con el tiempo de exposición, luego del tratamiento en CO-H₂O (Figura 4.16 a).

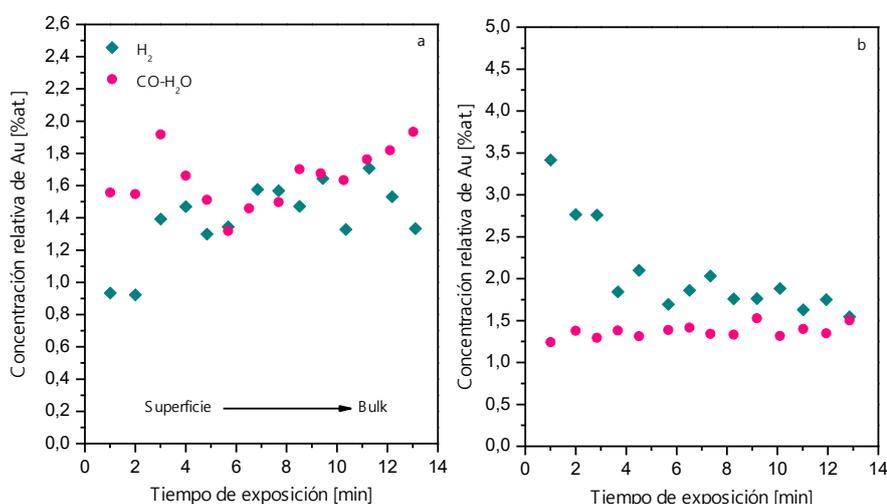


Figura 4.16. Composición relativa de Au en la capa más externa de la superficie, determinada empleando LEIS para las muestras PdAu-M4 (a) y Pd₇₀Au₄Ag₂₇-500-7 (b), luego de diferentes tratamientos en la cámara de pretratamiento del espectrómetro.

Lewis y colaboradores [10] analizaron la morfología y composición de membranas PdAu y PdAuAg luego de la exposición de las mismas a una corriente de WGS. Este grupo reportó que ambos tipos de membranas exhibieron una disminución en los metales de la aleación y un incremento en la concentración de Pd en la superficie (segregación). Para el caso de la membrana Pd₇₇Au₂₃, observaron que ésta presenta la composición de Au más alta en la zona cercana a la superficie. Por otro lado, para el caso de la membrana ternaria Pd₆₇Au₂₀Ag₁₃, encontraron que la composición de Au se mantiene aproximadamente constante. Si se comparan estos resultados con los obtenidos en esta Tesis, se puede mencionar que están en concordancia para el caso de la aleación ternaria; sin embargo, difieren en el caso de la aleación binaria. Esta diferencia podría deberse a dos cuestiones; por un lado, existe una diferencia en el

espesor de ambas membranas (5,5 vs. 14 μm), lo que genera diferencias en el mecanismo de permeación de H_2 (como fue previamente discutido) y quizás cambios en la composición volumétrica al ser sometidas las membranas a la mezcla gaseosa. Por otro lado, la composición reportada por Lewis y colaboradores [10] fue obtenida luego de ser sometida a una mezcla WGS con la adición de H_2S , cosa que no fue realizada en esta Tesis.

4.6. Conclusiones parciales

Ambas aleaciones ternarias preparadas usando diferentes secuencias de deposición (Pd-Ag-Au o Pd-Au-Ag) presentaron una formación completa de la aleación luego de la exposición a una atmósfera reductora a 500 $^\circ\text{C}$ y un ΔP de 10 kPa durante un plazo de 7 días.

Independientemente del orden de deposición empleado durante la síntesis de las aleaciones ternarias, las muestras exhiben un flujo de permeación de H_2 similar a las mismas temperatura y presión. En presencia de CO en la corriente gaseosa de alimentación, las aleaciones ternarias PdAgAu presentaron un menor decaimiento en la permeancia de H_2 , en comparación con la aleación binaria PdAu a 350 y 400 $^\circ\text{C}$. Por el contrario, en corrientes enriquecidas en CO_2 , la aleación ternaria presentó una mayor disminución en la permeancia junto con la recuperación completa de la misma luego de remover el CO_2 de la corriente. Cuando se introdujo H_2S en la corriente se observó una fuerte inhibición en el flujo tanto para las membranas PdAu como para las PdAgAu. Luego de remover este contaminante, se alcanzó una recuperación del 60 y 76% para la aleación binaria y ternaria respectivamente.

Luego de la exposición a corrientes conteniendo CO, las aleaciones ternarias Pd₈₂Ag₁₅Au₃-600-5 y Pd₇₈Au₆Ag₁₆-500-7 exhibieron un enriquecimiento superficial en Pd. Por el contrario, una segregación superficial de Ag se manifestó luego de la exposición de la aleación ternaria PdAgAu a una corriente rica en CO_2 , como fue observado mediante el empleo de XPS. Esta segregación preferencial podría inducir el mayor decrecimiento en la permeancia de H_2 para el caso de la aleación ternaria con respecto a la binaria.

Estas membranas presentan un potencial sumamente interesante para su integración en reactores de membranas. En especial, las aleaciones PdAu presentan elevadas permeancia y selectividad al H_2 y alta reproducibilidad, a la vez que son robustas, lo que implica que pueden ser sometidas a sucesivos ciclos de calentamiento/enfriamiento, sin sufrir alteraciones en sus propiedades permo-selectivas como fue reportado en trabajos previos del grupo.

4.7. Bibliografía

- [1] N.A. Al-Mufachi, N.V. Rees, R. Steinberger-Wilkens, Hydrogen selective membranes: A review of palladium-based dense metal membranes, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 47 (2015) 540-551.
- [2] J.B. Hunter, Palladium alloy diffusion process for hydrogen purification, *Platin. Met. Rev.* 4 (1960) 130-131.
- [3] J.B. Hunter, Silver-palladium film for separation and purification of hydrogen, U.S. Patent 2773561A, 1956.
- [4] L. Zhao, A. Goldbach, H. Xu, Tailoring palladium alloy membranes for hydrogen separation from sulfur contaminated gas streams, *J. Membr. Sci.* 507 (2016) 55-62.
- [5] J.F. Gabitto, C. Tsouris, Sulfur poisoning of metal membranes for hydrogen separation, *Int. Rev. Chem. Eng.* 1 (2009) 394-411.
- [6] T.A. Peters, T. Kaleta, M. Stange, R. Bredesen, Hydrogen transport through a selection of thin Pd-alloy membranes: Membrane stability, H₂S inhibition, and flux recovery in hydrogen and simulated WGS mixtures, *Catal. Today* 193 (2012) 8-19.
- [7] J. Melendez, N. de Nooijer, K. Coenen, E. Fernandez, J.L. Viviente, M. van Sint Annaland, P.L. Arias, D.A. Pacheco Tanaka, F. Gallucci, Effect of Au addition on hydrogen permeation and the resistance to H₂S on Pd-Ag alloy membranes, *J. Membr. Sci.* 542 (2017) 329-341.
- [8] A.M. Tarditi, C. Imhoff, F. Braun, J.B. Miller, A.J. Gellman, L. Cornaglia, PdCuAu ternary alloy membranes: Hydrogen permeation properties in presence of H₂S, *J. Membr. Sci.* 479 (2015) 246-255.
- [9] F. Braun, A.M. Tarditi, J.B. Miller, L.M. Cornaglia, Pd-based binary and ternary alloy membranes: Morphological and perm-selective characterization in the presence of H₂S, *J. Membr. Sci.* 450 (2014) 299-307.
- [10] A.E. Lewis, H. Zhao, H. Syed, C.A. Wolden, J.D. Way, PdAu and PdAuAg composite membranes for hydrogen separation from synthetic water-gas shift streams containing hydrogen sulfide, *J. Membr. Sci.* 465 (2014) 167-176.
- [11] T.A. Peters, T. Kaleta, M. Stange, R. Bredesen, Development of ternary Pd-Ag-TM alloy membranes with improved sulphur tolerance, *J. Membr. Sci.* 429 (2013) 448-458.
- [12] F. Braun, J.B. Miller, A.J. Gellman, A.M. Tarditi, B. Fleutot, P. Kondratyuk, L.M. Cornaglia, PdAgAu alloy with high resistance to corrosion by H₂S, *Int. J. Hydrog. Energy* 37 (2012) 18547-18555.

- [13] K.E. Coulter, J.D. Way, S.K. Gade, S. Chaudhari, G.O. Alptekin, S.J. DeVoss, S.N. Paglieri, B. Pledger, Sulfur tolerant PdAu and PdAuPt alloy hydrogen separation membranes, *J. Membr. Sci.* 405–406 (2012) 11-19.
- [14] A.L. Mejdell, M. Jøndahl, T.A. Peters, R. Bredesen, H.J. Venvik, Effects of CO and CO₂ on hydrogen permeation through a ~3 μm Pd/Ag 23 wt.% membrane employed in a microchannel membrane configuration, *Sep. Purif. Technol.* 68 (2009) 178-184.
- [15] T.A. Peters, M. Stange, H. Klette, R. Bredesen, High pressure performance of thin Pd-23%Ag/stainless steel composite membranes in water gas shift gas mixtures; influence of dilution, mass transfer and surface effects on the hydrogen flux, *J. Membr. Sci.* 316 (2008) 119-127.
- [16] A. Unemoto, A. Kaimai, K. Sato, T. Otake, K. Yashiro, J. Mizusaki, T. Kawada, T. Tsuneki, Y. Shirasaki, I. Yasuda, The effect of co-existing gases from the process of steam reforming reaction on hydrogen permeability of palladium alloy membrane at high temperatures, *Int. J. Hydrog. Energy* 32 (2007) 2881-2887.
- [17] K. Hou, R. Hughes, The effect of external mass transfer, competitive adsorption and coking on hydrogen permeation through thin Pd/Ag membranes, *J. Membr. Sci.* 206 (2002) 119-130.
- [18] M. Amano, C. Nishimura, M. Komaki, Effects of high concentration CO and CO₂ on hydrogen permeation through the palladium membrane, *Mater. Trans. JIM* 31 (1990) 404-408.
- [19] F. Gallucci, F. Chiaravalloti, S. Tosti, E. Drioli, A. Basile, The effect of mixture gas on hydrogen permeation through a palladium membrane: Experimental study and theoretical approach, *Int. J. Hydrog. Energy* 32 (2007) 1837-1845.
- [20] M. Eriksson, L.-G. Ekedahl, Real time measurements of hydrogen desorption and absorption during CO exposures of Pd: Hydrogen sticking and dissolution, *Appl. Surf. Sci.* 133 (1998) 89-97.
- [21] S. Wieland, T. Melin, A. Lamm, Membrane reactors for hydrogen production, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 1571-1576.
- [22] A. Li, W. Liang, R. Hughes, The effect of carbon monoxide and steam on the hydrogen permeability of a Pd/stainless steel membrane, *J. Membr. Sci.* 165 (2000) 135-141.
- [23] F.C. Gielens, R.J.J. Knibbeler, P.F.J. Duysinx, H.D. Tong, M.A.G. Vorstman, J.T.F. Keurentjes, Influence of steam and carbon dioxide on the hydrogen flux through thin Pd/Ag and Pd membranes, *J. Membr. Sci.* 279 (2006) 176-185.

- [24] H. Li, A. Goldbach, W. Li, H. Xu, CO₂ decomposition over Pd membrane surfaces, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 12182-12184.
- [25] D.A. Pacheco Tanaka, J. Okazaki, M.A. Llosa Tanco, T.M. Suzuki (2015). Fabrication of supported palladium alloy membranes using electroless plating techniques. In: A. Doukelis, K. Panopoulos, A. Koumanakos, E. Kakaras (Eds.), *Palladium membrane technology for hydrogen production, carbon capture and other applications* (pp. 83-99). Sawston, Cambridge: Woodhead Publishing.
- [26] N.S. Patki, S.-T. Lundin, J.D. Way, Rapid annealing of sequentially plated Pd-Au composite membranes using high pressure hydrogen, *J. Membr. Sci.* 513 (2016) 197-205.
- [27] M.L. Bosko, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, The effect of electroless plating time on the morphology, alloy formation and H₂ transport properties of Pd-Ag composite membranes, *Int. J. Hydrog. Energy* 36 (2011) 4068-4078.
- [28] J. Greeley, M. Mavrikakis, Alloy catalysts designed from first principles, *Nat. Mater.* 3 (2004) 810-815.
- [29] M.L. Bosko, J.B. Miller, E.A. Lombardo, A.J. Gellman, L.M. Cornaglia, Surface characterization of Pd-Ag composite membranes after annealing at various temperatures, *J. Membr. Sci.* 369 (2011) 267-276.
- [30] A. Ramachandran, W.M. Tucho, A.L. Mejdell, M. Stange, H.J. Venvik, J.C. Walmsley, R. Holmestad, R. Bredesen, A. Borg, Surface characterization of Pd/Ag23 wt% membranes after different thermal treatments, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 6121-6132.
- [31] J.A. Calles, R. Sanz, D. Alique, L. Furones, Thermal stability and effect of typical water gas shift reactant composition on H₂ permeability through a Pd-YSZ-PSS composite membrane, *Int. J. Hydrog. Energy* 39 (2014) 1398-1409.
- [32] J.J. Conde, M. Maroño, J.M. Sánchez-Hervás, Pd-based membranes for hydrogen separation: Review of alloying elements and their influence on membrane properties, *Sep. Purif. Rev.* 46 (2017) 152-177.
- [33] C.H. Chen, Y.H. Ma, The effect of H₂S on the performance of Pd and Pd/Au composite membrane, *J. Membr. Sci.* 362 (2010) 535-544.
- [34] D.R. Alfonso, First-principles study of sulfur overlayers on Pd(111) surface, *Surf. Sci.* 596 (2005) 229-241.
- [35] F. Braun. (2014). *Síntesis y caracterización de aleaciones ternarias soportadas en materiales porosos para la purificación de hidrógeno* (Tesis Doctoral). Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina.

- [36] A.M. Tarditi, F. Braun, L.M. Cornaglia, Novel PdAgCu ternary alloy: Hydrogen permeation and surface properties, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 6626-6635.
- [37] H. Li, A. Caravella, H.Y. Xu, Recent progress in Pd-based composite membranes, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 14069-14094.
- [38] D.R. Alfonso, A.V. Cugini, D.C. Sorescu, Adsorption and decomposition of H₂S on Pd(111) surface: A first-principles study, *Catal. Today* 99 (2005) 315-322.
- [39] B.D. Morreale, B.H. Howard, O. Iyoha, R.M. Enick, C. Ling, D.S. Sholl, Experimental and computational prediction of the hydrogen transport properties of Pd₄S, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 6313-6319.
- [40] A. Caravella, G. Barbieri, E. Drioli, Concentration polarization analysis in self-supported Pd-based membranes, *Sep. Purif. Technol.* 66 (2009) 613-624.
- [41] S. Abate, C. Genovese, S. Perathoner, G. Centi, Performances and stability of a Pd-based supported thin film membrane prepared by EPD with a novel seeding procedure. Part 1 - Behaviour in H₂:N₂ mixtures, *Catal. Today* 145 (2009) 63-71.
- [42] I.-H. Svenum, J.A. Herron, M. Mavrikakis, H.J. Venvik, Adsorbate-induced segregation in a PdAg membrane model system: Pd₃Ag(111), *Catal. Today* 193 (2012) 111-119.
- [43] 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) 337-348.
- [44] A.L. Mejdell, D. Chen, T.A. Peters, R. Bredesen, H.J. Venvik, The effect of heat treatment in air on CO inhibition of a ~3 μm Pd-Ag (23 wt.%) membrane, *J. Membr. Sci.* 350 (2010) 371-377.



Capítulo 5

*Desarrollo de
membranas
catalíticas en base
a Ru o Rh
soportadas sobre
aleaciones de Pd*

5.1. Resumen

Se estudió el empleo de membranas PdAu y PdAuAg como película selectiva en la preparación de membranas catalíticas, con el objetivo final de aplicarlas en reacciones para la producción de hidrógeno de alta pureza. Como paso previo a la deposición del catalizador se evaluó el efecto de la funcionalización superficial con APTES de las membranas en base a Pd sintetizadas mediante deposición auto-catalítica secuencial. Las membranas funcionalizadas fueron caracterizadas mediante XPS, SEM-EDS y DRIFT. Los datos obtenidos por XPS mostraron que se alcanzó una saturación superficial cuando se empleó una concentración entre 0,5-1% v/v de APTES en la funcionalización. El análisis morfológico de las membranas funcionalizadas reveló que la microestructura de las aleaciones PdAu sufre un ligero cambio, permaneciendo estables luego de ser calentadas a 550 °C durante 2 h en corriente de inerte. Se evaluaron diferentes alternativas para la deposición del catalizador luego de la funcionalización superficial, siendo la más prometedora la realización de un tamizado previo a la dispersión del catalizador en etanol anhidro y la posterior aplicación de ultrasonido; esta secuencia permitió reducir el tamaño de partícula del catalizador e incrementar la homogeneidad del depósito de catalizador obtenido.

5.2. Introducción

El constante y acelerado incremento en la demanda de energía y electricidad ha conducido a una intensificación en la utilización de combustibles fósiles (petróleo, gas natural, carbón, etc.). Como producto de esta situación es que actualmente estamos viviendo una crisis de recursos y problemas ambientales sumamente graves. Es por esto que el desarrollo de energías limpias ha sido visto como uno de los pasos más importantes a la hora de tratar de mitigar los problemas relacionados con la emisión de contaminantes y el cambio climático a largo plazo [1]. En este contexto, como fue mencionado en capítulos previos, la utilización de hidrógeno ofrece vías para minimizar las emisiones de gases de efecto invernadero, reducir la polución del aire y diversificar las fuentes de energía [2]. Con respecto a la producción de hidrógeno de elevada pureza, es favorable la aplicación de reactores de membrana (RMs). En estos dispositivos la producción y la separación de hidrógeno tienen lugar en el mismo módulo simultáneamente [3]. Más aún, estos sistemas permiten obtener elevadas conversiones, en comparación con los procesos convencionales. Teniendo en cuenta este punto de vista, las membranas en base a Pd son una alternativa viable para ser aplicadas en estos procesos, si se considera su elevada selectividad hacia el hidrógeno [4].

El reformado seco de metano (DRM, por sus siglas en inglés) para producir gas de síntesis ($H_2 + CO$) a partir del empleo conjunto de CO_2 y CH_4 ha ido ganando creciente interés en los últimos años debido al requerimiento actual para la reducción en sus emisiones [5]. Una desventaja de este proceso es el bajo rendimiento de hidrógeno obtenido, debido a la ocurrencia simultánea de la reacción inversa de desplazamiento del gas de agua (RWGS, por sus siglas en inglés). Con el objetivo de incrementar el rendimiento de la reacción, se han estudiado ampliamente reactores de membrana en base a Pd [6]. Gallucci y colaboradores [7] reportaron una mayor selectividad, acompañada de una menor formación de coque si se emplea un reactor de membrana en base a Pd, en comparación con la obtenida empleando un reactor convencional. Múnera y colaboradores [8] analizaron la actividad y estabilidad de catalizadores basados en metales nobles soportados sobre óxidos de La en un reactor de membrana PdAg tubular comercial. Dentro de las conclusiones de este trabajo, se reportó que los catalizadores de Rh y Pt más activos presentaron un incremento significativo en la conversión de metano cuando se empleó la configuración de RM. Bosko y colaboradores [9], empleando una membrana tubular empacada con un catalizador en base a Rh, reportaron un desplazamiento del equilibrio, con un incremento en la conversión de metano a 500 °C. Faroldi y colaboradores [10] reportaron el estudio de catalizadores en base a Ru empleando una membrana compuesta Pd/NaAPSS. Esta muestra exhibió una elevada relación H_2 permeado/ CH_4

alimentado a 450 °C, la cual podría estar relacionada con su elevada permeancia de hidrógeno.

Cuando se lleva a cabo la producción de hidrógeno empleando un reactor de membrana, el catalizador es empacado en general del lado del retenido, a la vez que el hidrógeno difunde a través del lecho catalítico hacia la superficie de la membrana. Debido a la distancia que existe entre el catalizador y la película selectiva en esta configuración, puede ocurrir una reducción en la presión parcial de hidrógeno hacia la membrana en base a paladio. Esto podría dar lugar al fenómeno de polarización por gradiente de concentración, lo que lleva a una disminución en el rendimiento global del proceso; esto ocurre debido a que la limitación en el transporte de masa en la fase gas disminuye la diferencia en la presión parcial efectiva de hidrógeno. Este fenómeno resulta en una reducción en el flujo de hidrógeno [11]. Una alternativa para abordar esta limitación es el uso de membranas catalíticas (MCs), donde la película selectiva y el catalizador se encuentran integrados en el mismo sustrato. Estas MCs podrían permitir una remoción más rápida y efectiva del hidrógeno a través de la membrana debido al contacto directo que existe entre el catalizador y la película selectiva.

Industrialmente se emplean temperaturas cercanas a 900 °C para la reacción de reformado seco de metano. A pesar de que la formación de carbón no se encuentra termodinámicamente favorecida a altas temperaturas, la reacción de reformado está acompañada inevitablemente por la deposición del mismo [12, 13]. A estas elevadas temperaturas de operación, los catalizadores metálicos soportados son propensos a sufrir desactivación debido al proceso de sinterización [14] o reacción irreversible con el soporte (por ejemplo, formando espinelas inactivas). Por lo tanto, existe la necesidad de desarrollar un catalizador térmicamente estable que resista la desactivación debida a la deposición de carbón y sinterización [12, 15-17].

La actividad del catalizador hacia la reacción DRM depende, en general, del tipo de metal empleado, de la naturaleza y área superficial del soporte, del tamaño de partícula del metal y de la interacción metal-soporte [18, 19]. Se ha reportado en la literatura que los catalizadores en base a metales nobles (tales como Pt, Ru, Rh, Pd) son muy activos hacia la reacción DRM, presentando elevada resistencia a la formación de coque y mayor estabilidad que otros metales de transición [20-24], pero tienen el inconveniente de ser más costosos. La elevada actividad presentada por el Ru y el Rh ha sido demostrada también de forma teórica mediante cálculos a partir de primeros principios; se observó que el Ru y el Rh presentan mayor actividad que el Ni, el Pd y el Pt al realizar la comparación en iguales condiciones de tamaño de partícula y dispersión [25].

Desde hace tiempo se viene trabajando en el grupo en el desarrollo de catalizadores con elevada actividad y resistencia a la formación de coque. En un trabajo publicado en el año 2005 [26], se reportaron los resultados obtenidos empleando catalizadores de Rh soportados sobre un óxido binario de $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en la reacción DRM. Los sólidos evaluados, particularmente el $\text{Rh}(0,6\%)/\text{La}_2\text{O}_3(27\%)\text{-SiO}_2$, presentan dos características interesantes: i) por un lado conservan el área superficial luego de ser calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$ y ii) por otra parte la dispersión del Rh^0 fue mayor que la obtenida para el catalizador $\text{Rh}(0,6\%)/\text{La}_2\text{O}_3$ calcinado. Además, y siendo consistente con estas características, el Rh soportado en el óxido binario fue más activo que el sólido $\text{Rh}/\text{La}_2\text{O}_3$. Por otro lado, dentro del grupo hay una amplia experiencia en desarrollo de catalizadores en base a Ru. El rutenio en sí mismo se presenta como una alternativa interesante debido a que exhibe una marcada resistencia a la formación de coque y un menor costo [27]. Faroldi y colaboradores reportaron que los sólidos calcinados presentaron elevados valores de velocidad de reacción y se desactivaron luego de unas horas en condiciones de reacción. Por el contrario, los catalizadores sólidos sin tratamiento previo de calcinación permanecieron estables por más de 100 h en reacción; además, exhibieron elevadas velocidades de reacción, independientemente de la temperatura de reducción [27].

Con respecto a la utilización de membranas catalíticas para la producción de hidrógeno, existen reportes en la literatura aplicados mayormente a las reacciones de desplazamiento del gas de agua y reformado con vapor de metano [28-31]. Dentro de los pocos trabajos que emplean reactores de membrana catalíticos, se encuentra el publicado por Gavrilova y colaboradores [32]; en este caso se reportan los resultados correspondientes al empleo de una membrana tubular de alúmina sobre la cual se depositó mediante sol-gel la fase activa Mo_2C . Dentro de los resultados mencionados, se destaca que la estructura porosa de las diferentes membranas catalíticas evaluadas afecta de manera significativa los resultados obtenidos para la conversión de CO_2 . Por otro lado, este grupo empleó una membrana catalítica tubular basada en un sistema $\text{WC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para la intensificación de la reacción DRM, donde el óxido de W precursor del catalizador fue depositado empleando CVD y luego convertido a carburo de tungsteno empleando carburización a temperatura programada (TPC, por sus siglas en inglés) [33]. Se reportó que la velocidad de la reacción DRM directa sobre una membrana catalítica es 30 veces superior a la obtenida cuando se emplea un catalizador tradicional a una temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, en este trabajo no se hace mención a la selectividad de la membrana empleada. Teniendo en cuenta lo reportado en la bibliografía, un sistema del tipo que se presentará en este capítulo no ha sido propuesto.

Este capítulo presenta el desarrollo de membranas catalíticas para ser aplicadas en la reacción de reformado seco de metano para la producción de H_2 . Para ello, se

propone utilizar como película selectiva membranas en base a Pd, sobre las cuales se deposita el catalizador de Ru(0,6%) o Rh(0,6%) soportados en el sistema binario $\text{La}_2\text{O}_3(27\%)\text{-SiO}_2$. El uso de 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) para incrementar o promover la adhesión durante la síntesis de diferentes materiales se encuentra reportado en la literatura. Huang y colaboradores desarrollaron una ruta de síntesis para mejorar la deposición de películas de zeolita [34] y ZIF-90 [35], mediante la modificación química de los soportes con APTES como molécula enlazante covalente. Los autores reportaron que el uso de grupos 3-aminopropilsilanos funcionó como enlazante molecular efectivo para atraer y anclar a la zeolita o el ZIF a la superficie del soporte durante la síntesis hidrotérmica (SH). En un trabajo previo del grupo [36], se reportó un cambio en la morfología y un incremento en la estabilidad de membranas de zeolita NaA sintetizadas en la superficie de sustratos porosos de acero inoxidable modificados con APTES. El flujo de permeación de hidrógeno a través de las membranas depositadas en la superficie de sustratos modificados con APTES permaneció estable luego de 10 días de evaluación a 200 °C.

El objetivo de esta parte de la Tesis fue optimizar las condiciones de síntesis de membranas catalíticas que serán empleadas para la producción de hidrógeno a partir del reformado seco de metano; en este sistema, la fase activa es depositada sobre la superficie de una película selectiva en base a Pd. Una de las cosas más importantes a considerar para lograr incrementar las conversiones de los reactivos de la reacción es asegurar que una cantidad adecuada de catalizador se deposite en la superficie de la membrana en base a Pd. El efecto de la funcionalización de la superficie de la aleación empleando APTES, previo a la deposición del catalizador, fue evaluado y luego analizado empleando las técnicas de XPS, SEM-EDS y DRIFT. Se evaluaron las membranas catalíticas en base a catalizadores de Ru y Rh en la reacción DRM con el objetivo de obtener hidrógeno de elevada pureza. Estos resultados se presentan en el Capítulo 7.

5.3. Desarrollo de membranas catalíticas en base a Ru y Rh soportados sobre un sistema binario $\text{La}_2\text{O}_3(27\%)\text{-SiO}_2$

Con el objetivo final de optimizar la síntesis de membranas catalíticas en base a Ru y Rh soportados sobre un sistema binario $\text{La}_2\text{O}_3(27\%)\text{-SiO}_2$, se propuso la deposición del catalizador empleando dos configuraciones: la primera consiste en depositar el catalizador sobre la película selectiva en base a Pd y la otra sobre el lado opuesto a dicha película (es decir, sobre el acero inoxidable que constituye el soporte). En la Figura 5.1 se presentan las dos configuraciones mencionadas: en la parte superior la variante en la cual el catalizador se deposita directamente sobre la aleación de Pd (Figura 5.1 a), mientras que en la parte inferior se presenta la alternativa con el catalizador depositado en el lado opuesto a la membrana en base a Pd (Figura 5.1 b).

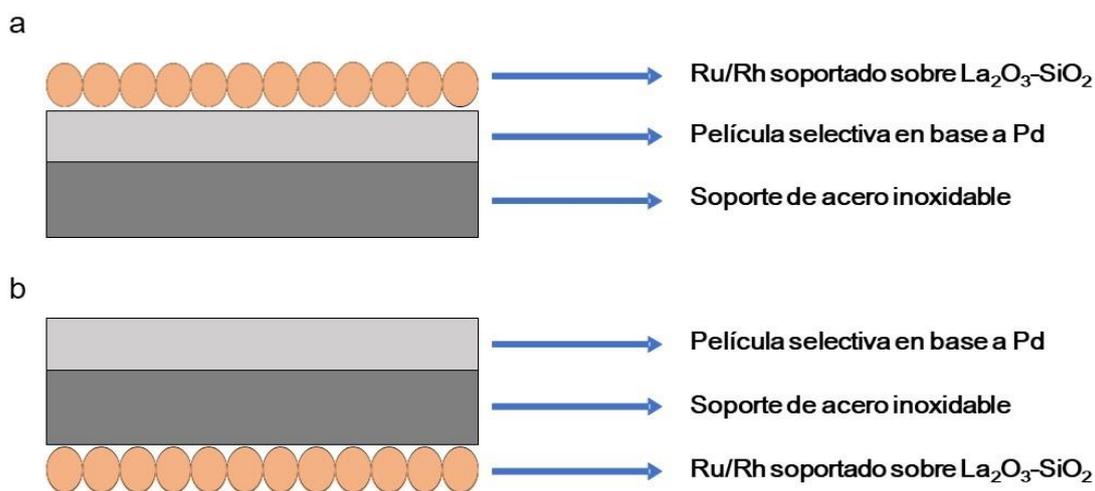


Figura 5.1. Configuraciones empleadas para el desarrollo de las membranas catalíticas en base a Ru o Rh soportados sobre un sistema binario $\text{La}_2\text{O}_3(27\%)\text{-SiO}_2$. En la parte superior se presenta la variante en la cual el catalizador se deposita sobre la aleación de Pd (a), mientras que en la parte inferior se muestra la alternativa con el catalizador depositado en el lado opuesto a la membrana en base a Pd (b).

En la Tabla 5.1 se presentan las características principales de las membranas evaluadas en este capítulo. La nomenclatura empleada para las membranas modificadas con APTES es PdAu-NPSS-APTES(X), donde NPSS significa disco no poroso de acero inoxidable (por sus siglas en inglés), mientras que la X se refiere a la concentración de APTES en la solución ([% v/v]) empleada en la etapa de funcionalización. Por otro lado, la nomenclatura empleada para las membranas catalíticas sintetizadas es PdAu/PdAuAg-PSS-Ru/Rh-MC(Y), donde PSS significa disco poroso de acero inoxidable (por sus siglas en inglés), Ru/Rh se refiere a la fase activa que constituye la membrana catalítica, mientras que la Y simboliza el número de la membrana catalítica.

Tabla 5.1. Membranas evaluadas en este capítulo.

Muestra	Concentración de APTES [% v/v]	Mesh	Tratamiento térmico ^a	Ganancia de masa [mg] ^b	Etanol
Membranas funcionalizadas					
PdAu-NPSS-APTES(0,1)	0,1	-	No	-	No
PdAu-NPSS-APTES(0,5)	0,5	-	No	-	No
PdAu-NPSS-APTES(1,0)	1,0	-	No	-	No
Membranas catalíticas					
PdAu-PSS-Ru-MC1^c	-	-	No	15,4	Sí
PdAu-PSS-Ru-MC2^c	0,1	-	No	7,0	Sí
PdAu-PSS-Ru-MC3^c	0,1	100	No	4,7	Sí
PdAu-PSS-Ru-MC4^c	0,1	200	No	0,6	Sí
PdAu-PSS-Ru-MC5^c	1,0	100	Sí	10,0	Sí
PdAu-PSS-Rh-MC6^d	1,0	100	No	9,0	Sí
PdAu-PSS-Rh-MC7^d	1,0	100	No	12,0	Sí
PdAu-PSS-Rh-MC8^e	-	100	No	21,7	Sí
PdAu-PSS-Rh-MC9^f	1,0	100	No	40,3	Sí
PdAuAg-PSS-Rh-MC10^g	1,0	100	No	44,3	Sí

^a Tratamiento térmico del catalizador Ru(0,6%)/La₂O₃(27%)-SiO₂ en flujo de Ar a 300 °C durante 2 h, previo a su dispersión en etanol anhidro.

^b Ganancia de masa luego de la deposición del catalizador y del secado en estufa a 80 °C.

^c Membrana catalítica en base a Ru(0,6%)/La₂O₃(27%)-SiO₂, con el catalizador depositado por recubrimiento-inmersión sobre la aleación en base a Pd selectiva a H₂.

^d Membrana catalítica en base a Rh(0,6%)/La₂O₃(27%)-SiO₂, con el catalizador depositado por recubrimiento-inmersión sobre la aleación en base a Pd selectiva a H₂.

^e Membrana catalítica en base a Rh(0,6%)/La₂O₃(27%)-SiO₂, con el catalizador depositado por recubrimiento-inmersión del lado opuesto de la aleación en base a Pd selectiva a H₂.

^f Membrana catalítica binaria en base a Rh(0,6%)/La₂O₃(27%)-SiO₂, con el catalizador depositado por goteo a partir de una suspensión en ultrasonido sobre la aleación en base a Pd selectiva a H₂.

^g Membrana catalítica ternaria en base a Rh(0,6%)/La₂O₃(27%)-SiO₂, con el catalizador depositado por goteo a partir de una suspensión en ultrasonido sobre la aleación en base a Pd selectiva a H₂.

5.3.1. Funcionalización con APTES

Luego de las deposiciones metálicas descritas con detalle en el Capítulo 2, las membranas PdAu y PdAuAg fueron sometidas a un tratamiento térmico a 500 °C en flujo de hidrógeno durante 5 y 7 días, respectivamente. En todos los casos se observó la

formación completa de la aleación en la fase fcc. En concordancia con lo reportado en publicaciones anteriores, las membranas PdAu sintetizadas presentan una composición atómica volumétrica de oro cercana al 5% at. de oro y un espesor aproximado de 14 μm [37].

Como el objetivo de este capítulo de Tesis es la obtención de membranas catalíticas en base a películas de aleaciones de paladio, se evaluaron diferentes parámetros de síntesis; por un lado, la funcionalización de la aleación con APTES para incrementar la adherencia del catalizador y, por otra parte, el tamaño de partícula del catalizador, con el fin de incrementar la dispersión del mismo sobre la superficie de la membrana. En una primera etapa se optimizó la funcionalización de la superficie de membranas PdAu con APTES; para ello se prepararon las membranas denominadas PdAu-NPSS-APTES(0,1), PdAu-NPSS-APTES(0,5) y PdAu-PSS-APTES(1,0), empleando discos no porosos de acero inoxidable con aleaciones PdAu depositadas sobre ellos. Se evaluaron tres concentraciones diferentes de APTES (0,1, 0,5 y 1,0% v/v), empleando tolueno anhidro como solvente.

En la literatura se han reportado cuatro tipos de interacciones entre la molécula de APTES y una superficie (Figura 5.2). Uno o dos de los grupos etoxi de las moléculas de APTES se pueden enlazar con los grupos hidroxilo de la superficie (tipos II y I, respectivamente), lo cual ocasionaría una menor disponibilidad de los grupos amino terminales para el anclaje posterior del catalizador. Otro caso posible el de tipo III, en donde se pueden establecer enlaces de tipo puente hidrógeno entre algunos grupos amino terminales y los grupos hidroxilos del sustrato, anclando el terminal amino e impidiendo su interacción con lo que se quiera anclar por encima (en nuestro caso el catalizador) [38, 39]. Si la molécula de APTES se adsorbe en la superficie a través de todos sus terminales etoxi, se obtiene la estructura de trípode tipo IV mostrada en la Figura 5.2. Esta situación maximiza la cantidad de grupos amino orientados en una posición favorable para el anclaje posterior de otros compuestos, tales como nanopartículas de Au [39]. Estos diferentes tipos de orientación de las moléculas de APTES juegan un rol importante en la modificación de las propiedades de mojabilidad superficial de los sustratos, ocasionando un enlace fuerte o débil entre el APTES y, por ejemplo, nanopartículas de metales tales como Au o Ag [38, 40].

Comenzando con la descripción de las membranas funcionalizadas con diferentes concentraciones de APTES, en primer lugar, se analizaron los difractogramas obtenidos mediante DRX. En la Figura 5.3 se muestran los difractogramas correspondientes a las membranas PdAu-NPSS-APTES(0,1), PdAu-NPSS-APTES(0,5) y PdAu-NPSS-APTES(1,0). Se observan las reflexiones correspondientes a la aleación PdAu en fase fcc en las tres muestras evaluadas, sin observarse la aparición de otra fase.

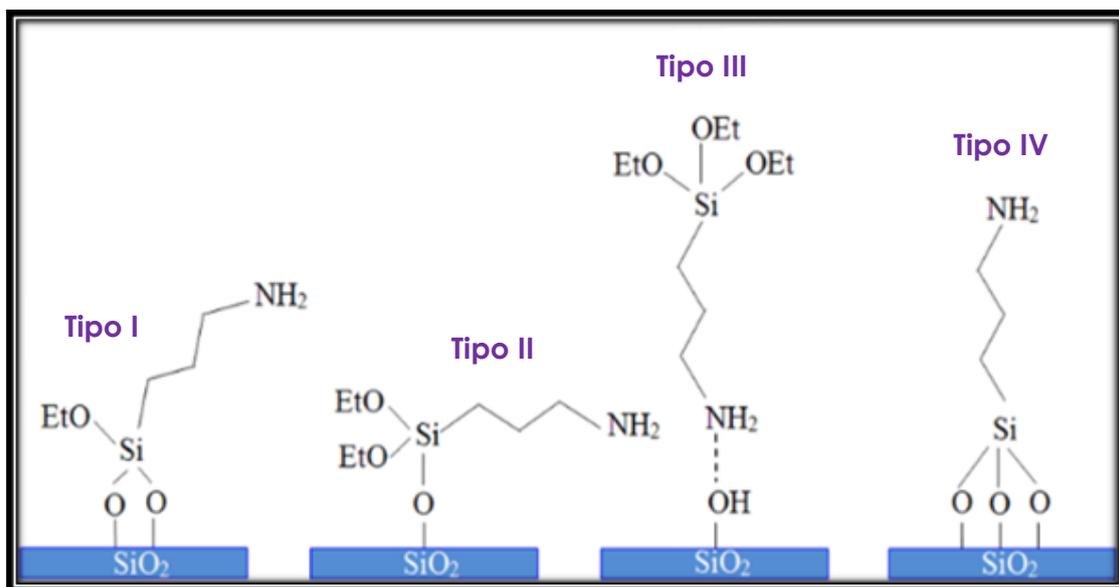


Figura 5.2. Representación esquemática de las posibles orientaciones de una molécula de APTES en sustratos con grupos OH terminales funcionalizados con 1% v/v APTES por 24 h (adaptado de [41]).

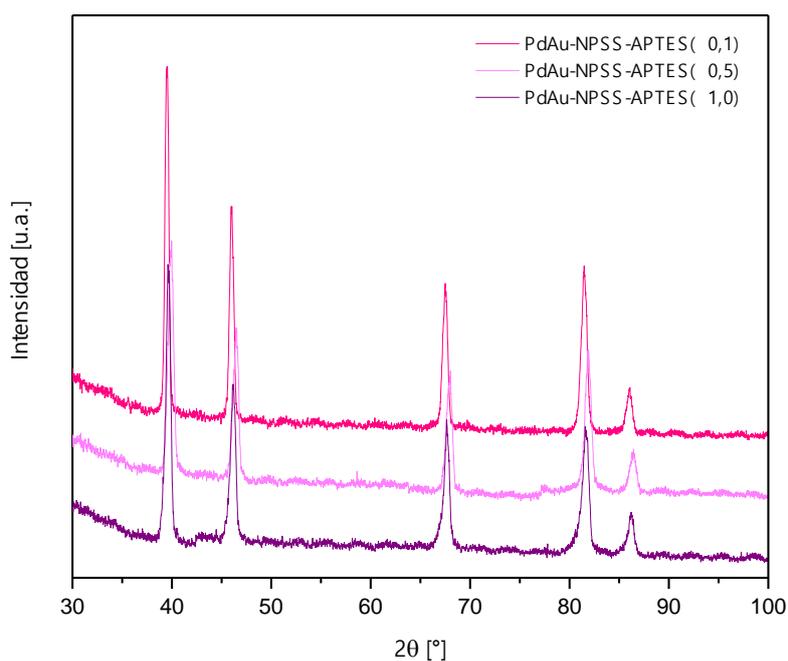


Figura 5.3. Difractogramas correspondientes a las muestras sintetizadas: PdAu-NPSS-APTES(0,1), PdAu-NPSS-APTES(0,5) y PdAu-NPSS-APTES(1,0).

Con el objetivo de evaluar si ocurrió el anclaje de las moléculas de APTES en la superficie de las aleaciones PdAu, las muestras fueron analizadas por XPS. En la Figura 5.4 se presentan los espectros correspondientes a la región del N 1s obtenidos para las membranas analizadas. En todos los casos, luego de realizar la modificación superficial con APTES, se detectaron dos picos correspondientes al N 1s localizados a 399,1 y 401,1

eV. Estos picos pueden ser asignados a los diferentes modos de anclaje de la molécula de APTES (acoplamiento directo mediante el grupo silano o acoplamiento reverso a través del grupo amino terminal). El anclaje de la molécula de APTES puede ocurrir mediante un enlace covalente entre los grupos óxido o hidroxilo de la superficie (formados como resultado de la exposición de la aleación PdAu al medio ambiente) con el grupo silano terminal de la molécula de APTES. De igual manera, los grupos hidroxilo de la superficie pueden reaccionar tanto con el extremo del Si para formar una superficie silanizada o con el grupo amino. Si el acoplamiento toma lugar de forma directa a partir de cualquiera de los hidroxilos del silano, el terminal NH_2 libre se observa a una energía de enlace de 399,4 eV. Por otro lado, si el anclaje ocurre de forma reversa, esto conduce a la aparición del pico del N 1s a una energía de enlace de 400,9 eV [42, 43]. Adicionalmente, este pico se ha asignado en la literatura a especies amino protonadas [42]. En el caso de todas las muestras preparadas en el marco de esta Tesis se observaron las dos señales, con una mayor contribución del pico ubicado a menor energía de enlace ($\sim 399,1$ eV) para las membranas funcionalizadas PdAu-NPSS-APTES(0,5) y PdAu-NPSS-APTES(1,0) (Figura 5.4).

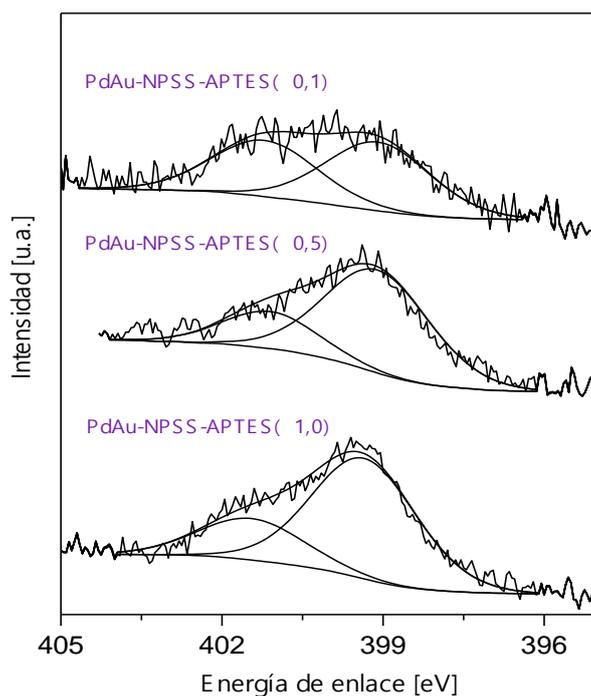


Figura 5.4. Espectros de XPS correspondientes a la zona del N 1s de las membranas funcionalizadas PdAu-NPSS-APTES(0,1), PdAu-NPSS-APTES(0,5) y PdAu-NPSS-APTES(1,0).

La presencia de silicio, detectada por XPS, sugiere que la modificación superficial efectivamente ocurrió, debido a que este elemento no se encuentra presente en la superficie de las aleaciones PdAu sin modificar. Por esta razón, la relación Si/Pd es una buena medida cuantitativa para la evaluación de la proporción de moléculas de APTES

ancladas a la superficie. Tanto las señales de paladio como de oro presentan, como es de esperar, un decrecimiento en su intensidad luego de la modificación superficial.

En la Figura 5.5 se presentan las relaciones atómicas superficiales y volumétricas Si/Pd, N/Pd y Si/(Pd + Au) para las membranas PdAu en función en la concentración de APTES empleada durante el procedimiento de funcionalización; estas relaciones fueron determinadas empleando XPS y EDS, respectivamente. Las composiciones volumétricas reportadas son un valor promedio de los datos obtenidos de 4 determinaciones para cada muestra, no observándose variaciones significativas entre las zonas analizadas. A partir de la observación de la curva resulta claro que el incremento en la concentración de APTES conduce a un incremento en las relaciones superficiales Si/Pd y N/Pd. Más aún, los resultados obtenidos sugieren que se alcanza una saturación superficial luego de emplear una concentración 0,5-1,0% v/v de APTES (Figura 5.5). Para una membrana PdAu sin modificar se determinó una relación N/Pd de 0,13, siendo este valor inferior al obtenido para las membranas PdAu funcionalizadas.

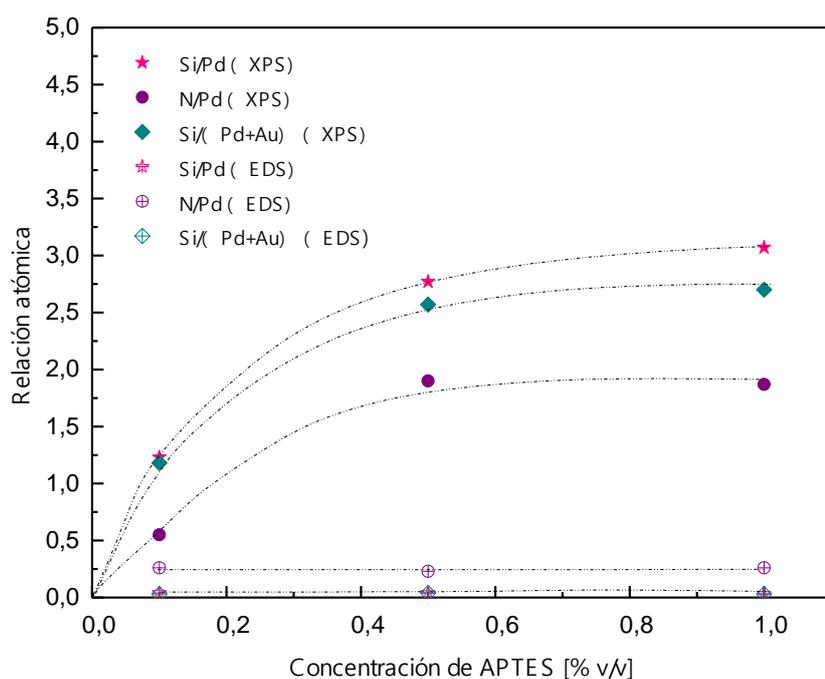


Figura 5.5. Variación de las relaciones atómicas superficiales y volumétricas en función de la concentración de APTES empleada en la etapa de funcionalización.

El nitrógeno detectado en la membrana PdAu sin funcionalizar probablemente proviene de un residuo del EDTA empleado en el baño de síntesis de la membrana. Sin embargo, se debe notar que la relación superficial Si/Pd es superior a la relación N/Pd en todas las muestras procesadas. Con respecto a las relaciones volumétricas Si/Pd y N/Pd, se puede observar que éstas presentan valores muy similares en todas las muestras

evaluadas (Figura 5.5). La relación atómica N/Si teórica para la molécula de APTES es 1, mientras que las relaciones experimentales obtenidas fueron 0,44, 0,68 y 0,65, para las membranas funcionalizadas PdAu-NPSS-APTES(0,1), PdAu-NPSS-APTES(0,5) y PdAu-NPSS-APTES(1,0), respectivamente.

Las muestras también fueron analizadas empleando DRIFT, con el objetivo de verificar el anclaje del APTES a la superficie PdAu (Figura 5.6). Se debe notar que todos los espectros representados exhiben patrones similares. Las bandas localizadas a 1107, 1087 y 1432 cm^{-1} , pueden ser atribuidas a la vibración de estiramiento simétrico Si-O-Si [44], a la vibración de estiramiento Si-O [45] y al modo de deformación del enlace Si-CH₂ [46], respectivamente. Las vibraciones de estiramiento asimétrico características de los grupos CH₂ de la cadena propilo del grupo silano pueden apreciarse a 2846 y 2906 cm^{-1} [47]. Esta vibración típica confirma el anclaje del agente con el grupo amino en la superficie [48]. Los picos ubicados a 1590, 1631 y 1462 cm^{-1} son asignados a la flexión asimétrica característica N-H ($\nu(\text{NH}_2)$) y a las vibraciones de flexión simétricas, respectivamente.

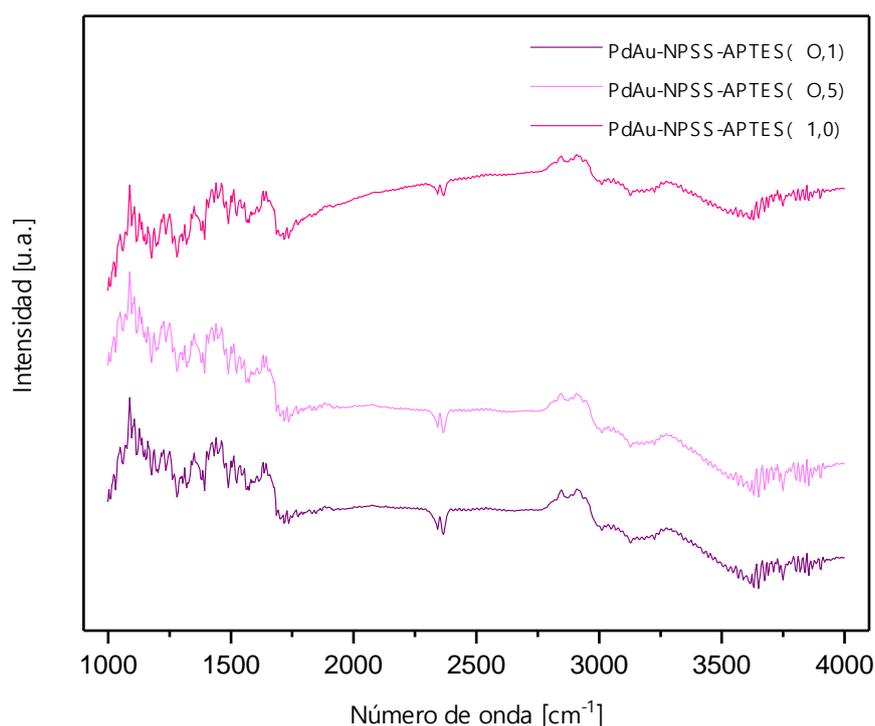


Figura 5.6. Espectros DRIFT de las membranas PdAu-NPSS-APTES(0,1), PdAu-NPSS-APTES(0,5) y PdAu-NPSS-APTES(1,0).

Con el objetivo de evaluar variaciones en la morfología de la aleación PdAu al funcionalizarla con APTES, se analizaron las diferentes membranas empleando SEM-EDS. Cuando se analiza la morfología de las muestras funcionalizadas, se observa una

variación en la estructura superficial al ser comparadas con una membrana PdAu que no fue funcionalizada con APTES, la cual presenta una morfología globular, característica de este tipo de membranas preparadas por deposición auto-catalítica (Figura 5.7 a, b).

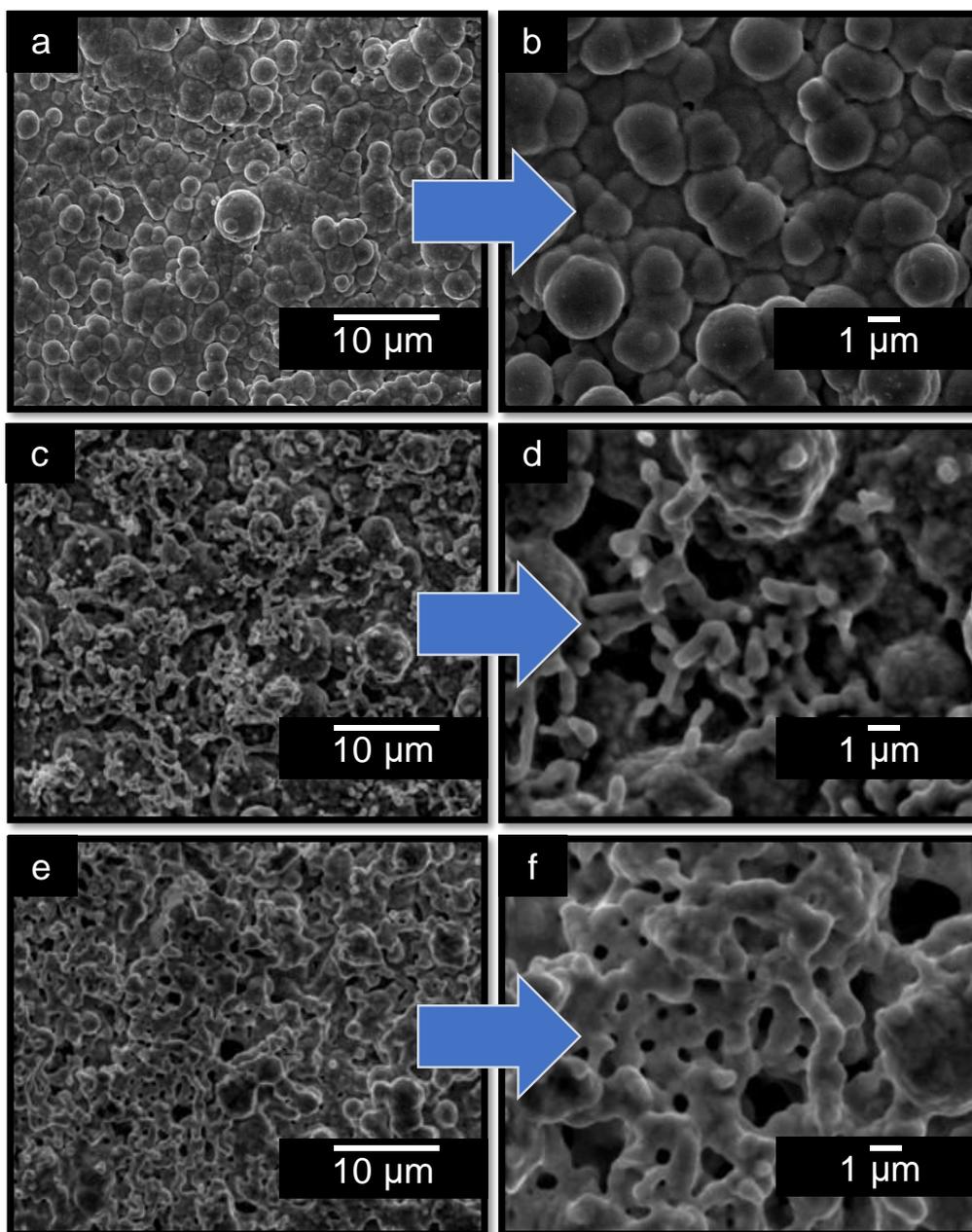


Figura 5.7. Vista superior obtenida empleando SEM de la membrana PdAu antes (a, b) y después de la funcionalización empleando una solución 0,1% v/v de APTES (c, d) y 1% v/v de APTES (e, f).

Teniendo en cuenta lo observado por SEM, cabe mencionar que no se encuentra reportada en la bibliografía la formación de estructuras características luego de la modificación con APTES de aleaciones PdAu. Cuando se incrementa la concentración de APTES, se aprecia un cambio en la morfología superficial de la membrana. En el caso

de la membrana PdAu-NPSS-APTES(0,1) (Figura 5.7 c, d), se observa claramente la formación de estructuras dendríticas. Por otro lado, la membrana PdAu-NPSS-APTES(1,0) exhibe un cambio más pronunciado en la morfología (Figura 5.7 e, f). Al observar distintas zonas de la misma muestra, se pudo apreciar una distribución homogénea de estas estructuras características en toda la superficie.

Con el objetivo de analizar la distribución elemental en diferentes regiones de las membranas funcionalizadas, se llevaron a cabo análisis mediante EDS en cuatro zonas de las membranas PdAu-NPSS-APTES(0,5) y PdAu-NPSS-APTES(1,0). Los valores reportados para cada zona fueron obtenidos de la media de diferentes puntos tomados en cada zona. La Tabla 5.2 resume la composición volumétrica determinada en las diferentes zonas de las muestras mencionadas. Al observar la Tabla 5.2, es importante destacar la existencia de una distribución uniforme de los elementos Pd, Si y N para todas las muestras evaluadas luego de la funcionalización con APTES.

Tabla 5.2. Composición volumétrica determinada por EDS de las membranas funcionalizadas PdAu-NPSS-APTES(0,5) y PdAu-NPSS-APTES(1,0).

Membrana	Composición elemental [%]			
	Pd	Au	Si	N
PdAu-NPSS-APTES(0,5)				
Zona 1	73,5	3,0	3,2	20,3
Zona 2	72,3	10,4	2,7	14,6
Zona 3	74,0	7,4	2,6	16,1
Zona 4	72,9	6,9	2,9	17,2
PdAu-NPSS-APTES(1,0)				
Zona 1	73,3	6,1	2,5	18,1
Zona 2	73,7	5,9	3,4	16,8
Zona 3	68,3	7,7	4,6	19,4
Zona 4	70,7	7,5	2,7	19,1

En la Figura 5.8 se muestra el mapeo elemental determinado por SEM-EDS para una zona de la muestra PdAu-NPSS-APTES(0,1) (Figura 5.8 a). Es posible observar a partir de la figura que existe una distribución elemental homogénea de los elementos Pd y Au que constituyen la aleación (Figura 5.8 b, c) y además del Si que proviene de la funcionalización superficial (Figura 5.8 d). Cabe mencionar que el Au parece estar más concentrado en las estructuras dendríticas (Figura 5.8 c).

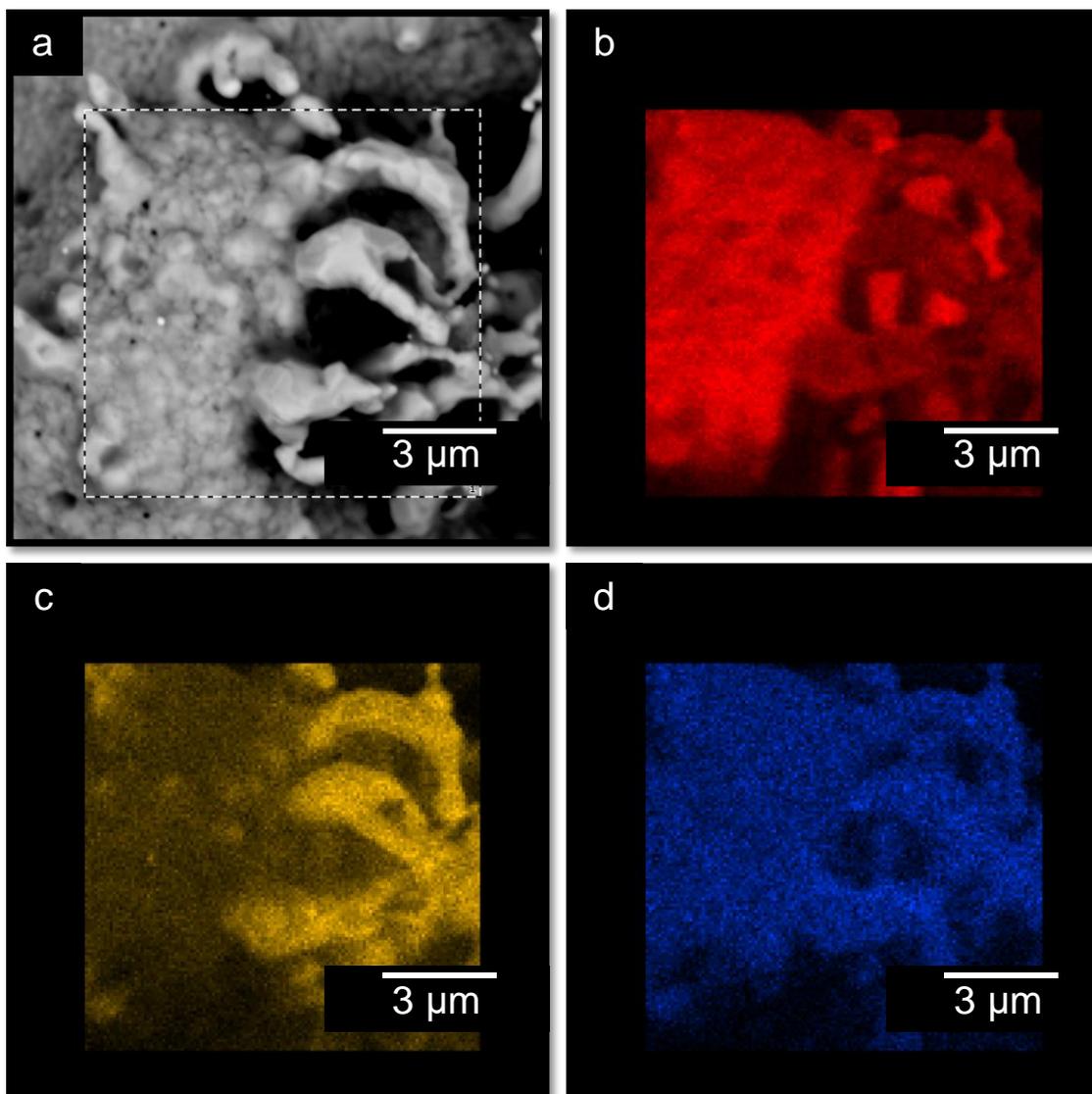


Figura 5.8. Mapeo elemental de la muestra PdAu-NPSS-APTES(0,1) (a), determinando los elementos Pd (b), Au (c) y Si (d).

Debido a que las membranas catalíticas (que es el objetivo final perseguido en esta parte de la Tesis) serán evaluadas en reacciones de reformado a elevadas temperaturas, se estudió la estabilidad térmica de las membranas funcionalizadas con APTES. Teniendo en cuenta esto, se analizó la morfología de la superficie de una membrana PdAu funcionalizada con 1% v/v de APTES antes y después de realizarle un tratamiento térmico durante 2 h en flujo de Ar empleando una rampa de calentamiento de $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta llegar a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. En la Figura 5.9 se presentan micrografías de la superficie externa de esta membrana obtenidas por SEM. Claramente, se aprecia que no existen cambios morfológicos visibles en la morfología de la membrana binaria funcionalizada luego del tratamiento térmico a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 5.9 c, d). En paralelo a los análisis morfológicos llevados a cabo empleando SEM, se determinó la composición superficial y volumétrica de la muestra funcionalizada con APTES antes y después del tratamiento térmico a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 h empleando XPS y EDS, respectivamente. Luego

de dicho tratamiento, se obtuvo un valor de 0,4 para la relación volumétrica N/Pd. Esta relación fue muy similar a la reportada para la muestra modificada previo al calentamiento (Figura 5.9 a, b).

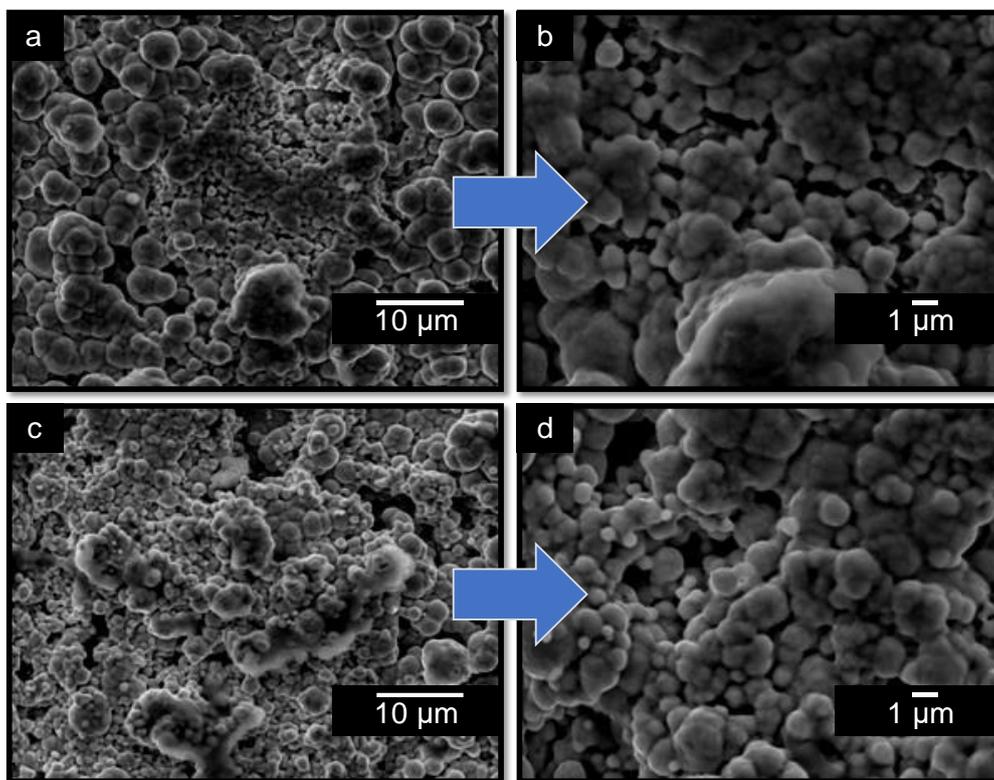


Figura 5.9. Membrana PdAu funcionalizada con 1% v/v de APTES antes (a, b) y después (c, d) del calentamiento a 550 °C / 2 h en flujo de Ar.

5.3.2. Deposición del catalizador sobre las membranas compuestas

Los catalizadores en base a Ru y Rh soportados en el sistema binario $\text{La}_2\text{O}_3(27\%)-\text{SiO}_2$ (con igual porcentaje de fase activa) fueron empleados para su deposición en la superficie de las aleaciones de Pd o en el lado opuesto. Durante el desarrollo de las membranas catalíticas se evaluaron diferentes variantes; una de ellas fue el empleo de APTES como agente funcionalizante para mejorar el anclaje y estabilidad del catalizador sobre la aleación en base a Pd, para lo cual se prepararon las membranas catalíticas PdAu-PSS-Ru-MC1 y PdAu-PSS-Ru-MC2. La primera (membrana catalítica PdAu-PSS-Ru-MC1) fue obtenida mediante inmersiones sucesivas de la superficie de la membrana PdAu en la suspensión del catalizador en base a Ru preparado previamente, luego de la formación de la aleación y sin realizar una funcionalización previa con APTES. En este caso, se llevaron a cabo 10 inmersiones sucesivas, seguidas de secado a temperatura ambiente. A pesar de que la ganancia de masa luego del secado a 80 °C fue cercana a 15 mg (Tabla 5.1), el recubrimiento del catalizador depositado no fue estable y se desprendió luego de su reducción a 550 °C durante 2 h en atmósfera de hidrógeno. Este proceso fue corroborado por la pérdida de masa. Considerando esta

observación, y con el objetivo de incrementar la adhesión y estabilidad del catalizador en la superficie de la membrana, se llevó a cabo una ruta de síntesis que incluyó la funcionalización de la superficie de la membrana PdAu con APTES. Cuando se emplea APTES para la modificación de la superficie de la aleación PdAu, el grupo amino terminal (-NH₂) de la molécula se hidroliza y así puede enlazar al catalizador, facilitando su anclaje a la superficie de la membrana. Por este motivo, es deseable obtener grupos amino superficiales sobre las muestras modificadas. La membrana PdAu-PSS-Ru-MC₂, funcionalizada con APTES previo a la deposición del catalizador, fue estable luego del calentamiento en flujo de Ar a 550 °C, presentando una pérdida de masa de catalizador despreciable luego del tratamiento. La morfología de la membrana catalítica PdAu-PSS-Ru-MC₂ se presenta en la Figura 5.10. Se observa una correcta deposición de catalizador sobre la superficie de la aleación PdAu (Figura 5.10 a, b), exhibiendo un cubrimiento homogéneo en toda la superficie de la membrana. Sin embargo, se aprecia una distribución no homogénea de tamaño de partículas del catalizador, presentando la formación de aglomerados.

5.3.2.1. Efecto del tamizado

A pesar de que la cobertura superficial de la muestra PdAu-PSS-Ru-MC₂ es homogénea, parece haber ciertos aglomerados de partículas de sólido. Con el fin de homogeneizar el tamaño de los aglomerados e incrementar la dispersión de catalizador en la superficie de las membranas PdAu, el polvo fue tamizado previo a su dispersión en etanol anhidro empleando dos mallas con diferente luz (100 y 200 mesh). Las membranas catalíticas PdAu-PSS-Ru-MC₃ y PdAu-PSS-Ru-MC₄ fueron preparadas empleando catalizadores en polvo con un tamaño de partícula menor a 149 y 74 μm, respectivamente. Las membranas fueron modificadas con una solución 0,1% v/v de APTES previo a la deposición del catalizador y fueron sometidas a 8 ciclos de inmersión-secado a temperatura ambiente. En la Figura 5.10 se presentan imágenes SEM de las membranas catalíticas PdAu-PSS-Ru-MC₃ (Figura 5.10 c, d) y PdAu-PSS-Ru-MC₄ (Figura 5.10 e, f), luego de la reducción a 550 °C durante 2 h en flujo de H₂. A partir del análisis morfológico de las membranas estudiadas, se observa una mayor cobertura en el caso de la membrana PdAu-PSS-Ru-MC₃, lo cual es consistente con la mayor ganancia de masa (Tabla 5.1). Cuando se comparan las morfologías de las membranas PdAu-PSS-Ru-MC₂ y PdAu-PSS-Ru-MC₃, se aprecia una superficie más homogénea y con menores aglomerados de catalizador en el caso de la última. La membrana catalítica preparada con partículas de catalizador de tamaño menor a 74 μm (PdAu-PSS-Ru-MC₄) presentó una escasa cobertura a igual número de ciclos de inmersión-secado que la membrana catalítica PdAu-PSS-Ru-MC₃. Esto podría deberse al hecho de que las partículas de menor tamaño utilizadas para preparar la membrana PdAu-PSS-Ru-MC₄ tendrían una menor adhesión a la membrana PdAu que las de mayor tamaño empleadas para la

muestra PdAu-PSS-Ru-MC3. En las imágenes de la superficie de la membrana catalítica PdAu-PSS-Ru-MC4 se puede apreciar una gran región sin recubrimiento de catalizador, que exhibe la morfología característica tipo coliflor de las aleaciones PdAu preparadas mediante el método de deposición auto-catalítica. Por el contrario, las regiones de la muestra PdAu-PSS-Ru-MC3 presentan una menor aglomeración y una cobertura uniforme con partículas de catalizador de tamaño homogéneo.

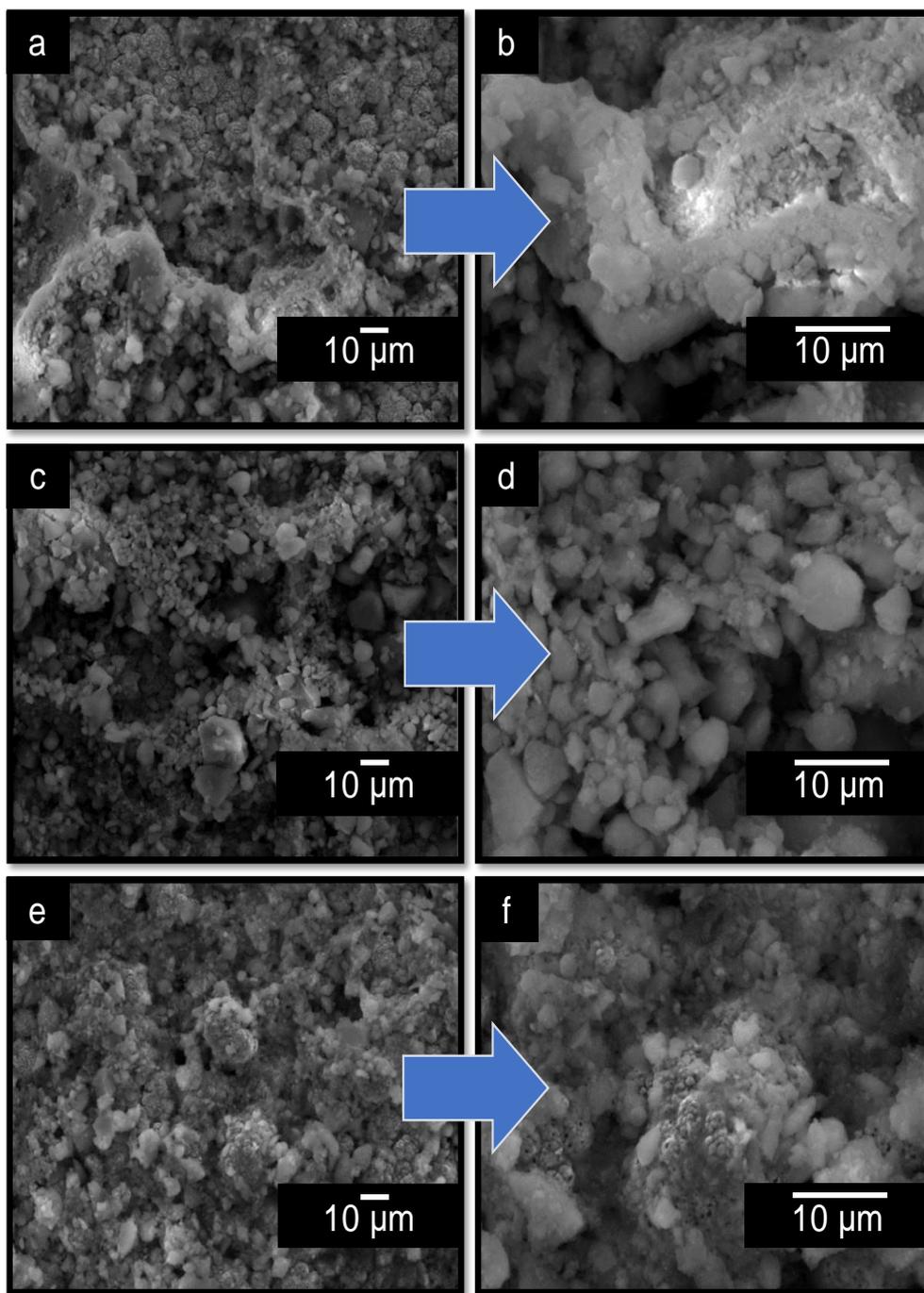


Figura 5.10. Efecto del tamizado del catalizador en el recubrimiento superficial de las membranas catalíticas PdAu-PSS-Ru-MC2 sin tamizar (a, b), PdAu-PSS-Ru-MC3 tamizado con 100 mesh (c, d) y PdAu-PSS-Ru-MC4 tamizado con 200 mesh (e, f).

Mediante el empleo de la técnica de SEM, se obtuvieron además imágenes de la superficie externa de las membranas catalíticas en base a Ru (PdAu-PSS-Ru-MC5, Figura 5.11 a, b) y en base a Rh (PdAu-PSS-Rh-MC6, Figura 5.11 c, d). En estas muestras, el catalizador tamizado en malla 100 mesh fue dispersado en etanol anhidro y depositado en la superficie de las membranas PdAu funcionalizadas con una solución 1% v/v de APTES. Bajo las mismas condiciones de síntesis, el recubrimiento de los catalizadores en la superficie de ambas membranas PdAu fue homogéneo, observándose partículas o aglomerados de tamaño similar (de hasta 10 μm). Es posible enfatizar que las membranas catalíticas preparadas de esta manera, es decir funcionalizando la superficie con APTES previo a la deposición del catalizador, no presentan pérdida de peso ni desprendimiento luego de la reducción a 550 $^{\circ}\text{C}$ en atmósfera de hidrógeno.

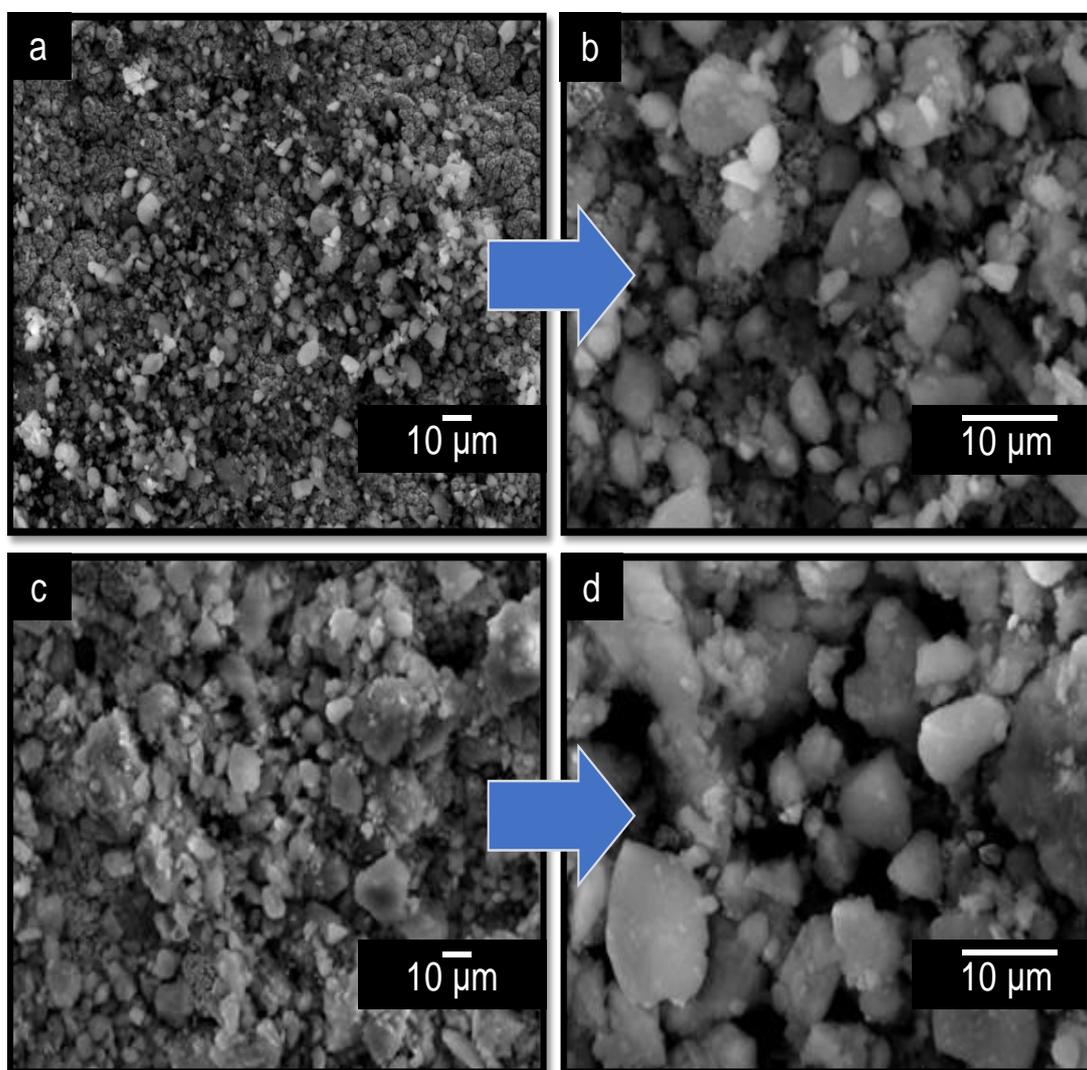


Figura 5.11. Morfología de la superficie externa de las membranas catalíticas PdAu-PSS-Ru-MC5 (a, b) y PdAu-PSS-Rh-MC6 (c, d).

La Figura 5.12 a muestra una vista de la sección transversal obtenida por SEM de la membrana PdAu-PSS-Rh-MC6. La aleación PdAu presenta un espesor promedio de 13

μm , exhibiendo una composición atómica cercana al 5% at. de Au. En la parte superior de la aleación PdAu se aprecia el depósito de catalizador Rh(0,6%)/La₂O₃(27%)-SiO₂; éste presenta un espesor aproximado de 12 μm , siendo homogéneo en las diferentes zonas evaluadas. Con el objetivo de determinar la homogeneidad en la composición a través del espesor de la membrana compuesta preparada en base a Rh, se realizó un barrido de EDS en línea en la sección transversal de la membrana catalítica PdAu-PSS-Rh-MC6. Como se muestra en la Figura 5.12 b, los elementos O, Si y La disminuyen a medida que se alcanza la capa de la aleación PdAu (~ 7 μm). Por otro lado, las proporciones de Pd y Au se incrementan, lo que indica la presencia de la capa de aleación PdAu. Por otro lado, en ambas zonas (recubrimiento de catalizador en base a Rh y aleación PdAu), la membrana catalítica exhibió una distribución elemental homogénea en el espesor.

Al realizar este barrido en línea no se pudo determinar el Rh debido a su baja concentración. Sin embargo, como se muestra en la Tabla 5.3, el contenido de Rh si pudo ser determinado en las mediciones puntuales realizadas en distintas zonas de la membrana catalítica PdAu-PSS-Rh-MC6. Los resultados obtenidos indican que la composición volumétrica en peso de los distintos elementos que componen el catalizador se mantiene constante en las zonas evaluadas.

Tabla 5.3. Composición volumétrica en peso de la membrana catalítica PdAu-PSS-Rh-MC6, determinada por EDS.

Zona	Porcentaje en peso			
	O	Si	La	Rh
1	60,8	14,1	24,6	0,59
2	61,3	16,0	22,1	0,53

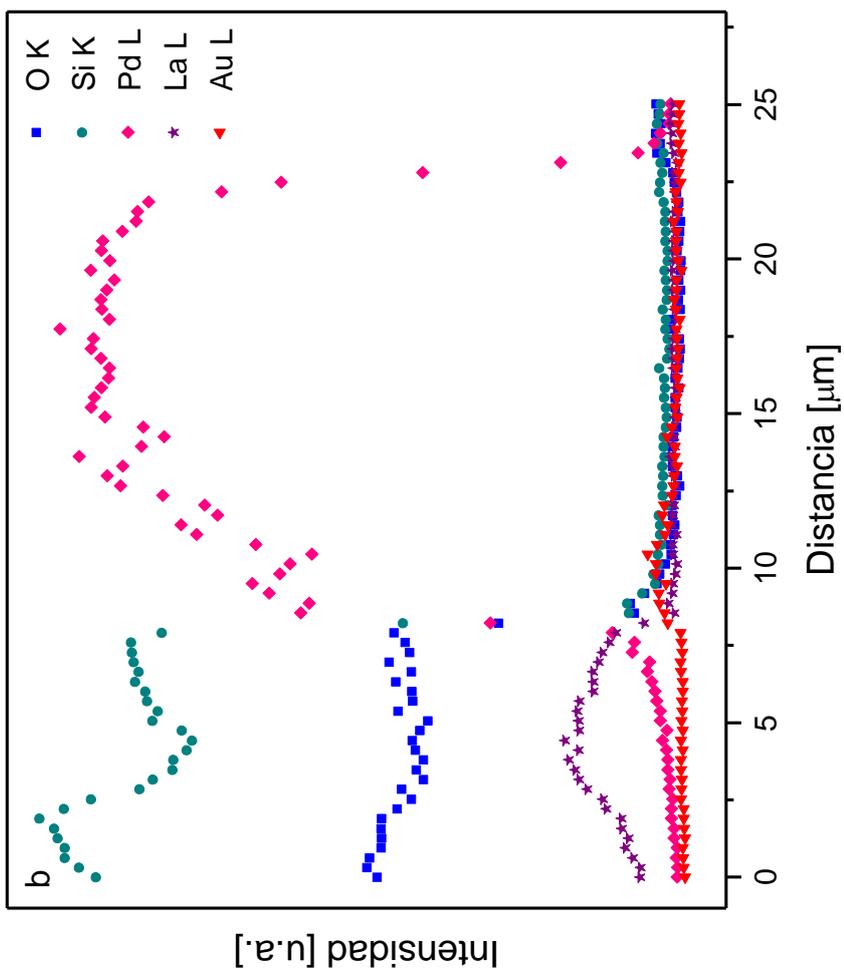
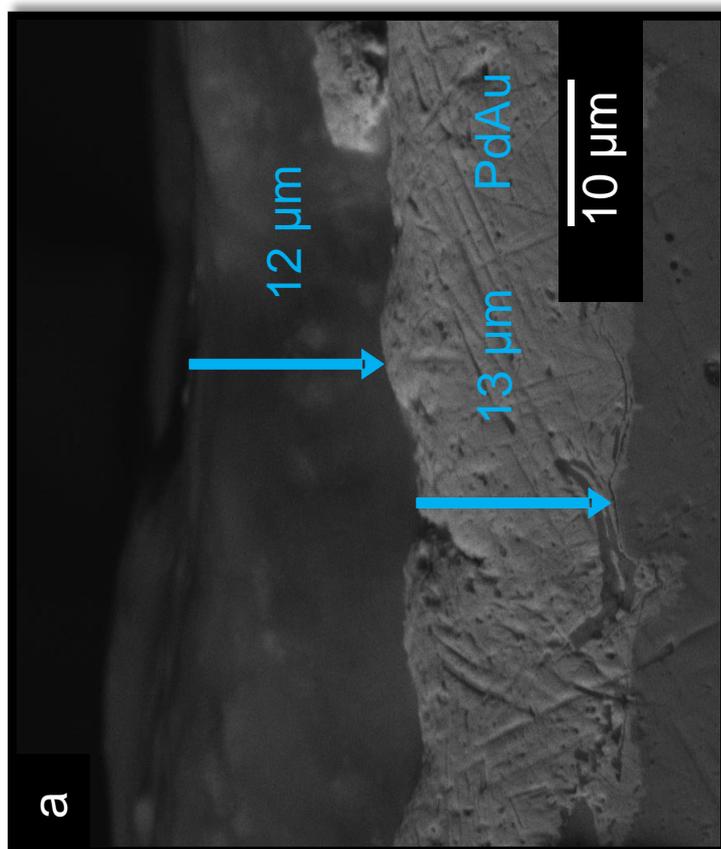


Figura 5.12. Vista SEM de la sección transversal (a) y barrido EDS en línea (b) de la membrana catalítica PdAu-PSS-Rh-MC6.

5.3.2.2. Deposición del catalizador del lado opuesto de la aleación en base a Pd

Con el objetivo de obtener una mayor ganancia de masa en la membrana catalítica y, por ende, un aumento en las conversiones obtenidas, se evaluó la deposición del catalizador en base a Rh en el lado opuesto de la aleación de Pd empleando el método de recubrimiento por inmersión. En la Figura 5.13 se observan, a diferente magnificación, imágenes obtenidas por SEM de la superficie de la membrana PdAu-PSS-Rh-MC8.

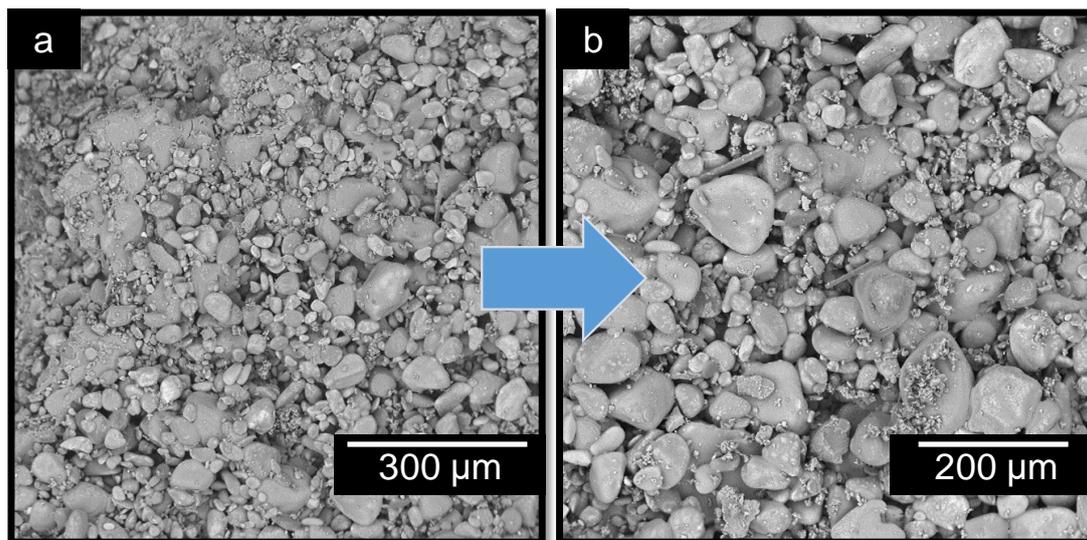


Figura. 5.13. Imágenes SEM, obtenidas a diferente magnificación, de la superficie externa de la membrana catalítica PdAu-PSS-Rh-MC8.

A partir de las imágenes obtenidas, se observa un recubrimiento de las partículas de catalizador sobre la superficie porosa del soporte de acero inoxidable (las partículas más pequeñas observadas en la Figura 5.13 b). Por otro lado, en las imágenes se observan también partículas de mayor tamaño. Esta membrana catalítica presentó una mayor ganancia de masa (incluso sin el empleo de la funcionalización superficial con APTES previo a la deposición del catalizador), que la respectiva preparada depositando el catalizador por inmersión-secado sobre la aleación. Esto podría deberse a la estructura porosa exhibida por el acero inoxidable, ya que las partículas ingresan en los poros de diferente tamaño, acomodándose mejor y permitiendo una mayor ganancia de masa.

En la Tabla 5.4 se presenta la composición volumétrica en peso obtenida por EDS para dos zonas de la membrana PdAu-PSS-Rh-MC8. Los resultados obtenidos indican que la composición volumétrica de los distintos elementos que componen el catalizador se mantiene constante en las zonas evaluadas. Por otro lado, estos resultados son muy similares a los reportados en la Tabla 5.3 para membrana catalítica PdAu-PSS-Rh-MC6;

esto permite suponer que, al variar la superficie de deposición, la composición del catalizador depositado no se ve afectada.

Tabla 5.4. Composición volumétrica en peso de la membrana catalítica PdAu-PSS-Rh-MC8, determinada por EDS.

Zona	Porcentaje en peso			
	O	Si	La	Rh
1	51,1	23,5	24,9	0,50
2	54,3	19,9	25,3	0,53

5.3.2.3. Deposición del catalizador por goteo sobre la película selectiva en base a Pd

Otra de las variantes estudiadas con el objetivo de incrementar la ganancia de masa de catalizador (y, por ende, las conversiones obtenidas en reacción) fue depositar el mismo mediante goteo a partir de una suspensión en etanol anhidro, pero mantenida en ultrasonido mientras se efectúa la deposición a temperatura ambiente. Se evaluó este tipo de deposición empleando como sustrato una aleación binaria PdAu (PdAu-PSS-Rh-MC9) y una ternaria (PdAuAg-PSS-Rh-MC10). Esta variante experimental permitiría disminuir el tamaño de las partículas de catalizador, incrementando la homogeneidad en cuanto a las dimensiones.

Se comparó el tamaño de partícula obtenido cuando el catalizador sin tamizar y el tamizado con una malla de 100 mesh se dispersaron en etanol anhidro y se mantuvieron 15 min en ultrasonido. En ambos casos se pesó una masa cercana a 26 mg de catalizador y se la dispersó en 1,5 mL de etanol. En la Figura 5.14 se presentan los resultados obtenidos por DLS para los catalizadores de Rh con los dos tratamientos mencionados. Para el caso del catalizador sin tamizar dispersado en etanol y sonicado durante 15 min previo a la medición en DLS (Figura 5.14), se observa una distribución bimodal con una media aproximada de tamaño de partícula de 713 μm . Por otro lado, para el caso del catalizador que fue tamizado empleando una malla 100 mesh, se obtuvo un tamaño promedio de partícula de 254 μm . Estos resultados demuestran que el tamizado del catalizador, combinado con la aplicación de ultrasonido, permite obtener un menor tamaño de partícula. Empleando este protocolo se sintetizaron las membranas catalíticas PdAu-PSS-Rh-MC9 y PdAuAg-PSS-Rh-MC10.

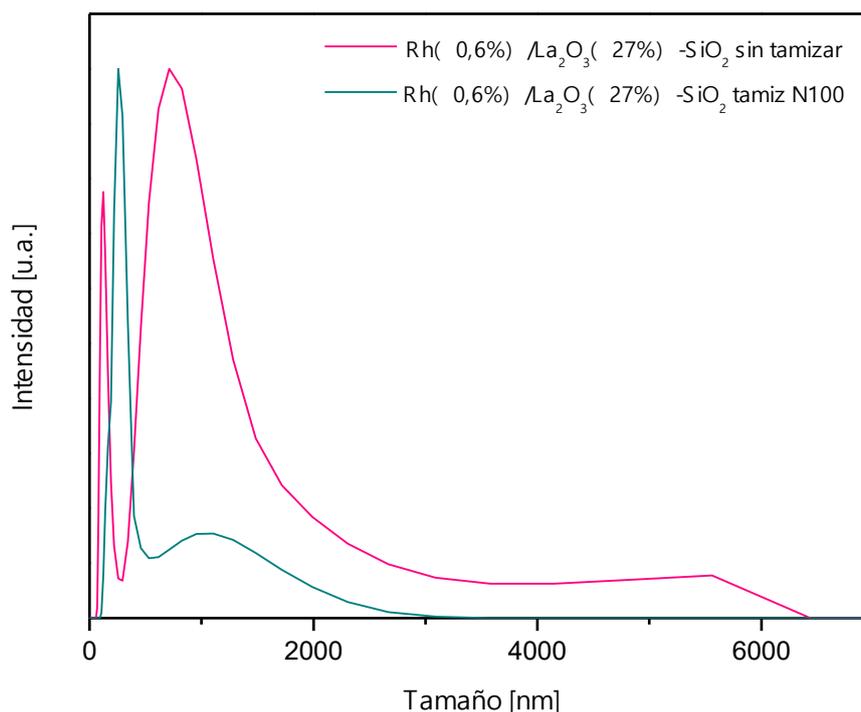


Figura 5.14. Perfiles de DLS obtenidos para el catalizador Rh(0,6%)/La₂O₃(27%)-SiO₂ sin tamizar y tamizado con malla N 100, dispersados en etanol anhidro y tratados en ultrasonido durante 15 min.

En la Figura 5.15 se presentan imágenes SEM, a diferentes magnificaciones, de las membranas catalíticas PdAu-PSS-Rh-MC9 (Figura 5.15 a, b) y PdAuAg-PSS-Rh-MC10 (Figura 5.15 c, d). Para la preparación de estas membranas se dispersaron 74,4 mg de polvo de Rh(0,6%)/La₂O₃(27%)-SiO₂ en 3 mL de etanol anhidro. Se trató la suspensión 30 min en ultrasonido y luego se comenzó con la deposición por goteo. Una vez depositada toda la suspensión se permitió el secado en estufa a 80 °C. Ambas membranas catalíticas exhibieron una mayor ganancia de masa, lo que podría deberse al menor tamaño de partícula obtenido al mantener la suspensión del catalizador en ultrasonido.

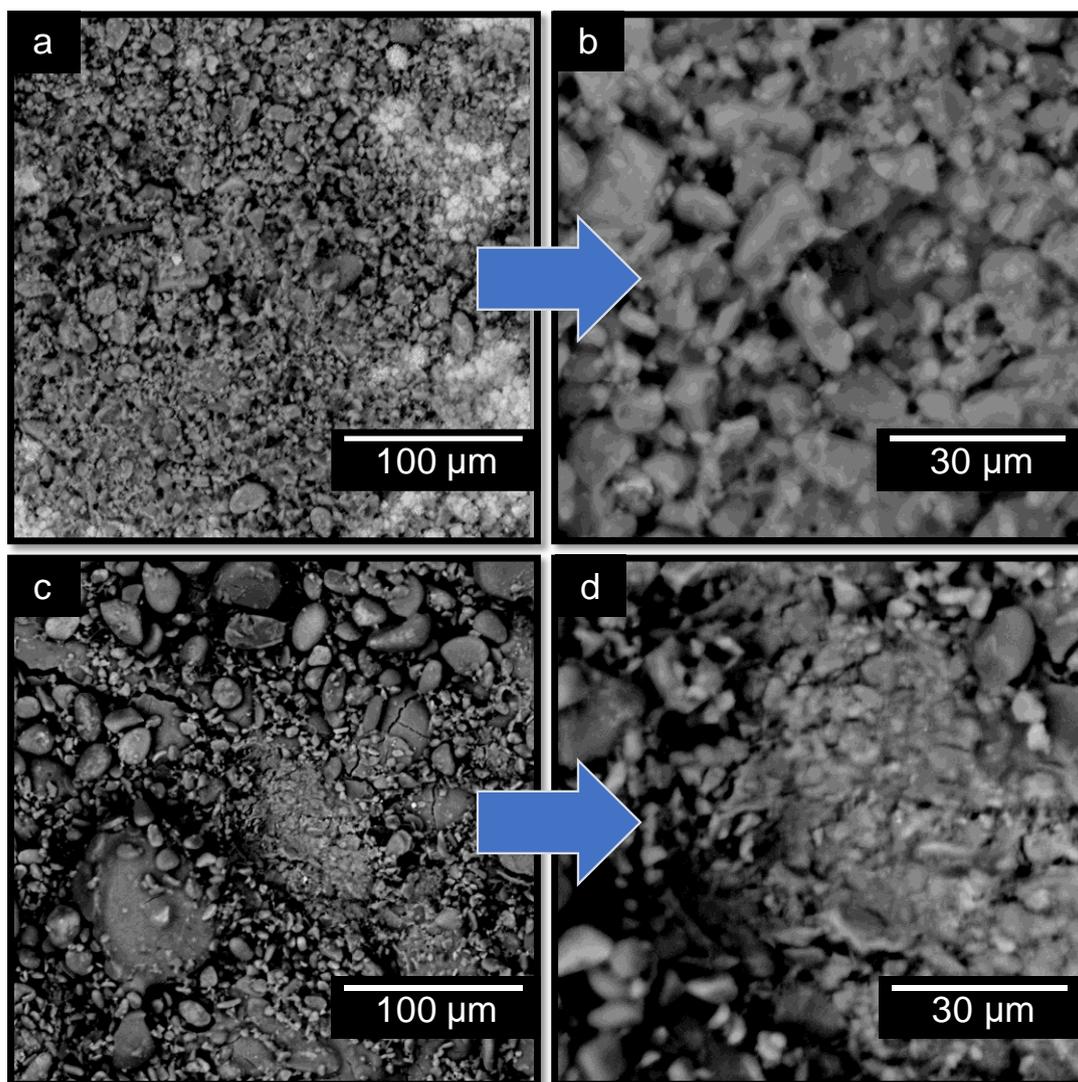


Figura 5.15. Imágenes SEM, obtenidas a diferente magnificación, de la superficie externa de las membranas catalíticas PdAu-PSS-Rh-MC9 (a, b) y PdAuAg-PSS-Rh-MC10 (c, d).

En la Tabla 5.5 se presenta la composición volumétrica en peso obtenida por EDS para dos zonas de la membrana PdAu-PSS-Rh-MC9. Los resultados indican que la composición volumétrica de los distintos elementos que componen el catalizador se mantiene constante en las zonas evaluadas. Por otro lado, estos resultados son muy similares a los mostrados en las Tablas 5.3 y 5.4 (membranas catalíticas preparadas por inmersión-secado, con el catalizador depositado sobre la aleación y en el lado opuesto, respectivamente), lo que permite suponer que el método de deposición no afecta la composición del catalizador depositado.

Tabla 5.5. Composición volumétrica en peso de la membrana catalítica PdAu-PSS-Rh-MC9, determinada por EDS.

Zona	Porcentaje en peso			
	O	Si	La	Rh
1	63,7	14,6	21,2	0,54
2	61,8	14,5	23,2	0,51

5.4. Conclusiones parciales

Las membranas en base a aleaciones de Pd fueron funcionalizadas empleando APTES. Al aumentar la concentración de APTES empleada en la modificación superficial se produjo un incremento en las relaciones superficiales Si/Pd y N/Pd. Cuando se empleó una concentración entre 0,5-1,0% v/v de APTES, se alcanzó la saturación superficial a la vez que las relaciones volumétricas Si/Pd y N/Pd permanecieron aproximadamente constantes en todas las muestras analizadas.

Las membranas funcionalizadas con APTES exhibieron una elevada estabilidad frente al tratamiento térmico a 550 °C durante 2 h en flujo de Ar.

Se sintetizaron membranas catalíticas en base a Ru y a Rh soportados sobre un sistema binario La₂O₃-SiO₂, empleando el método de recubrimiento por inmersión a partir de una suspensión del catalizador en etanol anhidro. Se evaluaron diferentes alternativas, siendo la más prometedora la realización de un tamizado del catalizador con una malla que permitió obtener partículas con un tamaño menor a 149 µm, seguido de la aplicación de ultrasonido, con el objetivo de reducir el tamaño de partícula del catalizador e incrementar la homogeneidad.

5.5. Bibliografía

- [1] F. Bilgili, E. Koçak, Ü. Bulut, The dynamic impact of renewable energy consumption on CO₂ emissions: A revisited environmental Kuznets curve approach, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 54 (2016) 838-845.
- [2] M.R. Rahimpour, M. Bayat, Production of ultrapure hydrogen via utilizing fluidization concept from coupling of methanol and benzene synthesis in a hydrogen-permselective membrane reactor, *Int. J. Hydrog. Energy* 36 (2011) 6616-6627.
- [3] A. Hedayati, O. Le Corre, B. Lacarrière, J. Llorca, Dynamic simulation of pure hydrogen production via ethanol steam reforming in a catalytic membrane reactor, *Energy* 117 (2016) 316-324.
- [4] D. Mendes, V. Chibante, J-M. Zheng, S. Tosti, F. Borgognoni, A. Mendes, L.M. Madeira, Enhancing the production of hydrogen via water-gas shift reaction using Pd-based membrane reactors, *Int. J. Hydrog. Energy* 35 (2010) 12596-12608.
- [5] S. Arora, R. Prasad, An overview on dry reforming of methane: Strategies to reduce carbonaceous deactivation of catalysts, *RSC Adv.* 6 (2016) 108668-108688.
- [6] J.M. Leimert, J. Karl, M. Dillig, Dry reforming of methane using a nickel membrane reactor, *Processes* 5 (2017) 82-95.
- [7] F. Gallucci, E. Fernandez, P. Corengia, M. van Sint Annaland, Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production, *Chem. Eng. Sci.* 92 (2013) 40-66.
- [8] 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.* 5 (2010) 35-47.
- [9] M.L. Bosko, J.F. Múnera, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, Dry reforming of methane in membrane reactors using Pd and Pd-Ag composite membranes on a NaA zeolite modified porous stainless steel support, *J. Membr. Sci.* 364 (2010) 17-26.
- [10] B. Faroldi, M.L. Bosko, J. Múnera, E. Lombardo, L. Cornaglia, Comparison of Ru/La₂O₂CO₃ performance in two different membrane reactors for hydrogen production, *Catal. Today* 213 (2013) 135-144.
- [11] T.A. Peters, M. Stange, H. Klette, R. Bredesen, High pressure performance of thin Pd-23%Ag/stainless steel composite membranes in water gas shift gas mixtures; influence of

dilution, mass transfer and surface effects on the hydrogen flux, *J. Membr. Sci.* 316 (2008) 119-127.

[12] G. Sierra Gallego, C. Batiot-Dupeyrat, J. Barrault, E. Florez, F. Mondragón, Dry reforming of methane over $\text{LaNi}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ (B = Mg, Co) perovskites used as catalyst precursor, *Appl. Catal., A* 334 (2008) 251-258.

[13] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts II. Reaction kinetics, *Appl. Catal., A* 142 (1996) 97-122.

[14] Z. Hou, P. Chen, H. Fang, X. Zheng, T. Yashima, Production of synthesis gas via methane reforming with CO_2 on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts, *Int. J. Hydrog. Energy* 31 (2006) 555-561.

[15] M. García-Diéguez, I.S. Pieta, M.C. Herrera, M.A. Larrubia, I. Malpartida, L.J. Alemany, Transient study of the dry reforming of methane over Pt supported on different $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, *Catal. Today* 149 (2010) 380-387.

[16] J.Z. Luo, Z.L. Yu, C.F. Ng, C.T. Au, CO_2/CH_4 reforming over Ni- $\text{La}_2\text{O}_3/5\text{A}$: An investigation on carbon deposition and reaction steps, *J. Catal.* 194 (2000) 198-210.

[17] Z. Zhang, X.E. Verykios, Mechanistic aspects of carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni catalysts, *Catal. Lett.* 38 (1996) 175-179.

[18] A.K. Avetisov, J.R. Rostrup-Nielsen, V.L. Kuchaev, J-H. Bak Hansen, A.G. Zyskin, E.N. Shapatina, Steady-state kinetics and mechanism of methane reforming with steam and carbon dioxide over Ni catalyst, *J. Mol. Catal. Chem.* 315 (2010) 155-162.

[19] A.D. Ballarini, S.R. de Miguel, E.L. Jablonski, O.A. Scelza, A.A. Castro, Reforming of CH_4 with CO_2 on Pt-supported catalysts: Effect of the support on the catalytic behavior, *Catal. Today* 107-108 (2005) 481-486.

[20] J. Kehres, J.G. Jakobsen, J.W. Andreasen, J.B. Wagner, H. Liu, A. Molenbroek, J. Sehested, I. Chorkendorff, T. Vegge, Dynamical properties of a Ru/ MgAl_2O_4 catalyst during reduction and dry methane reforming, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 21407-21415.

[21] K. Sutthiumporn, S. Kawi, Promotional effect of alkaline earth over Ni- La_2O_3 catalyst for CO_2 reforming of CH_4 : Role of surface oxygen species on H_2 production and carbon suppression, *Int. J. Hydrog. Energy* 36 (2011) 14435-14446.

[22] C. Carrara, J. Múnera, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, Kinetic and stability studies of Ru/ La_2O_3 used in the dry reforming of methane, *Top. Catal.* 51 (2008) 98-106.

- [23] P. Ferreira-Aparicio, C. Márquez-Alvarez, I. Rodríguez-Ramos, Y. Schuurman, A. Guerrero-Ruiz, C. Mirodatos, A transient kinetic study of the carbon dioxide reforming of methane over supported Ru catalysts, *J. Catal.* 184 (1999) 202-212.
- [24] Z. Zhang, X.E. Verykios, S.M. MacDonald, S. Affrossman, Comparative study of carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La₂O₃ and conventional nickel-based catalysts, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 744-754.
- [25] G. Jones, J.G. Jakobsen, S.S. Shim, J. Kleis, M.P. Andersson, J. Rossmeisl, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, S. Helveg, B. Hinnemann, J.R. Rostrup-Nielsen, I. Chorkendorff, J. Sehested, J.K. Nørskov, First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts, *J. Catal.* 259 (2008) 147-160.
- [26] 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) 147-158.
- [27] B.M. Faroldi, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, Surface properties and catalytic behavior of Ru supported on composite La₂O₃-SiO₂ oxides, *Appl. Catal., A* 369 (2009) 15-26.
- [28] N. Prasetya, Z. Wu, A. Gouveia Gil, K. Li, Compact hollow fibre reactors for efficient methane conversion, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 5281-5287.
- [29] T. Maneerung, K. Hidajat, S. Kawi, Triple-layer catalytic hollow fiber membrane reactor for hydrogen production, *J. Membr. Sci.* 514 (2016) 1-14.
- [30] F.R. García-García, L. Torrente-Murciano, D. Chadwick, K. Li, Hollow fibre membrane reactors for high H₂ yields in the WGS reaction, *J. Membr. Sci.* 405-406 (2012) 30-37.
- [31] F.R. García-García, M.A. Rahman, I.D. González-Jiménez, K. Li, Catalytic hollow fibre membrane micro-reactor: High purity H₂ production by WGS reaction, *Catal. Today* 171 (2011) 281-289.
- [32] N.N. Gavrilova, M.A. Myachina, D.V. Ardashev, V.V. Nazarov, V.V. Skudin, Sol-gel synthesis of membrane Mo₂C/Al₂O₃ catalysts with different architectures and their catalytic activity in the reaction of carbon dioxide conversion of methane, *Kinet. Catal.* 59 (2018) 635-643.
- [33] N.N. Gavrilova, V.N. Sapunov, V.V. Skudin, Intensification of dry reforming of methane on membrane catalyst, *Chem. Eng. J.* 374 (2019) 983-991.

- [34] A. Huang, F. Liang, F. Steinbach, J. Caro, Preparation and separation properties of LTA membranes by using 3-aminopropyltriethoxysilane as covalent linker, *J. Membr. Sci.* 350 (2010) 5-9.
- [35] A. Huang, W. Dou, J. Caro, Steam-stable zeolitic imidazolate framework ZIF-90 membrane with hydrogen selectivity through covalent functionalization, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 15562-15564.
- [36] Y. Martínez Galeano, L. Cornaglia, A.M. Tarditi, NaA zeolite membranes synthesized on top of APTES-modified porous stainless steel substrates, *J. Membr. Sci.* 512 (2016) 93-103.
- [37] A. Tarditi, C. Gerboni, L. Cornaglia, PdAu membranes supported on top of vacuum-assisted ZrO₂-modified porous stainless steel substrates, *J. Membr. Sci.* 428 (2013) 1-10.
- [38] M.B. Haddada, J. Blanchard, S. Casale, J-M. Krafft, A. Vallée, C. Méthivier, S. Boujday, Optimizing the immobilization of gold nanoparticles on functionalized silicon surfaces: Amine- vs thiol-terminated silane, *Gold Bull.* 46 (2013) 335-341.
- [39] R.G. Acres, A.V. Ellis, J. Alvino, C.E. Lenahan, D.A. Khodakov, G.F. Metha, G.G. Andersson, Molecular structure of 3-aminopropyltriethoxysilane layers formed on silanol-terminated silicon surfaces, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 6289-6297.
- [40] S. Agnihotri, S. Mukherji, S. Mukherji, Immobilized silver nanoparticles enhance contact killing and show highest efficacy: Elucidation of the mechanism of bactericidal action of silver, *Nanoscale* 5 (2013) 7328-7340.
- [41] H.H. Kyaw, S.H. Al-Harhi, A. Sellai, J. Dutta, Self-organization of gold nanoparticles on silanated surfaces, *Beilstein J. Nanotechnol.* 6 (2015) 2345-2353.
- [42] J. Kunze, A. Ghicov, H. Hildebrand, J.M. Macak, L. Traveira, P. Schmuki, Challenges in the surface analytical characterization of anodic TiO₂ films - A review, *Z. Phys. Chem.* 219 (2005) 1561-1582.
- [43] J. Zheng, Z. Zhu, H. Chen, Z. Liu, Nanopatterned assembling of colloidal gold nanoparticles on silicon, *Langmuir* 16 (2000) 4409-4412.
- [44] S. Yang, P. Yuan, H. He, Z. Qin, Q. Zhou, J. Zhu, D. Liu, Effect of reaction temperature on grafting of γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES) onto kaolinite, *Appl. Clay Sci.* 62-63 (2012) 8-14.
- [45] H.J. Song, N. Li, Y. Li, C. Min, Z. Wang, Preparation and tribological properties of graphene/poly(ether ether ketone) nanocomposites, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 6436-6443.

[46] N. Majoul, S. Aouida, B. Bessaïs, Progress of porous silicon APTES-functionalization by FTIR investigations, *Appl. Surf. Sci.* 331 (2015) 388-391.

[47] K.M. Parida, D. Rath, Amine functionalized MCM-41: An active and reusable catalyst for Knoevenagel condensation reaction, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 310 (2009) 93-100.

[48] E. Vunain, N.N. Opembe, K. Jalama, A.K. Mishra, R. Meijboom, Thermal stability of amine-functionalized MCM-41 in different atmospheres, *J. Therm. Anal. Calorim.* 115 (2014) 1487-1496.



Capítulo 6

*Desarrollo de
membranas
catalíticas en base
a zeolita PtNaA
soportadas sobre
aleaciones de Pd*

6.1. Resumen

Se emplearon membranas compuestas de PdAu para su aplicación en la preparación de membranas catalíticas PtNaA-PdAu, con el objetivo final de producir hidrógeno de alta pureza a partir de la reacción de desplazamiento del gas de agua. Como paso previo a la preparación de las membranas catalíticas se optimizaron las condiciones para depositar zeolita NaA en la superficie de aleaciones PdAu empleando síntesis hidrotérmica. Mediante la funcionalización con una solución 1% v/v de APTES, previo tanto a la siembra de las semillas de zeolita NaA como a la síntesis hidrotérmica, se logró obtener un recubrimiento homogéneo y compacto de zeolita sobre la superficie de la aleación PdAu. A pesar de que el depósito de zeolita NaA disminuye la permeancia de hidrógeno a 350 °C y 50 kPa en comparación con una membrana PdAu, el porcentaje de reducción de este parámetro en presencia de corrientes ricas en CO y H₂S es menor, lo que indicaría que exhibe una mayor resistencia en presencia de estos gases. Empleando las condiciones de síntesis optimizadas previamente, mediante el método de encapsulado se obtuvo un recubrimiento de zeolita PtNaA homogéneo y con un elevado intercrecimiento de cristales sobre una membrana PdAu.

6.2. Introducción

Las fuentes de energía que satisfacen los requisitos de la mayoría de las comunidades mundiales se basan, en gran medida, en el petróleo, el gas natural y el carbón. En este escenario actual de agotamiento de los recursos no renovables y aumento en la polución ambiental, el hidrógeno aparece como un candidato atractivo para reemplazar a los combustibles fósiles. Para aplicaciones en celdas de combustible, el hidrógeno generalmente se purifica mediante una reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS, por sus siglas en inglés) en una o dos etapas. Un enfoque atractivo para incrementar la conversión de CO es integrar una membrana en el reactor de WGS con el objetivo de remover continuamente uno de los productos, permitiendo que el proceso se lleve a cabo en un solo dispositivo (reactor de membrana o RM). Dentro de los diferentes tipos de membranas presentadas en la literatura para la separación de hidrógeno, las basadas en Pd y sus aleaciones son muy atractivas (como ya se mencionó en capítulos previos) debido a su elevada selectividad y permeabilidad al hidrógeno y su compatibilidad química con corrientes gaseosas que contienen hidrocarburos [1].

En general, los RMs consisten en un lecho catalítico empacado en el lado del retenido del reactor, donde el hidrógeno difunde a través del lecho catalítico hacia la superficie de la membrana. En este caso, podría producirse una reducción en la presión parcial del hidrógeno en la zona cercana a la membrana de Pd, lo que provocaría un gradiente de polarización por concentración y, por lo tanto, una disminución en el rendimiento global del proceso [2, 3]. Para resolver esta limitación se propuso el empleo de membranas catalíticas (MCs), ya que permiten una eliminación más rápida y efectiva del hidrógeno a través de la membrana debido al contacto directo entre el catalizador y la película selectiva [4, 5].

Los principales tipos de zeolita producidos a nivel mundial son Linde tipo A (zeolita LTA o A), X, Y y ZSM-5. Una de las zeolitas más utilizadas, teniendo en cuenta su volumen y valor, es la zeolita LTA. Comercialmente, la zeolita LTA es principalmente empleada como aditivo de jabón para la ropa [6]. La zeolita LTA fue la primera zeolita sintética en ser comercializada, de acuerdo con lo descrito por Breck y colaboradores en 1956 [7]. Dependiendo del catión intercambiable en la estructura de zeolita también se denominan comúnmente como zeolita 3A, 4A o 5A dependiendo si el material se intercambia con iones potasio, sodio o calcio, respectivamente [8]. En el caso de zeolita NaA, la relación Si/Al en la red cristalina es 1. Otras características comerciales interesantes incluyen su estabilidad térmica [9], elevada selectividad, ausencia de toxicidad y buena fortaleza mecánica [10, 11]. Debido a sus características de bajo costo y elevada estabilidad térmica, la zeolita LTA tiene aplicaciones potenciales en procesos de separación y catálisis por selectividad de forma [12-14]. Debido a su

elevada capacidad de intercambio catiónico (la cual está relacionada con su alto contenido de aluminio), la zeolita NaA tiene la característica de poder incorporar a su estructura alguna fase activa de forma muy fácil, lo que la ha vuelto un material atractivo para ser aplicado como soporte para diferentes catalizadores [15-19]. Por otro lado, es conocido que los catalizadores basados en metales nobles (tales como Pt, Rh, Ru, Au y Pd) son activos en la reacción WGS, la cual es una de las reacciones más ampliamente empleada para concentrar hidrógeno en una corriente gaseosa.

En trabajos previos del grupo se ha informado la encapsulación exitosa de clústeres de Pt dentro de la zeolita LTA sin el uso adicional de sustancias ligantes o estabilizantes; esto se logró incorporando de forma directa los precursores del Pt en el gel de síntesis, posibilitando la obtención de catalizadores PtNaA con diferente carga metálica (entre 0,6 y 2% en peso de Pt) [15]. Empleando DRX, XPS y TEM se corroboró la presencia de partículas de Pt en el interior de la estructura de la zeolita NaA. Los sólidos sintetizados mostraron una buena dispersión y fueron activos y estables al ser evaluados en la reacción WGS a 400 °C, sin presentar formación de metano [15]. Cabe señalar que el catalizador con menor contenido de Pt (0,6% en peso) logró una elevada conversión de CO (aproximadamente del 70%).

La deposición de capas de zeolita mediante el método de crecimiento secundario sobre la superficie de membranas de paladio fue propuesta con el objetivo de mejorar la estabilidad y durabilidad de estas últimas [20, 21]. La funcionalización superficial de la membrana de paladio, previa a la deposición de las semillas, incrementa la adhesión del recubrimiento, lo que permite obtener capas continuas de zeolita altamente compactas [21]. Recientemente, se reportó una mayor resistencia al envenenamiento por H₂S para una membrana de Pd recubierta con una capa de zeolita LTA preparada mediante una técnica innovadora denominada *diffusion-piling* [20, 22]. Con respecto a la deposición de un catalizador basado en zeolita en la parte superior de una membrana de Pd, solo se encuentra a la fecha una publicación en la literatura [23]. Los autores describieron la deposición de una monocapa de nanopartículas de zeolita silicalita-1 de titanio (TS) sobre una membrana selectiva de Pd sintetizada en la superficie externa de sustratos capilares (fibras huecas) de α -Al₂O₃. La membrana fue aplicada en un microreactor para la reacción de hidroxilación en una etapa de benceno a fenol, donde la membrana de Pd permite el suministro y distribución del H₂ y la zeolita TS-1 actúa como catalizador [23]. A la fecha aún no existen reportes relacionados con la deposición de zeolita conteniendo un metal, preparada empleando el método de encapsulado, sobre la superficie de membranas de aleaciones de Pd.

En este capítulo se propuso combinar las propiedades de los polvos de zeolita PtNaA para la reacción WGS con la capacidad que presentan las aleaciones PdAu

para la remoción selectiva del H₂, con el objetivo de desarrollar membranas catalíticas. Los recubrimientos de zeolita NaA se obtuvieron aplicando el método de síntesis hidrotérmica (SH). Se optimizó la deposición de zeolita sobre las aleaciones en base a Pd, para lo cual se evaluaron diferentes factores tales como la siembra de las películas selectivas con semillas de zeolita NaA (como paso previo a la SH) y la funcionalización superficial con 3-aminopropiltriétoxosilano (APTES) para aumentar el anclaje de la zeolita y la homogeneidad del recubrimiento zeolítico sobre la superficie de la aleación. El Pt fue incorporado a la estructura cristalina de la zeolita NaA mediante el método de encapsulado, empleando las condiciones de síntesis optimizadas para la deposición de zeolita NaA, con el objetivo de obtener MCs PtNaA-PdAu. Estas membranas catalíticas se evaluaron en la reacción WGS a 400 °C para producir hidrógeno de elevada pureza. Estos resultados de evaluación catalítica serán discutidos en detalle en el Capítulo 7.

6.3. Optimización del recubrimiento de zeolita NaA sobre membranas PdAu

En una publicación anterior del grupo se reportó la preparación de una serie de catalizadores en base a zeolita PtNaA, con diferentes cargas de Pt, mediante encapsulación directa de Pt durante la síntesis de la zeolita [15]. El objetivo general de este capítulo de Tesis es sintetizar membranas catalíticas PtNaA-PdAu; para alcanzar este objetivo se han combinado las propiedades de los catalizadores PtNaA en polvo con la elevada permo-selectividad al hidrógeno de las membranas PdAu. Para lograr esto, es necesario optimizar las condiciones de obtención del recubrimiento de zeolita sobre la superficie de la aleación en base a Pd.

Previo al desarrollo de membranas catalíticas PtNaA-PdAu, se optimizaron las condiciones de deposición de zeolita NaA en la superficie de aleaciones PdAu. En la Tabla 6.1 se detallan las principales características de las membranas estudiadas. La nomenclatura empleada para las mismas fue XNaA-YSH-Z para las membranas NaA-PdAu y XPtNaA-YSH-Z para las membranas catalíticas PtNaA-PdAu, donde X se refiere a la concentración de APTES empleada en las etapas de siembra y síntesis hidrotérmica respectivamente, Y al número de síntesis hidrotérmicas y Z al tipo de soporte (plano o tubular).

Como se mencionó anteriormente, el recubrimiento de zeolita NaA se realizó mediante el método de crecimiento secundario con el fin de dirigir la cristalización hacia la fase zeolítica deseada e incrementar la homogeneidad del recubrimiento en la superficie de la aleación. A partir de la Tabla 6.1 se aprecia que la membrana (0,1SH)NaA-1-D se obtuvo mediante la siembra directa de los cristales de zeolita NaA empleando la técnica de recubrimiento por inmersión en la superficie de la membrana PdAu. Después de eso, se llevó a cabo la funcionalización con una solución 0,1% v/v de APTES, seguida de una síntesis hidrotérmica.

Tabla 6.1. Descripción de las membranas sintetizadas.

Membrana	APTES siembra [% v/v]	APTES SH [% v/v]	Número de SH
(0,1SH)NaA-1-D ^b	-	0,1	1
(0,1)NaA-1-D	0,1	0,1	1
(1,0)NaA-1-D	1,0	1,0	1
(1,0)NaA-2-D	1,0	1,0	2
(1,0)PtNaA-1-D	1,0	1,0	1
(1,0)PtNaA-1-T	1,0	1,0	1
(1,0)PtNaA-2-T	1,0	1,0	2

^a Todas las membranas fueron sembradas empleando semillas de zeolita NaA (tamaño promedio de partícula = 0,39 μm).

^b La membrana fue sintetizada empleando APTES únicamente previo a la etapa de SH.

En la Figura 6.1 se presentan, a modo ilustrativo, imágenes correspondientes a las membranas (1,0)NaA-2-D (izquierda) y (1,0)PtNaA-2-T (derecha). Se observa con claridad que, independientemente de la geometría del soporte empleado, el cubrimiento de zeolita obtenido es compacto y uniforme.

En la Figura 6.2 se presentan las imágenes obtenidas por SEM (equipo JEOL modelo JSM-35 C), a diferentes magnificaciones, de dos zonas de la membrana (0,1SH)NaA-1-D. A partir de dichas imágenes se observa que hay algunas áreas con un elevado intercrecimiento de cristales de morfología cúbica, característica de zeolita NaA (Figura 6.2 c, d); sin embargo, se obtuvo un recubrimiento heterogéneo, exhibiendo áreas sin la presencia de zeolita (Figura 6.2 a, b). Probablemente esto se debió a una baja adherencia de las semillas de zeolita NaA a la superficie de la aleación PdAu.

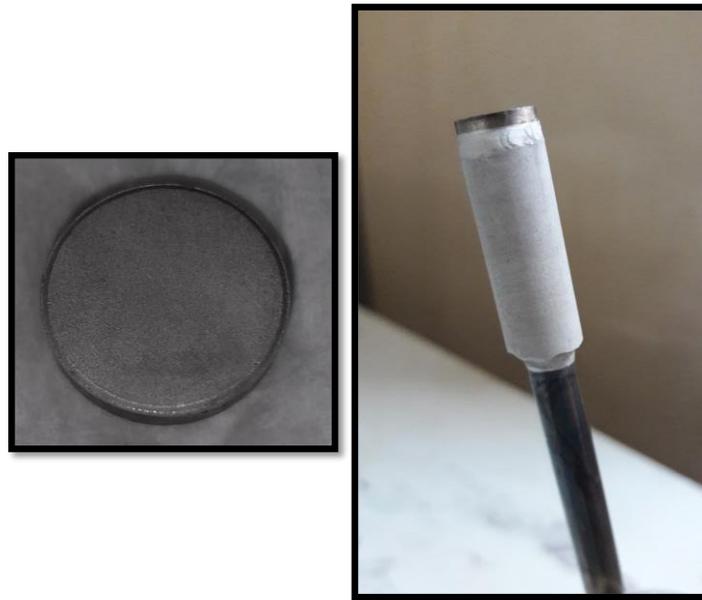


Figura 6.1. Imágenes correspondientes a las membranas (1,0)NaA-2-D y (1,0)PtNaA-2-T.

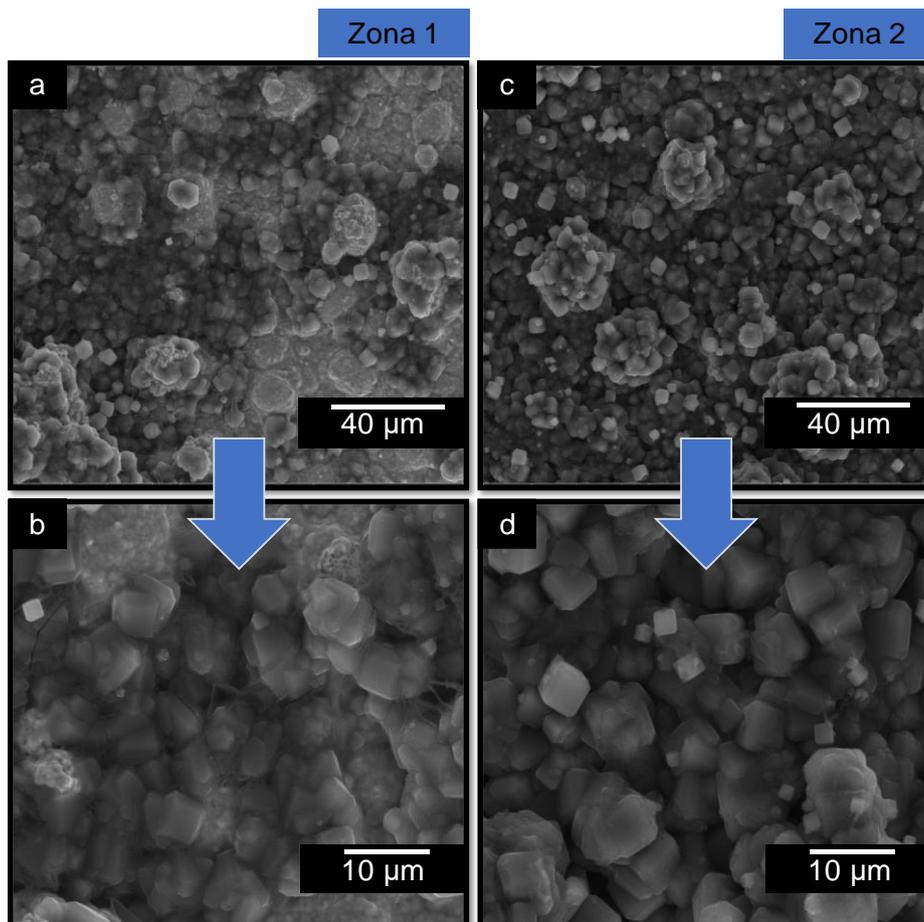


Figura 6.2. Imágenes SEM, a diferentes magnificaciones, de dos zonas de la membrana (0,1SH)NaA-1-D.

Con el objetivo de mejorar la adherencia entre el recubrimiento de zeolita NaA y la aleación PdAu, se llevó a cabo una etapa de funcionalización de la superficie

empleando APTES. Se evaluó la aplicación de este procedimiento en dos etapas diferentes de la síntesis del depósito de zeolita NaA en la parte superior de las aleaciones de Pd: antes y después de la etapa de siembra de las semillas de zeolita NaA. En ambos casos, se evaluaron dos concentraciones de APTES (0,1 y 1% v/v). En primer lugar, se analizará el efecto de la implementación de la funcionalización con APTES antes de la siembra para el caso de la membrana (0,1)NaA-1-D. En las imágenes de la Figura 6.3 (a, b) (adquiridas con el equipo JEOL modelo JSM-35 C) se aprecia la morfología de la superficie de la membrana sembrada luego de la funcionalización de la aleación empleando una solución 0,1% v/v de APTES en tolueno. Se observa una cobertura homogénea en toda la superficie, con una ubicación preferencial de las semillas en las depresiones presentes normalmente en la topología de las películas PdAu sintetizadas mediante deposición auto-catalítica (Figura 6.3 b) [24]. Al parecer, las superficies irregulares son los lugares predilectos para la deposición de las semillas de zeolita. Se debe tener en cuenta que estas semillas cristalinas presentan una forma cúbica uniforme, característica de la fase NaA.

Las imágenes SEM (adquiridas con el equipo Phenom ProX) correspondientes al depósito de zeolita NaA obtenido empleando una solución 0,1% v/v de APTES antes de la siembra de las semillas de zeolita NaA, para la membrana (0,1)NaA-1-D, se presentan en la Figura 6.3 (c-f). A partir de la observación de las diferentes zonas resulta evidente que el recubrimiento de zeolita NaA se formó correctamente, presentando una cobertura superficial heterogénea. Sin embargo, al comparar esta membrana con la que se preparó sin emplear APTES antes de la siembra (membrana (0,1SH)NaA-1-D), se aprecia la obtención de un mayor recubrimiento de la superficie (Figura 6.3 c-f). En la Figura 6.3 también se presenta la composición volumétrica determinada por EDS para la membrana (0,1)NaA-1-D. Los círculos azules en la micrografía (f) corresponden a las áreas en donde se realizaron las determinaciones por EDS. Se presenta, a modo comparativo, la composición de un área recubierta por zeolita y de un área sin cubrir. Claramente, en el área en donde hay un recubrimiento no homogéneo de zeolita, se observan Pd y Au con una composición similar a la reportada previamente en el grupo para esta aleación (composición atómica volumétrica de oro de aproximadamente 5%) [25]. Por otro lado, cuando la zeolita está presente, hay una disminución en las señales de Pd y Au y se detecta la presencia de Si y Al con una relación Si/Al cercana a 1, la cual corresponde a la teórica para zeolita NaA sintetizada bajo condiciones similares. Debido a que, para el caso de la membrana funcionalizada con una solución 0,1% v/v de APTES, se observa un recubrimiento no homogéneo (exhibiendo zonas más brillantes con morfología globular característica de la aleación), se planteó la necesidad de incrementar tanto la homogeneidad como la ganancia de masa en el recubrimiento de zeolita obtenido sobre la superficie de la membrana PdAu. Para lograr esto, se propusieron dos rutas de síntesis:

- Por un lado, aumentar la concentración de APTES utilizada previo a la siembra de las semillas y a la síntesis de zeolita NaA.
- Por otra parte, la realización de dos SH sucesivas.

En la Figura 6.4 se observan imágenes SEM (tomadas con el equipo Phenom ProX) de diferentes áreas de la membrana preparada empleando 1% v/v de APTES antes de la etapa de siembra y de síntesis de zeolita NaA (membrana (1,0)NaA-1-D). Al igual que en el caso de la membrana (0,1)NaA-1-D, se aprecia la morfología cúbica característica de la zeolita NaA, con cristales de tamaño uniforme en las dos muestras. Por otro lado, se observa un recubrimiento más compacto y homogéneo, con un alto grado de intercrecimiento en todas las áreas analizadas. Claramente, al aumentar la concentración de APTES al 1% v/v se comprobó una notable mejora en el recubrimiento. Esto indica que el APTES desempeña un papel importante, ya que facilita que los cristales de zeolita se anclen a la membrana, a la vez que mejora la distribución superficial de las semillas y la estabilidad del recubrimiento. En el Capítulo 5 se reportó que, mediante la evaluación de diferentes concentraciones de APTES, se optimizó la etapa de funcionalización superficial de las membranas PdAu. Se informó que el aumento en la concentración de APTES condujo a un incremento en las relaciones superficiales Si/Pd y N/Pd (determinadas por XPS), alcanzando una saturación superficial al emplear una concentración de APTES entre 0,5-1% v/v. También se reportó que la funcionalización de la superficie con APTES no modifica de manera significativa la superficie de la aleación PdAu. Estos resultados se encuentran compilados en el trabajo de Dalla Fontana et al. [26].

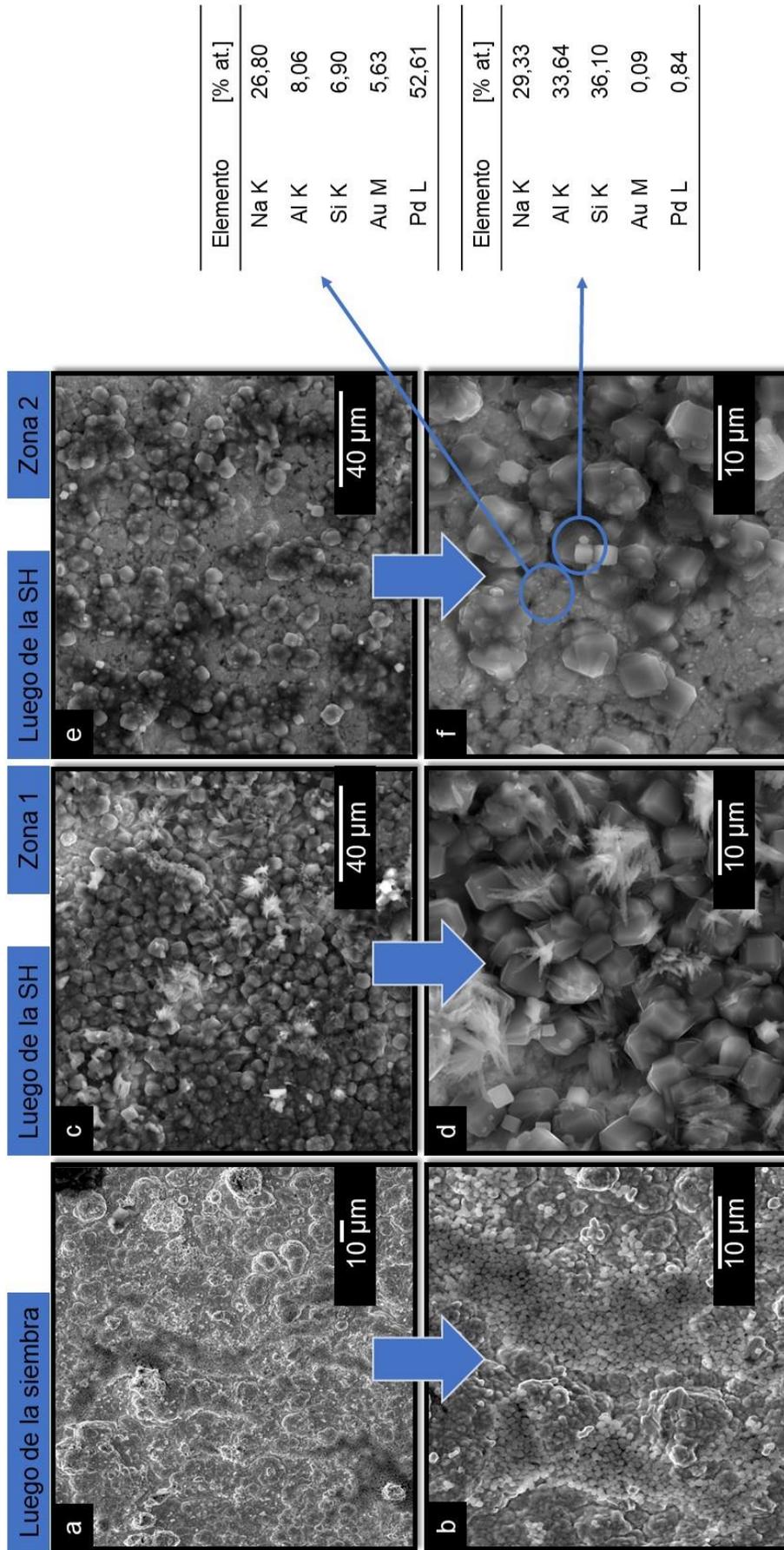


Figura 6.3. Imágenes SEM de la superficie sembrada (a, b) y del depósito de zeolita NaA (c-f) de la membrana (0,1)NaA-1-D. En las tablas de la derecha se presenta la composición volumétrica determinada por EDS. Los círculos celestes en la imagen (f) corresponden a las áreas en donde fueron efectuadas las determinaciones.

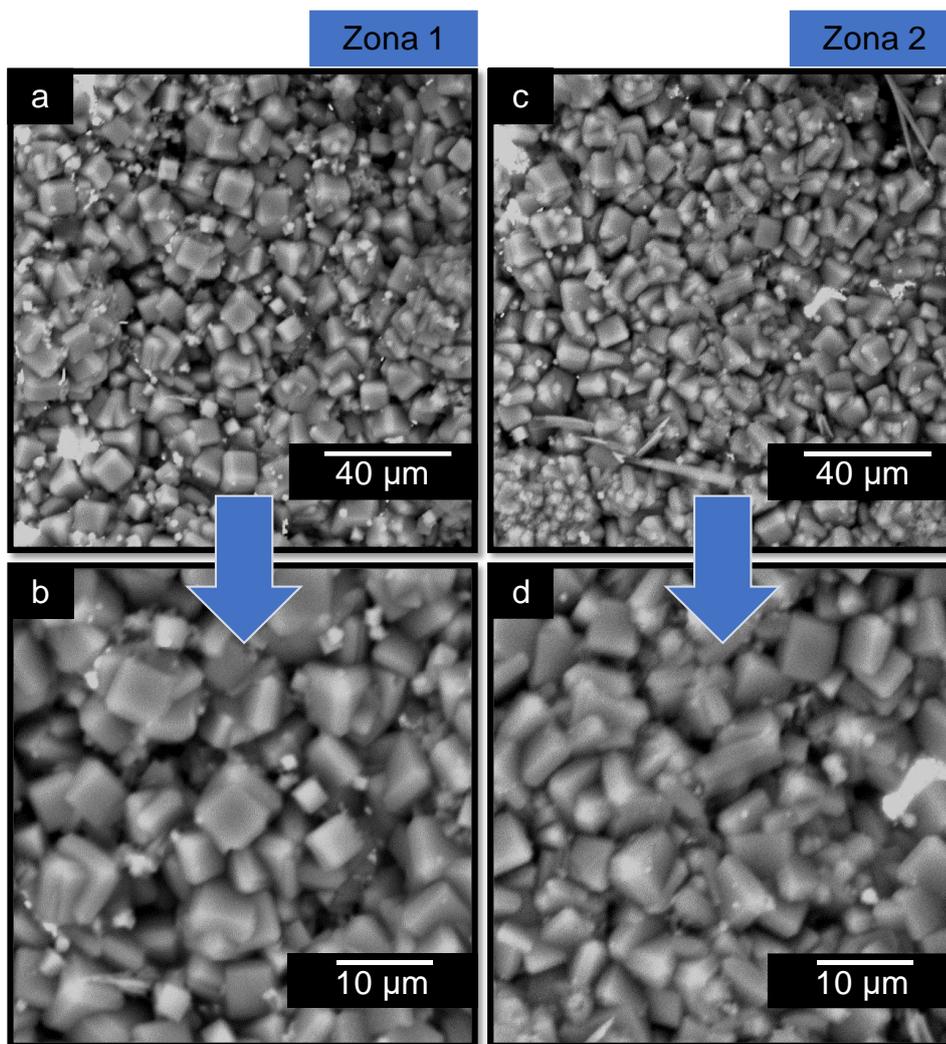


Figura 6.4. Imágenes SEM de diferentes zonas de la superficie de la membrana (1,0)NaA-1-D.

Huang y colaboradores [27] evaluaron la síntesis de membranas de zeolita FAU sobre soportes de alúmina funcionalizados con 3-aminopropiltriétoxissilano. Este grupo reportó que la funcionalización de la superficie del soporte con APTES promueve la nucleación y el crecimiento de la capa de zeolita, a la vez que proporciona una barrera protectora para evitar la disolución y transformación de la capa de zeolita depositada previamente, exhibiendo propiedades mejoradas de permeabilidad selectiva durante la posterior síntesis hidrotérmica [28]. Por otro lado, cuando la superficie del soporte no fue tratada con APTES antes de la síntesis hidrotérmica no fue posible obtener una membrana densa de zeolita FAU. Este efecto también fue propuesto en una publicación previa del grupo, donde la modificación del soporte con 3-aminopropiltriétoxissilano mejoró la morfología y la estabilidad de las membranas de zeolita NaA sintetizadas sobre sustratos porosos de acero inoxidable [29]. La funcionalización con APTES permitió mejorar la adhesión del recubrimiento de zeolita al soporte poroso de acero inoxidable e incrementar el intercrecimiento de la película de zeolita. Por otra parte, la funcionalización superficial con APTES empleada entre capa y capa de zeolita depositada previno la disolución de la capa anterior de zeolita depositada [29].

En la Figura 6.5 se muestran imágenes correspondientes a diferentes zonas de la superficie de la membrana compuesta NaA-PdAu preparada empleando dos SH sucesivas (membrana (1,0)NaA-2-D), adquiridas con el equipo Phenom ProX. Se aprecia que esta membrana presenta una morfología comparable a la que fue preparada en condiciones similares, pero empleando una SH (membrana (1,0)NaA-1-D), exhibiendo un elevado intercrecimiento cristalino. Es importante señalar que, después de la segunda síntesis hidrotérmica, no se observaron defectos superficiales como así tampoco desprendimientos de la zeolita depositada en las diferentes zonas analizadas.

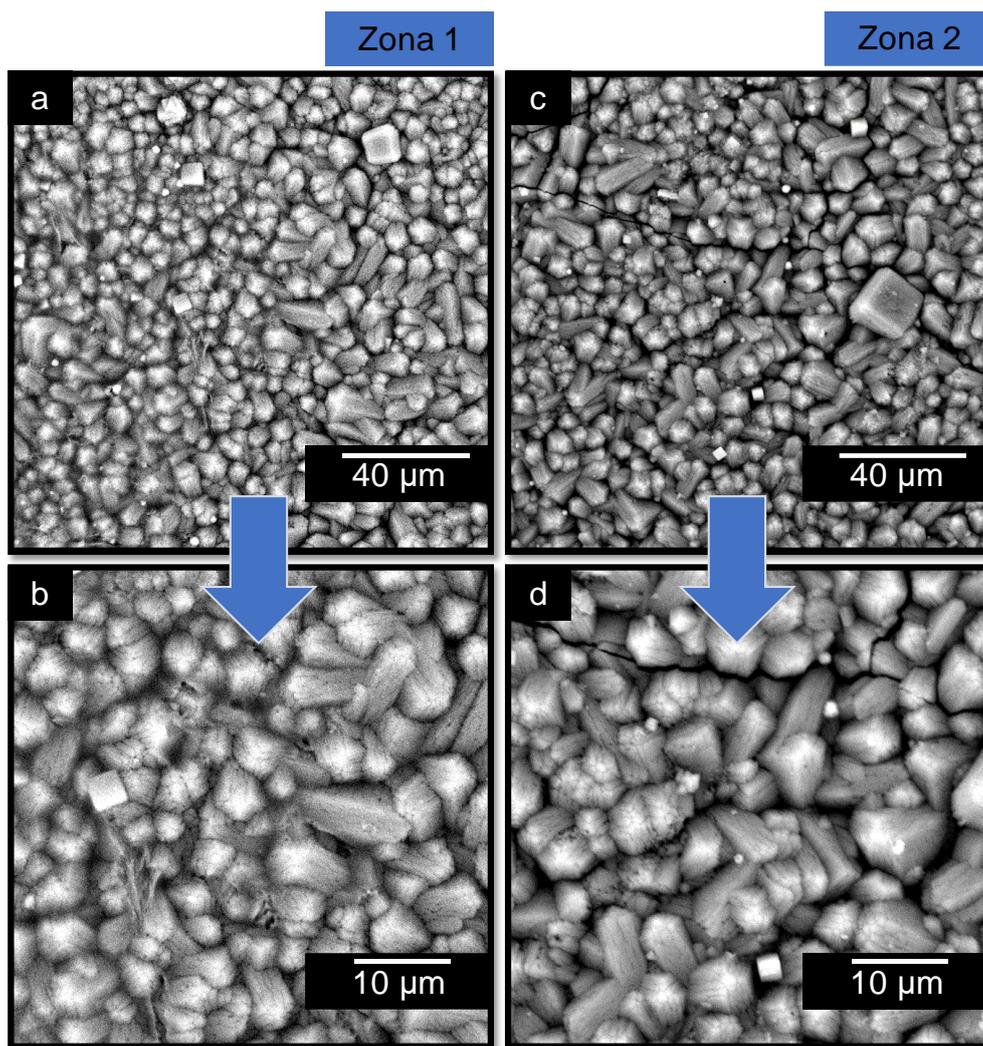


Figura 6.5. Imágenes SEM de la superficie de membrana (1,0)NaA-2-D.

La formación de la fase zeolítica deseada se estudió mediante DRX para todas las membranas. En la Figura 6.6 se presenta el patrón de difracción de referencia de la zeolita NaA [30], junto con el difractograma de la membrana (1,0)NaA-1-D. Se observa que la membrana (1,0)NaA-1-D exhibió todas las señales correspondientes a la fase zeolita NaA pura, sin presentar picos asignados a otras fases; esto se encuentra en concordancia con lo observado mediante SEM, en donde se apreció la presencia de los cristales cúbicos característicos de la fase zeolítica NaA (Figura 6.4). Por otro lado, en

el difractograma se observan señales ubicadas en $2\theta = 40,1, 46,6$ y 68° , las cuales corresponden a la aleación PdAu [24]. Se debe mencionar que todas las membranas analizadas presentaron las reflexiones características de la fase zeolita NaA.

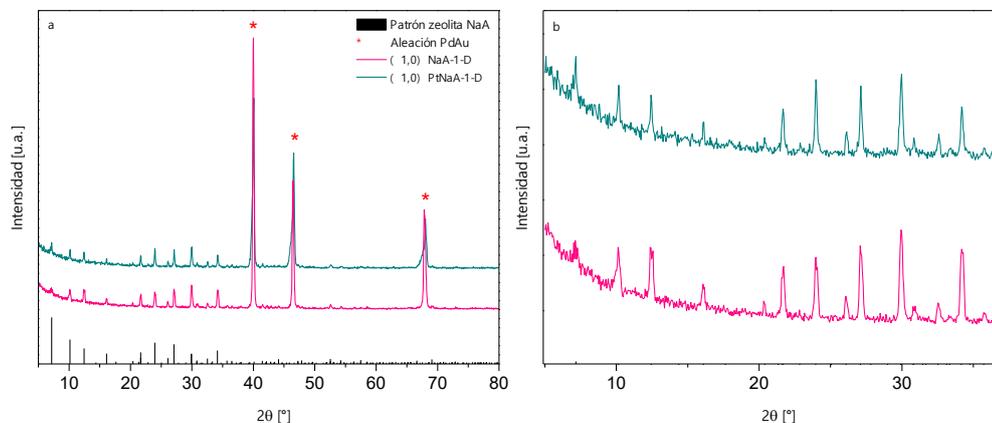


Figura 6.6. Patrones de difracción de las membranas (1,0)NaA-1-D y (1,0)PtNaA-1-D (a) y una magnificación a menores ángulos (b), obtenidos por DRX.

La Figura 6.7 a muestra una vista de la sección transversal obtenida por SEM (equipo FEI Quanta200) de la membrana (1,0)NaA-1-D. La aleación PdAu presenta un espesor promedio de $16 \mu\text{m}$, exhibiendo una composición volumétrica cercana al 5% atómico de Au. En la parte superior de la aleación PdAu es posible observar el recubrimiento de zeolita, el cual presenta una relación Si/Al aproximadamente igual a 1. Con el objetivo de determinar la homogeneidad en la composición a través del espesor de la membrana compuesta NaA-PdAu, se realizó un barrido de EDS en línea en la sección transversal de la membrana (1,0)NaA-1-D. Como se muestra en la Figura 6.7 b, los elementos Na, Si y Al disminuyen a medida que se alcanza la película de la aleación PdAu ($\sim 7 \mu\text{m}$). Por otro lado, las proporciones de Pd y Au se incrementan, lo que indica la presencia de la capa de aleación PdAu. Además, en ambas zonas (zeolita NaA y aleación PdAu), la membrana exhibió una distribución elemental homogénea en el espesor.

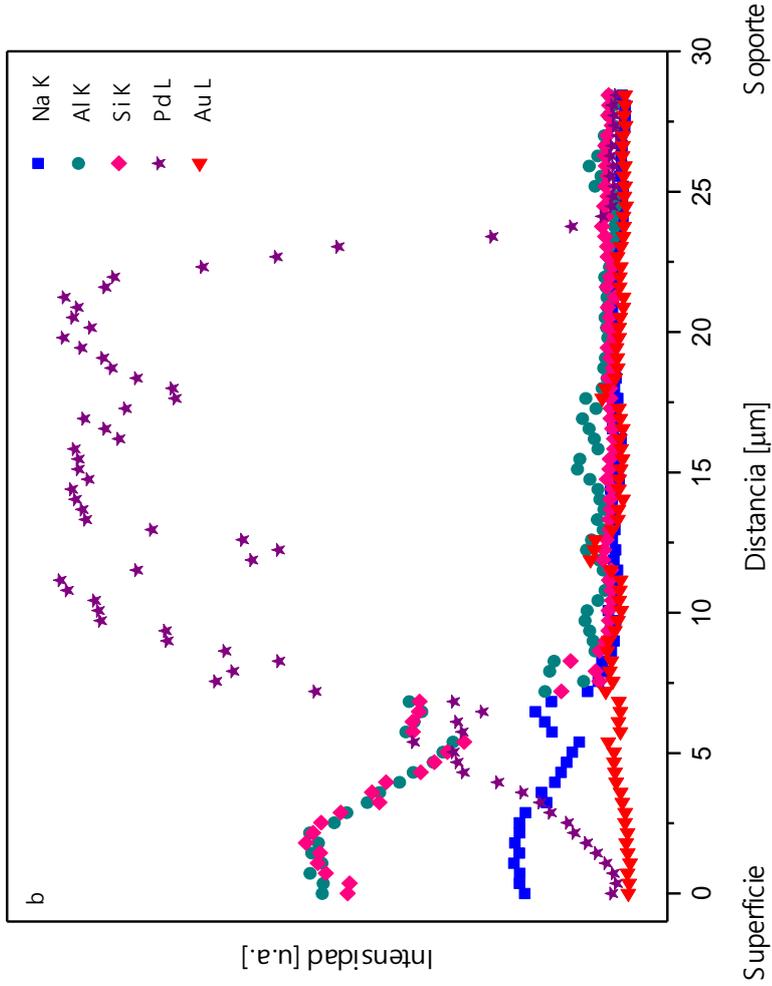
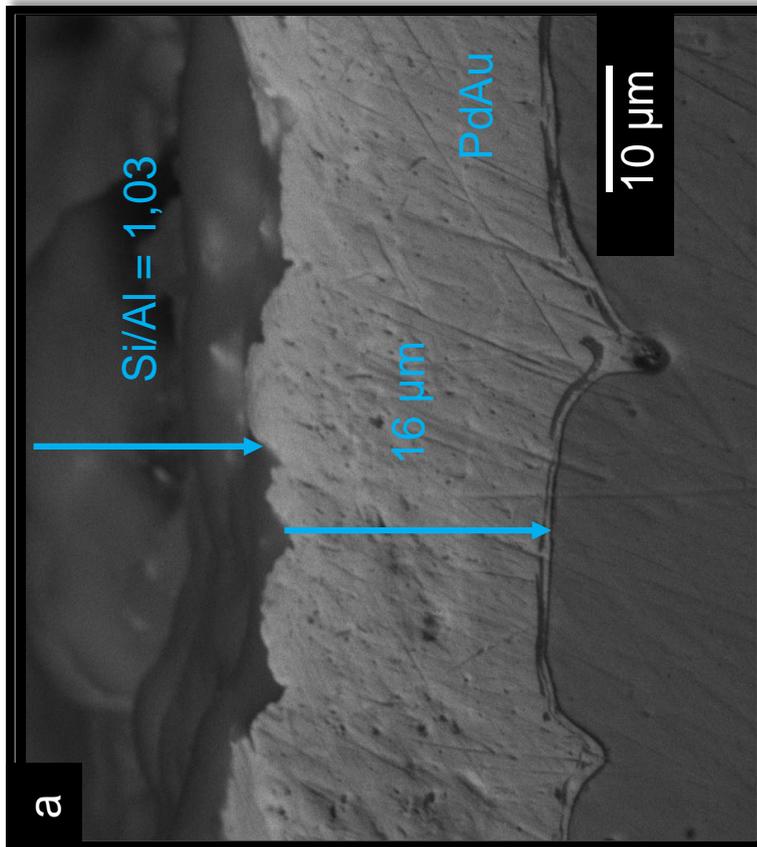


Figura 6.7. Vista SEM de la sección transversal (a) y barrido EDS en línea (b) de la membrana (1,0)NaA-1-D..

6.4. Recubrimiento catalítico PtNaA en la superficie de membranas PdAu

La encapsulación de clústeres metálicos en la red de zeolita LTA es de interés para aplicaciones relacionadas con la síntesis de catalizadores o sorbentes. La premisa es que los clústeres metálicos tienen un tamaño controlado en los canales de zeolita y se encuentran protegidos contra el envenenamiento y la sinterización del catalizador. Wu y colaboradores [16] evaluaron la incorporación de una serie de metales nobles en los poros de zeolita LTA mediante el método de encapsulado, empleando diferentes ligandos en la síntesis hidrotérmica. En este trabajo se reportó la ausencia de cristales metálicos de gran tamaño, incluso luego de la implementación de tratamientos térmicos. Otto y colaboradores [31] expandieron este estudio a los clústeres bimetálicos AuPt, PdPt y AuPd en zeolita LTA. En esta situación fue necesario usar el ligando 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, con el objetivo de proteger los cationes metálicos de la precipitación en el gel de síntesis.

En el marco del desarrollo de membranas catalíticas en base a zeolita PtNaA, se emplearon las condiciones de deposición que dieron los mejores resultados para la obtención de zeolita NaA. Partiendo de estas condiciones se incorporó el Pt (a partir de una sal precursora) al gel de síntesis. Esto fue realizado empleando el método de encapsulado, el cual implica la incorporación directa de Pt durante la síntesis hidrotérmica [15]. Las condiciones de síntesis fueron las mismas que las optimizadas para la obtención de las membranas NaA-PdAu (funcionalización empleando una solución 1% v/v de APTES antes y después de la siembra de las semillas de zeolita NaA). El patrón de difracción obtenido por DRX de la membrana (1,0)PtNaA-1-D se presenta en la Figura 6.6, junto con el patrón obtenido para zeolita NaA pura. No se observaron picos adicionales a los asignados a la fase zeolítica NaA (Figura 6.6 b). Es importante tener en cuenta que no se observó la presencia de las reflexiones características correspondientes al Pt ($2\theta = 39,4$ y $46,3^\circ$, número de tarjeta ICDD 4-802). Este hecho sugiere que las partículas de Pt están dentro de la estructura cristalina o bien que están presentes pequeños aglomerados de Pt.

Las imágenes SEM (adquiridas con el equipo Phenom ProX) a diferentes magnificaciones de la superficie de la membrana (1,0)PtNaA-1-D se observan en la Figura 6.8 (a, b). A partir del análisis detallado de las micrografías obtenidas se desprende que la incorporación del Pt en la estructura zeolítica no modifica la morfología, apreciándose un recubrimiento compacto y homogéneo, sin evidenciarse áreas correspondientes a la aleación PdAu (es decir, sin recubrimiento). Se observa un intercrecimiento uniforme, exhibiendo la membrana áreas con pequeños aglomerados.

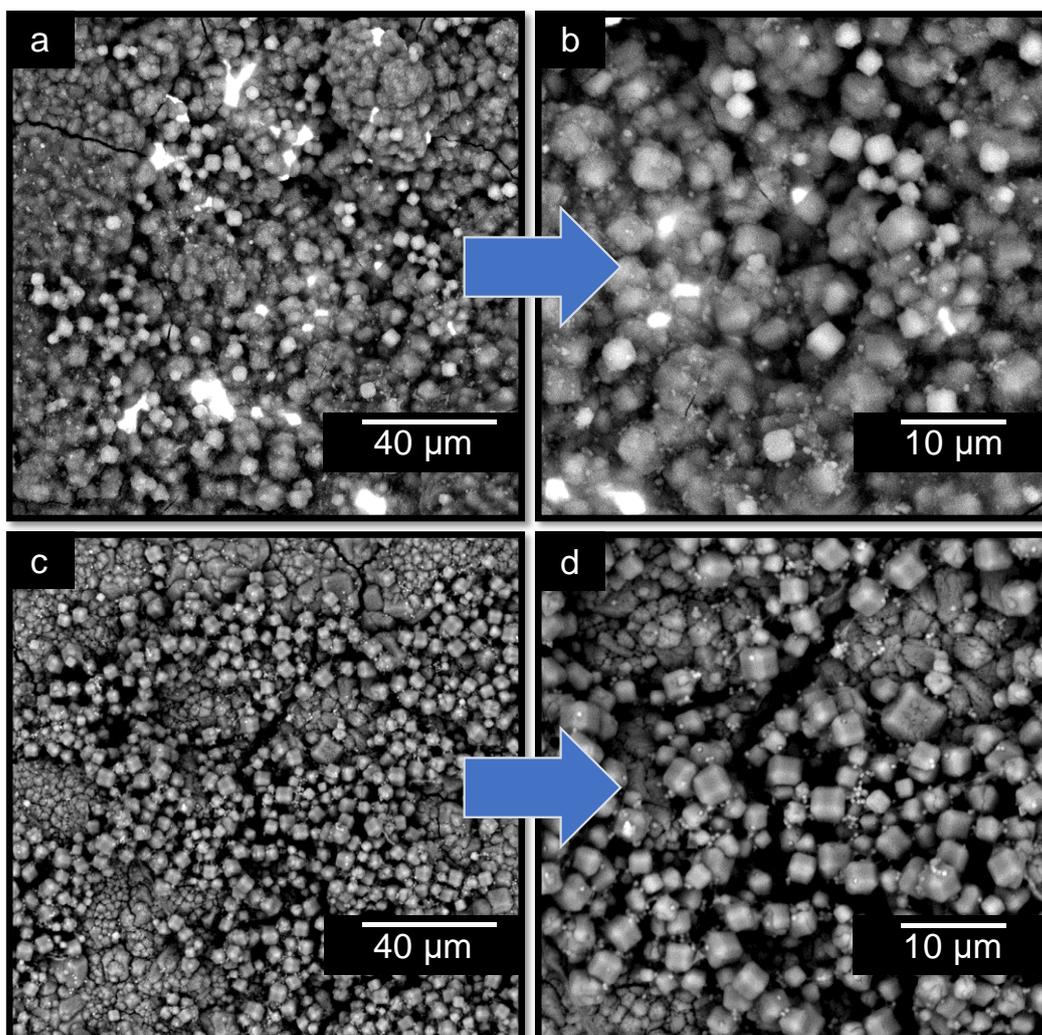


Figura 6.8. Imágenes SEM a diferentes magnificaciones de la superficie de la membrana (1,0)PtNaA-1-D luego de la primera (a, b) y de la segunda (c, d) síntesis.

Es importante tener en cuenta que, cuando se incorporó el Pt en el gel de síntesis, tuvo lugar la formación de cristales más pequeños, los que no se observaron en el caso de la membrana (1,0)NaA-1-D (Figura 6.4) preparada en condiciones similares, pero sin la adición de Pt. Esto concuerda con el comportamiento reportado anteriormente en nuestro grupo para los catalizadores de zeolita PtNaA en polvo, en donde se observó una disminución en el tamaño del cristal al incrementar el contenido de Pt para muestras preparadas con diferentes cargas de Pt [15]. Este trabajo mencionó la existencia de una disminución en el tamaño de los cristales de zeolita obtenidos al aumentar el contenido de Pt (de 0,6 a 2% en peso). Esto podría relacionarse con la mayor concentración de iones $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, los cuales podrían actuar como núcleos, como ocurre con los cationes inorgánicos en los procesos de cristalización de la zeolita. Las especies aluminosilicatos se agrupan alrededor de estos cationes organizando la estructura zeolítica. Yang y colaboradores [18] reportaron la formación de cristales nanométricos con el incremento en el contenido de Pt en la estructura de la zeolita. Los autores informaron la presencia

de cristales rugosos de tamaño nanométrico (0,4-0,5 μm) de zeolita NaA para muestras sintetizadas con un contenido de Pt de 3,91%. Los autores atribuyeron la rugosidad obtenida a la formación de aglomerados o, incluso, de pequeños cubos menores en tamaño a 20 nm. Como se mencionó con anterioridad para la membrana (1,0)NaA-2-D, luego de una segunda síntesis hidrotérmica de PtNaA sobre la membrana (1,0)PtNaA-1-D, no se observaron defectos en la superficie ni desprendimiento de la zeolita depositada en las diferentes zonas analizadas (Figura 6.8 c, d).

La composición porcentual en peso determinada por EDS en cuatro zonas diferentes de la membrana (1,0)PtNaA-1-D se presenta en la Tabla 6.2. Esta evaluación fue llevada a cabo en diferentes zonas de la superficie de la membrana con el objetivo de verificar la distribución de Pt en el recubrimiento. Es importante destacar la existencia de una distribución uniforme de Al, Si, Na y Pt en el recubrimiento zeolítico. La relación Si/Al fue de aproximadamente 0,75 para todas las zonas evaluadas, mientras que la relación Pt/Al presentó un valor promedio de 0,018. Martínez Galeano y colaboradores [9] reportaron una proporción atómica volumétrica Si/Al de 1,21 y una relación Pt/Al de 0,05, determinada mediante FRX. De igual manera, en dicho trabajo se reporta la existencia de una variación entre los resultados de composición atómica obtenidos por EDS y por FRX. Una explicación posible a esta diferencia en composición es la existencia de distintos sistemas de detección en ambos equipos, sumado a la dificultad en la determinación elemental mediante FRX en este tipo de muestras con matriz compleja.

Tabla 6.2. Composición porcentual en peso correspondiente a la membrana (1,0)PtNaA-1-D, determinada por EDS.

Zona	Porcentaje en peso			
	Al	Si	Na	Pt
1	32,0	26,1	41,5	0,43
2	29,4	21,5	48,3	0,61
3	29,9	21,5	47,8	0,80
4	32,8	24,4	42,4	0,40

6.5. Conclusiones parciales

Se optimizó la deposición de zeolita NaA sobre las membranas PdAu mediante el método de crecimiento secundario. Se evaluó la funcionalización en dos etapas diferentes de la síntesis del recubrimiento de zeolita NaA. Se obtuvo una superficie

homogénea y totalmente cubierta empleando una funcionalización superficial con una solución 1% v/v de APTES previo tanto a la siembra como a la síntesis hidrotérmica.

La incorporación de Pt en la síntesis de zeolita no modificó la estructura de la zeolita NaA, sin observarse la formación de otras fases zeolíticas. Se obtuvo un recubrimiento de zeolita PtNaA homogéneo y compacto en la parte superior de la membrana PdAu empleando el método de encapsulado y las condiciones optimizadas para la deposición de zeolita NaA.

Los resultados obtenidos permiten vislumbrar la potencialidad de las membranas catalíticas PtNaA-PdAu para su evaluación en la reacción de desplazamiento del gas de agua para la obtención de H₂ de alta pureza.

6.6. Bibliografía

- [1] J.J. Conde, M. Maroño, J.M. Sánchez-Hervás, Pd-based membranes for hydrogen separation: Review of alloying elements and their influence on membrane properties, *Sep. Purif. Rev.* 46 (2017) 152-177.
- [2] T. Maneerung, K. Hidajat, S. Kawi, Triple-layer catalytic hollow fiber membrane reactor for hydrogen production, *J. Membr. Sci.* 514 (2016) 1-14.
- [3] F.R. García-García, L. Torrente-Murciano, D. Chadwick, K. Li, Hollow fibre membrane reactors for high H₂ yields in the WGS reaction, *J. Membr. Sci.* 405-406 (2012) 30-37.
- [4] Z. Zhang, S. Liguori, T.F. Fuerst, J.D. Way, C.A. Wolden, Efficient ammonia decomposition in a catalytic membrane reactor to enable hydrogen storage and utilization, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 7 (2019) 5975-5985.
- [5] A. Gouveia Gil, Z. Wu, D. Chadwick, K. Li, A catalytic hollow fibre membrane reactor for combined steam methane reforming and water gas shift reaction, *Chem. Eng. Sci.* 137 (2015) 364-372.
- [6] B. Tomaszewska, E. Kmiecik, K. Wator, M. Tyszer, Use of numerical modelling in the prediction of membrane scaling. Reaction between antiscalants and feedwater, *Desalination* 427 (2018) 27-34.
- [7] D.W. Breck, W.G. Eversole, R.M. Milton, New synthetic crystalline zeolites, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 2338-2339.
- [8] A. Julbe, M. Drobek (2016). Zeolite A type. In: E. Drioli, L. Giorno (Eds.), *Encyclopedia of membranes* (pp. 2055-2056). Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [9] S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta (2003). In: S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta (Eds.), *Handbook of zeolite science and technology*. Nueva York: M. Dekker.
- [10] B. Jha, D.N. Singh (2016). Basics of zeolites. In: A. Öchsner, L.F.M. da Silva, H. Altenbach (Eds.), *Fly ash zeolites* (pp. 5-31). Singapur: Springer.
- [11] T. Qian, J. Li, Synthesis of Na-A zeolite from coal gangue with the in-situ crystallization technique, *Adv. Powder Technol.* 26 (2015) 98-104.
- [12] J. Liu, Q. Yin, H. Zhang, Y. Yan, Z. Yi, Continuous removal of Cr(VI) and Orange II over a novel Fe⁰-NaA zeolite membrane catalyst, *Sep. Purif. Technol.* 209 (2019) 734-740.
- [13] J.A. Medrano, A. Garofalo, L. Donato, F. Basile, M.P. De Santo, F. Gallucci, F. Cofone, F. Ciuchi, C. Algieri, CO selective oxidation using catalytic zeolite membranes, *Chem. Eng. J.* 351 (2018) 40-47.

- [14] D.A. Fedosov, A.V. Smirnov, V.V. Shkirskiy, T. Voskoboynikov, I.I. Ivanova, Methanol dehydration in NaA zeolite membrane reactor, *J. Membr. Sci.* 486 (2015) 189-194.
- [15] Y. Martínez Galeano, F. Negri, M.S. Moreno, J. Múnera, L. Cornaglia, A.M. Tarditi, Pt encapsulated into NaA zeolite as catalyst for the WGS reaction, *Appl. Catal., A* 572 (2019) 176-184.
- [16] Z. Wu, S. Goel, M. Choi, E. Iglesia, Hydrothermal synthesis of LTA-encapsulated metal clusters and consequences for catalyst stability, reactivity, and selectivity, *J. Catal.* 311 (2014) 458-468.
- [17] S. Chen, J. Chen, R. Gieleciak, C. Fairbridge, Reactivity characteristics of Pt-encapsulated zeolite catalysts for hydrogenation and hydrodesulfurization, *Appl. Catal., A* 415-416 (2012) 70-79.
- [18] H. Yang, H. Chen, H. Du, R. Hawkins, F. Craig, Z. Ring, O. Omotoso, V. Munoz, R. Mikula, Incorporating platinum precursors into a NaA-zeolite synthesis mixture promoting the formation of nanosized zeolite, *Micropor. Mesopor. Mater.* 117 (2009) 33-40.
- [19] H. Yang, H. Chen, J. Chen, O. Omotoso, Z. Ring, Shape selective and hydrogen spillover approach in the design of sulfur-tolerant hydrogenation catalysts, *J. Catal.* 243 (2006) 36-42.
- [20] B. Chen, J. Liu, H. Li, T. Xu, J. Zhang, J. Yu, H. Xu, Long-term stability against H₂S poisoning on Pd composite membranes by thin zeolite coatings, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 6429-6437.
- [21] Y. Guo, H. Wu, Y. Jin, L. Zhou, Q. Chen, X. Fan, Deposition of TS-1 zeolite film on palladium membrane for enhancement of membrane stability, *Int. J. Hydrog. Energy* 42 (2017) 27111-27121.
- [22] C. Li, H. Xu, C. Bao, S. Hou, Palladium membrane coated with zeolitic armor anchored by diffusion-piling to enhance performance, *ACS Appl. Nano Mater.* 2 (2019) 3377-3384.
- [23] X. Wang, Y. Zou, B. Meng, X. Tan, S. Wang, S. Liu, Catalytic palladium membrane reactors for one-step benzene hydroxylation to phenol, *J. Membr. Sci.* 563 (2018) 864-872.
- [24] I. Contardi, L. Cornaglia, A.M. Tarditi, Effect of the porous stainless steel substrate shape on the ZrO₂ deposition by vacuum assisted dip-coating, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 7986-7996.
- [25] A. Tarditi, C. Gerboni, L. Cornaglia, PdAu membranes supported on top of vacuum-assisted ZrO₂-modified porous stainless steel substrates, *J. Membr. Sci.* 428 (2013) 1-10.



Capítulo 7

*Membranas
catalíticas:
producción de
hidrógeno mediante
reformado seco de
metano y
desplazamiento del
gas de agua*

7.1. Resumen

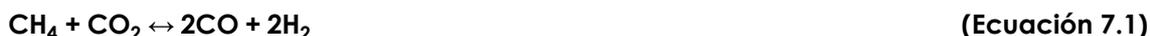
Se sintetizaron membranas catalíticas en base a Ru y Rh para la reacción de reformado seco de metano y en base a zeolita PtNaA para la reacción de desplazamiento del gas de agua, con el objetivo de integrar en una sola etapa la producción y purificación de H₂. Se observó que la modificación superficial con APTES no modificó las características de permeación de las membranas PdAu sintetizadas. Las membranas catalíticas en base a Ru o Rh soportados sobre un sistema binario La₂O₃-SiO₂ preparadas fueron evaluadas en la reacción de reformado seco de metano a 550 °C, junto con los correspondientes polvos. Las membranas catalíticas fueron activas y estables en las condiciones evaluadas para la reacción en estudio. Se obtuvieron bajas conversiones de metano y dióxido de carbono; sin embargo, éstas fueron ligeramente más altas que las obtenidas empleando la misma cantidad de catalizador operando el sistema en la configuración de reactor de lecho fijo. Utilizando las variantes de deposición de catalizador del lado opuesto a la película selectiva y deposición del catalizador por goteo (a partir de una suspensión mantenida en ultrasonido) sobre la membrana se logró incrementar la ganancia en masa y, por ende, las conversiones de metano y dióxido de carbono.

Se obtuvieron recubrimientos catalíticos homogéneos y compactos con un elevado intercrecimiento de zeolita PtNaA sobre una membrana PdAu utilizando el método de encapsulado de Pt, en base a las condiciones optimizadas previamente para la deposición de zeolita NaA. Al ser analizadas las propiedades permo-selectivas de los recubrimientos zeolíticos se observó que, si bien la permeancia de hidrógeno de la aleación en base a Pd disminuye al depositar la zeolita, estas membranas compuestas presentan una mayor resistencia al efecto competitivo del CO. Las membranas catalíticas tubulares preparadas empleando una y dos síntesis hidrotérmicas ((1,0)PtNaA-1-T y (1,0)PtNaA-2-T) se evaluaron en la reacción de desplazamiento del gas de agua a una temperatura de 400 °C. Ambas membranas fueron activas y estables en las condiciones de reacción, sin evidenciar formación de metano ni deposición de carbón. La membrana tubular sintetizada empleando dos síntesis hidrotérmicas presentó una conversión y recuperación de hidrógeno superiores a las obtenidas con la membrana sintetizada empleando una síntesis hidrotérmica.

7.2. Introducción

El dióxido de carbono, como ya fue mencionado previamente en otros capítulos, es uno de los principales contribuyentes al denominado efecto invernadero. Al ser una fuente natural de carbono [1, 2] ofrece rutas alternativas para la producción de combustibles y productos químicos útiles, lo que contribuye a disminuir la concentración de este gas en la atmósfera. Por otro lado, el metano ha cobrado mayor importancia, debido al descubrimiento de abundantes reservas de gas no-convencional y a la mejora en las tecnologías de fracking [3, 4]. Además de las reservas de gas no-convencional, el biogás y el gas proveniente de vertederos (producido a partir de la degradación anaeróbica de residuos) también son una fuente importante de CO₂ y CH₄ [5]. Esta situación ha incrementado el interés en la reacción de reformado seco de metano (DRM) [6, 7]. Mediante esta reacción se convierte CO₂ y CH₄ en gas de síntesis (H₂ + CO), con una relación teórica H₂/CO igual a 1 [8], el cual puede emplearse para la síntesis de hidrocarburos de cadena larga o productos químicos oxigenados tales como ácido acético, dimetil éter y oxo-alcoholes [9, 10]. Por otro lado, es posible ajustar la relación H₂/CO convirtiendo el CO a CO₂ e H₂, en una etapa adicional con la reacción de desplazamiento del gas de agua para alcanzar el valor deseado de 2 para metanol y la síntesis de Fischer-Tropsch [11].

La reacción DRM es fuertemente endotérmica ($\Delta H_{298}^0 = 248 \text{ kJ mol}^{-1}$) y se encuentra representada en la Ecuación 7.1:



Tanto el metano como el dióxido de carbono son moléculas muy estables, presentando una energía de disociación muy elevada; es por este motivo que se requiere de altas temperaturas de operación para alcanzar la conversión de equilibrio. Por otra parte, el equilibrio para la generación de gas de síntesis se encuentra generalmente influenciado por la ocurrencia simultánea de la reacción reversa de desplazamiento del gas de agua (Ecuación 7.2), la cual también es endotérmica, pero presenta una menor energía ($\Delta H_{298}^0 = 41 \text{ kJ mol}^{-1}$):



Esto resulta en un incremento en la conversión de CO₂ con respecto al CH₄ en la condición de equilibrio. La formación de depósitos carbonosos es la causa principal de desactivación de los catalizadores empleados en la reacción de reformado seco de metano. El coque formado durante la reacción DRM proviene mayoritariamente de dos reacciones: i) la descomposición de CH₄ ($\Delta H_{298}^0 = 75 \text{ kJ mol}^{-1}$, Ecuación 7.3) y ii) la

reacción de Boudouard o desproporción del CO ($\Delta H_{298}^0 = -172 \text{ kJ mol}^{-1}$, Ecuación 7.4) [12]:



Como consecuencia de lo mencionado, se requiere llevar a cabo la reacción DRM a elevadas temperaturas (por encima de 850 °C) y bajas presiones para alcanzar una elevada conversión [12-16]. Más aún, la minimización en la formación de depósitos carbonosos es de suma importancia para operar la reacción DRM de forma estable. Si bien existen numerosas publicaciones relacionadas con la aplicación de esta reacción en reactores de membranas convencionales [17-19], no se han reportado trabajos empleando membranas catalíticas del tipo propuesto en esta Tesis.

Como se mencionó previamente, la reacción WGS es de sumo interés en muchos procesos de producción de H₂ a partir de combustibles fósiles y biocombustibles, ya que permite convertir el CO a H₂ y CO₂ mediante la reacción con H₂O [20]. Esta reacción es moderadamente exotérmica, reversible y limitada por el equilibrio termodinámico, especialmente a alta temperatura (a bajas temperaturas está limitada cinéticamente). La remoción de uno de los productos de la zona de reacción permite desplazar el equilibrio e incrementar la conversión de CO. Debido a esto se ha enfocado el estudio en reactores de membrana catalítica para la reacción WGS, en los cuales el hidrógeno que se produce es simultáneamente separado de la zona de reacción [17, 21-25]. En los últimos años, se han reportado investigaciones relacionadas con la utilización de reactores de membrana en base a membranas de zeolita (tales como la MFI) [26] o membranas metálicas [27] para la reacción de WGS, con el objetivo de incrementar la conversión de CO y obtener en una sola unidad una corriente de H₂ puro.

Por otro lado, en el marco del desarrollo de membranas catalíticas en base a aleaciones de Pd, es importante tener en cuenta el mecanismo para la permeación de hidrógeno a través de las membranas [17]. Recordando lo mencionado previamente, Lewis, en su trabajo pionero [28], propuso que el mecanismo de transporte de hidrógeno a través de membranas en base Pd involucra varias etapas; estas incluyen la transferencia de masa hacia la superficie de la membrana, la disociación-adsorción en la superficie de la aleación y la difusión volumétrica del hidrógeno atómico. Es importante notar que dependiendo de factores tales como el espesor de la membrana, la rugosidad superficial, la selectividad y la pureza del gas, el paso que controla la velocidad de permeación de H₂ puede ser diferente [29].

Teniendo en cuenta lo mencionado previamente, en este capítulo de Tesis se discutirá la producción y separación de H₂ empleando membranas catalíticas en base a Ru y Rh para la reacción DRM, y en base a zeolita PtNaA para la reacción WGS. Se analizarán también las propiedades permo-selectivas de ambos tipos de membranas catalíticas con el objetivo de lograr un claro entendimiento de este proceso acoplado de síntesis y purificación de H₂.

7.3. Membranas catalíticas

7.3.1. Membranas catalíticas en base a Ru y Rh

7.3.1.1. Propiedades permo-selectivas en presencia gases puros y de mezclas

Considerando el mecanismo de transporte de hidrógeno a través del Pd, el cual involucra como una de las etapas la adsorción disociativa de hidrógeno en la superficie, es importante analizar el efecto de la funcionalización con APTES de la película PdAu sobre sus propiedades permo-selectivas. Teniendo en cuenta esto, se evaluaron las propiedades permo-selectivas de una membrana PdAu a 400 °C empleando un $\Delta P = 50$ kPa, antes y después de la funcionalización. La membrana presentó una permeabilidad de $1,2 \times 10^{-8}$ mol m s⁻¹ m⁻² Pa^{-0,5} previo a la funcionalización con APTES y de $1,1 \times 10^{-8}$ mol m s⁻¹ m⁻² Pa^{-0,5} luego de dicho procedimiento. Este valor obtenido para la permeabilidad de H₂ se encuentra dentro de los reportados para membranas de estas características, el cual incluye valores en el rango entre $0,9-1,3 \times 10^{-8}$ mol m s⁻¹ m⁻² Pa^{-0,5} a 400 °C y 50 kPa [30]. No se detectó flujo de nitrógeno, lo cual indica que la membrana está formada por una película continua libre de defectos. Los resultados obtenidos muestran que el uso de APTES para la funcionalización superficial de membranas PdAu no modifica su permeación de hidrógeno ni sus propiedades selectivas.

La evaluación de la permeancia de hidrógeno empleando la membrana catalítica PdAu-PSS-Rh-MC7 se realizó en presencia de dos mezclas gaseosas:

- **Mezcla 1:** H₂ (30 mL min⁻¹) - Ar (30 mL min⁻¹).
- **Mezcla 2:** H₂ (25 mL min⁻¹) – CO₂ (5 mL min⁻¹).

En la Figura 7.1 se presenta la evolución en la permeancia de hidrógeno en función del flujo de gas de barrido a 400 °C para la membrana PdAu-PSS-Rh-MC7. Recordando lo mencionado en el Capítulo 5, esta membrana catalítica fue preparada, previa funcionalización con una solución 1% v/v de APTES, empleando la técnica de recubrimiento por inmersión y 16 ciclos de inmersión-secado. Se empleó el catalizador Rh(0,6%)/La₂O₃(27%)-SiO₂ molido en mortero y luego tamizado con malla 100 mesh. A partir de la figura se puede apreciar que, al aumentar el caudal del gas de barrido, se

llega a un *plateau*, situación más marcada para el caso de la mezcla H₂-CO₂. Este fenómeno podría deberse al hecho de que, con el aumento en el caudal del gas de barrido se produce un incremento en el H₂ permeado a través de la membrana y en la concentración de CO₂ en el lado del retenido, produciéndose un aumento en la adsorción competitiva de este gas. Esto provocaría el bloqueo en los sitios de disociación de H₂, disminuyendo la permeación del mismo. Estos resultados están en concordancia con los reportados previamente en el grupo [18].

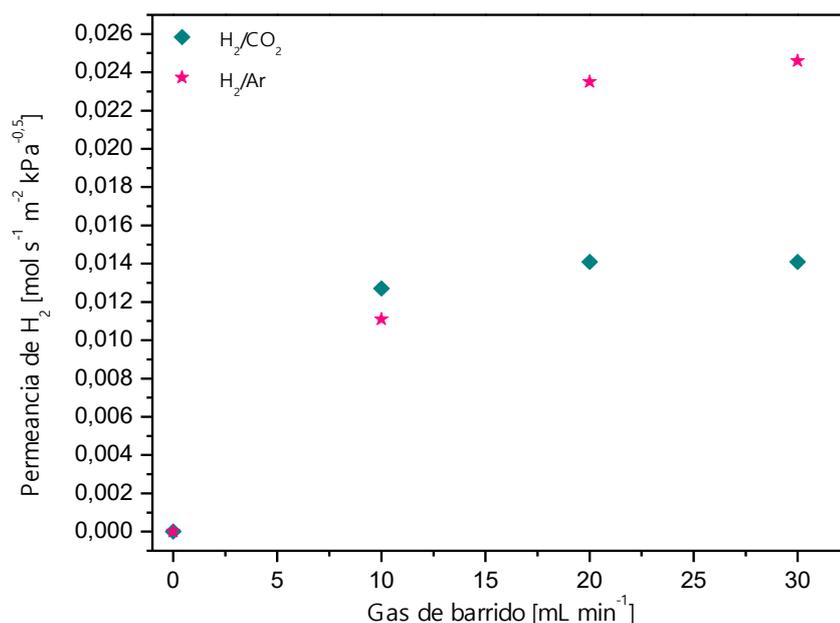


Figura 7.1. Evolución en la permeancia de H₂ en función del flujo de gas de barrido para la membrana PdAu-PSS-Rh-MC7.

Mejdell y colaboradores [31] discutieron la influencia de varios efectos en la permeancia de hidrógeno, cuando el hidrógeno se encuentra presente en una mezcla gaseosa: i) adsorción competitiva de otros componentes gaseosos ya que se reduce el número de sitios disponibles para la adsorción y disociación de hidrógeno, ii) el cambio en la concentración de los gases del lado del retenido debido a la remoción selectiva del hidrógeno y iii) la polarización por gradiente de concentración ocasionada por las limitaciones en el transporte de masa en fase gas. Previamente, en el Capítulo 4 se reportó el efecto de mezclas gaseosas conteniendo CO₂ sobre la permeancia de hidrógeno en aleaciones binarias y ternarias de Pd. Se encontró que el efecto más marcado sobre la permeancia de hidrógeno es ejercido por la adsorción competitiva de CO y CO₂. Sin embargo, se observó para el caso de las aleaciones PdAu que, al alimentar a la membrana una corriente conteniendo una mezcla 13% CO₂/13% Ar/74% H₂ a 350 y 400 °C y ΔP = 50 kPa, la permeancia de H₂ no disminuyó. Por otro lado, estas

membranas no exhibieron variación en la composición superficial luego del tratamiento en atmósfera conteniendo CO₂. Debido a esto es que, a pesar de que presentan menor flujo de H₂ que las membranas ternarias PdAgAu, fueron empleadas para realizar estas evaluaciones.

7.3.1.2. Evaluación en reacción de las membranas catalíticas

Como paso previo a la realización de las evaluaciones catalíticas se decidió realizar una serie de medidas, con el objetivo de analizar la influencia del material metálico utilizado para construir el reactor-permeador en los porcentajes de conversión obtenidos en la reacción de reformado seco de metano. En primer lugar, se realizó la evaluación de la reacción en ausencia del catalizador, calentando el reactor-permeador hasta una temperatura de 550 °C en flujo de Ar. La segunda medida se realizó sometiendo el permeador a una reducción adicional en flujo de H₂ durante 2 h a 550 °C, de manera similar a la forma en la que se realizan las evaluaciones de los catalizadores en las configuraciones lecho fijo (LF) y membrana catalítica (MC). No se detectó conversión de metano ni de dióxido de carbono en las condiciones de evaluación, lo cual permitió descartar posibles efectos del material con el cual está construido el reactor sobre las conversiones en las condiciones de reacción evaluadas.

Los resultados catalíticos de la evaluación de los catalizadores en polvo de Ru y Rh en la reacción DRM, así como de las membranas catalíticas se presentan a continuación. En la Tabla 7.1 se muestra el comportamiento catalítico de los polvos de Ru(0,6%)/La₂O₃(27%)-SiO₂ y Rh(0,6%)/La₂O₃(27%)-SiO₂ frescos y luego de distintos tratamientos, llevados a cabo en un reactor de lecho fijo a 550 °C. Los catalizadores de Ru y de Rh sin ningún tratamiento (Ru-Fresco y Rh-Calcinado, Tabla 7.1), alcanzaron valores de conversión de CH₄ y CO₂ que corresponden al equilibrio termodinámico en las condiciones analizadas (empleando un W/F = $15,9 \times 10^{-6}$ g h mL⁻¹ a 550 °C, las conversiones de equilibrio de CH₄ y CO₂ son aproximadamente 27 y 38%, respectivamente [19]). En este caso, las relaciones H₂/CO obtenidas fueron más bajas que la unidad, lo cual indica que la reacción reversa de desplazamiento del gas de agua también está ocurriendo; esta condición no sería favorable ya que provocaría un consumo de hidrógeno para formar CO. El siguiente paso fue realizar distintos tratamientos a los catalizadores simulando las condiciones a emplear durante la etapa de recubrimiento por inmersión. Se estudió su influencia en las propiedades catalíticas de los sólidos obtenidos. Se obtuvo una conversión de metano menor (cercana al 8%), cuando el catalizador en base a Ru fue evaluado luego de ser dispersado en etanol (Ru-EtOH, Tabla 7.1). Este resultado podría estar relacionado con una probable redisolución del Ru en etanol, ocasionando una elevada pérdida de la fase activa.

Tabla 7.1. Comportamiento catalítico de los catalizadores en polvo Ru(0,6%)/La₂O₃(27%)-SiO₂ y Rh(0,6%)/La₂O₃(27%)-SiO₂ evaluados a 550 °C, empleando un W/F = 15,9 × 10⁻⁶ g h mL⁻¹ en un reactor de lecho fijo.

Muestra ^a	X _{CH₄} ^b	X _{CO₂} ^b	H ₂ /CO	moles H ₂ producidos / CH ₄ alimentado
Ru-Fresco ^c	25,4	31,8	0,69	0,53
Ru-EtOH ^d	8,1	18,2	0,35	0,08
Ru(Ar/300) ^e	22,2	29,4	0,53	0,32
Ru(Ar/300)-EtOH ^f	22,0	28,7	0,52	0,31
Rh-Calcinado ^g	26,7	40,1	0,62	0,43
Rh-EtOH ^h	25,3	37,3	0,59	0,44

^a En todos los casos la masa de catalizador evaluada fue 15 mg.

^b Las conversiones de equilibrio de CH₄ y CO₂ a 550 °C son 27 y 38%, respectivamente [19].

^c Catalizador Ru(0,6%)/La₂O₃(27%)-SiO₂ después de la etapa de secado (fresco).

^d Catalizador Ru(0,6%)/La₂O₃(27%)-SiO₂ fresco dispersado en etanol anhidro.

^e Ru(0,6%)/La₂O₃(27%)-SiO₂ tratado térmicamente en flujo de Ar a 300 °C durante 2 h.

^f Ru(0,6%)/La₂O₃(27%)-SiO₂ tratado térmicamente en flujo de Ar a 300 °C durante 2 h dispersado en etanol anhidro.

^g Rh(0,6%)/La₂O₃(27%)-SiO₂ calcinado a 550 °C durante 6 h.

^h Rh(0,6%)/La₂O₃(27%)-SiO₂ calcinado a 550 °C durante 6 h dispersado en etanol anhidro.

En base a las bajas conversiones de CH₄ y CO₂ obtenidas al dispersar el Ru directamente en etanol, se decidió implementar una etapa de tratamiento térmico en un gas inerte al catalizador, previo a su dispersión, con el fin de mitigar este efecto negativo. Se empleó FRX para determinar la composición de los catalizadores luego de ser sometidos a diferentes tratamientos. Las variantes evaluadas fueron:

- Catalizador fresco (Ru-Fresco, Rh-Calcinado).
- Catalizador fresco dispersado en etanol anhidro (Ru-EtOH, Rh-EtOH).
- Catalizador tratado en Ar a 300 °C durante 2 h (Ru(Ar/300)).
- Catalizador tratado en Ar a 300 °C durante 2 h seguido de dispersión en etanol (Ru (Ar/300)-EtOH).

La Tabla 7.2 resume la composición química volumétrica determinada por FRX de los catalizadores después de los diferentes tratamientos mencionados previamente. Se observa que el contenido de Ru (fase activa) en el catalizador disminuyó de 0,46 a 0,15% para el catalizador fresco y el dispersado en etanol, respectivamente. A pesar de que

el soporte de $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ fue calcinado a $550\text{ }^\circ\text{C}$, se aprecia una disminución en el contenido de lantano desde 31,6 hasta 12,9% después de la dispersión de etanol. Por otro lado, cuando se realizó un tratamiento previo en atmósfera de Ar a $300\text{ }^\circ\text{C}$ y luego se dispersó el catalizador en etanol, la disminución en el contenido de Ru fue menor, sin presentar cambios en el contenido de lantano ((Ru(Ar/300)-EtOH), Tabla 7.2). Cuando este sólido en base a Ru se evaluó en la reacción DRM, se obtuvieron conversiones de CH_4 y CO_2 de 22 y 29%, respectivamente. Estos valores resultaron ser ligeramente inferiores a los obtenidos cuando se evaluaron en reacción los catalizadores frescos (Tabla 7.1). Teniendo en cuenta estos resultados, se seleccionó el tratamiento térmico mencionado como paso previo a la dispersión en etanol para preparar las membranas catalíticas en base a Ru. En el caso del catalizador $\text{Rh}(0,6\%)/\text{La}_2\text{O}_3(27\%)\text{-SiO}_2$, se obtuvieron conversiones de CH_4 y CO_2 similares para el sólido fresco y el que fue dispersado en etanol (Rh-EtOH) (Tabla 7.1).

Tabla 7.2. Composición volumétrica (porcentaje en peso) de los catalizadores determinada por FRX luego de los diferentes tratamientos.

Muestra	Tratamiento térmico	Etanol	% SiO_2	% La_2O_3	%M ^g
Ru-Fresco ^a	No	No	67,8	31,6	0,46
Ru-EtOH ^b	No	Sí	86,9	12,9	0,15
Ru(Ar/300) ^c	Sí	No	66,8	32,6	0,46
Ru(Ar/300)-EtOH ^d	Sí	Sí	66,3	33,3	0,30
Rh-Calcinado ^e	No	No	72,3	27,0	0,56
Rh-EtOH ^f	No	Sí	71,6	27,8	0,60

^a Catalizador $\text{Ru}(0,6\%)/\text{La}_2\text{O}_3(27\%)\text{-SiO}_2$ después de la etapa de secado (fresco).

^b Catalizador $\text{Ru}(0,6\%)/\text{La}_2\text{O}_3(27\%)\text{-SiO}_2$ fresco y dispersado en etanol anhidro.

^c $\text{Ru}(0,6\%)/\text{La}_2\text{O}_3(27\%)\text{-SiO}_2$ tratado térmicamente en flujo de Ar a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h.

^d $\text{Ru}(0,6\%)/\text{La}_2\text{O}_3(27\%)\text{-SiO}_2$ tratado térmicamente en flujo de Ar a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h dispersado en etanol anhidro.

^e $\text{Rh}(0,6\%)/\text{La}_2\text{O}_3(27\%)\text{-SiO}_2$ calcinado a $550\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h.

^f $\text{Rh}(0,6\%)/\text{La}_2\text{O}_3(27\%)\text{-SiO}_2$ calcinado a $550\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h dispersado en etanol anhidro.

^g %M se refiere al contenido de Ru o Rh.

Se realizó un esquema de análisis químico similar para el catalizador $\text{Rh}(0,6\%)/\text{La}_2\text{O}_3(27\%)\text{-SiO}_2$. En este caso, se evaluó el catalizador calcinado (Rh-Calcinado) y el dispersado en etanol (Rh-EtOH). Claramente, no existen diferencias

significativas en la composición química entre ambas muestras. Esta diferencia en el comportamiento entre los catalizadores basados en Rh y Ru podría ser atribuida al tratamiento de calcinación, el cual actuaría estabilizando al Rh evitando así una redisolución de la fase activa. En el caso del catalizador de Ru, el paso de calcinación no se llevó a cabo para evitar la formación de partículas de RuO₂. Faroldi y colaboradores [32] analizaron la actividad y estabilidad de los catalizadores Ru/La₂O₃-SiO₂ en la reacción de reformado seco de metano después de diferentes tratamientos térmicos. Los resultados mostraron que los catalizadores calcinados a 550 °C presentaron menor velocidad de reacción y estabilidad que los sólidos sin calcinar [32]. Existen varias causas posibles que ocasionan la desactivación de los catalizadores en base a Ru, tales como la deposición de carbón en la superficie del catalizador o el incremento en el tamaño de las partículas del catalizador (sinterización) [15]. Faroldi y colaboradores [32] reportaron que no observaron la formación de carbón al emplear espectroscopia Raman. Por otro lado, el mayor tamaño de partícula de los catalizadores en base a Ru calcinados sugirió que la desactivación de los sólidos estaba relacionada con un incremento en el tamaño de partícula del Ru después de dicho tratamiento. A pesar del pretratamiento a 300 °C en flujo de Ar, el comportamiento del catalizador basado en Ru se vio afectado al ser dispersado en etanol anhidro.

Recordando lo mencionado en el Capítulo 5, las membranas catalíticas en base a catalizadores de Ru y Rh se prepararon empleando el método de recubrimiento por inmersión. Las suspensiones de catalizador en etanol anhidro se depositaron sobre membranas en base a Pd funcionalizadas con APTES, evaluándose diferentes variantes (porcentaje de APTES empleado en la funcionalización, tamaño de partícula, número de ciclos de deposición, uso de ultrasonido, etc.). En la Tabla 7.3 se resume el desempeño catalítico de las membranas catalíticas junto con los catalizadores en polvo, empleando el mismo W/F ($4,2 \times 10^{-6}$ g h mL⁻¹) a 550 °C. Las membranas catalíticas PdAu-PSS-Ru-MC2, PdAu-PSS-Ru-MC5 y PdAu-PSS-Rh-MC6 mencionadas aquí fueron caracterizadas y discutidas en detalle en el Capítulo 5. Estas membranas catalíticas exhibieron una ganancia de masa y una actividad catalítica similares, aunque las dos primeras se sintetizaron empleando un catalizador en base a Ru y la última utilizando uno en base a Rh. En la sección experimental se reportó que el área efectiva de estas membranas catalíticas fue de alrededor de 0,5 cm²; según cálculos realizados, esto daría lugar a una masa de catalizador expuesta efectivamente a los reactivos de aproximadamente 4 mg. Se debe destacar que cuando el catalizador en polvo fue evaluado en el reactor de lecho fijo empleando la misma masa, se obtuvieron conversiones ligeramente menores para ambos catalizadores en comparación con las respectivas membranas catalíticas (Tabla 7.3).

Como se observa en la Tabla 7.3, bajo las condiciones de reacción analizadas empleando una relación $W/F = 4,2 \times 10^{-6}$ g h mL⁻¹, no se alcanzó la conversión de equilibrio. Para la membrana catalítica PdAu-PSS-Ru-MC2 (preparada empleando un catalizador en base a Ru fresco y luego dispersado en etanol), las conversiones de metano y de dióxido de carbono fueron similares, presentando una relación H₂/CO igual a 0,96. Esto podría indicar que la reacción reversa de desplazamiento del gas de agua se ve desfavorecida en este catalizador con baja carga de Ru (Tabla 7.2). Para el caso de la membrana catalítica PdAu-PSS-Ru-M5 (preparada empleando una solución de APTES 1% v/v y 16 ciclos de deposición del catalizador) se obtuvieron conversiones de metano similares a las de la PdAu-PSS-Ru-MC2, exhibiendo una menor relación H₂/CO.

En la Tabla 7.3 se presentan también los resultados de la evaluación en la reacción DRM de las membranas catalíticas en base a Rh preparadas por un lado con el catalizador depositado en el lado opuesto a la aleación en base a Pd y, por otro lado, empleando la técnica de deposición por goteo. La membrana catalítica preparada depositando el catalizador en el lado opuesto a la aleación de Pd (PdAu-PSS-Rh-MC8, Tabla 7.3), exhibió conversiones de CH₄ y CO₂ de 13,4 y 16,1%, respectivamente. Si se comparan los resultados catalíticos obtenidos para esta membrana con los respectivos para la membrana PdAu-PSS-Rh-MC6, es posible observar un incremento en la conversión de metano cuando el catalizador fue depositado del lado opuesto a la película selectiva ($X_{CH_4} = 13,4$ y 5,3%, respectivamente). Esto puede ser relacionado con la mayor ganancia en masa obtenida al aplicar esta última configuración ($\Delta m = 21,7$ mg). Al depositar el catalizador en el lado opuesto a la membrana en base a Pd (es decir, directamente sobre la superficie rugosa del soporte poroso de acero inoxidable), podría ocurrir que las partículas de catalizador tengan un mayor anclaje en la estructura porosa del soporte, lo que posibilita un incremento en la ganancia de masa. En las imágenes SEM de esta membrana catalítica presentadas en el Capítulo 5, es posible observar un buen recubrimiento de la superficie del acero inoxidable, incluso sin el empleo de una funcionalización previa con APTES, debido a las características mencionadas del soporte.

Otra de las variantes estudiadas con el objetivo de incrementar la ganancia de masa de catalizador fue depositarlo mediante goteo, a partir de una suspensión del mismo en etanol anhidro, pero mantenida en ultrasonido mientras se efectúa la deposición a temperatura ambiente. Se evaluó este tipo de deposición empleando una aleación binaria PdAu (PdAu-PSS-Rh-MC9) y una ternaria (PdAuAg-PSS-Rh-MC10). Esta variante experimental permitiría disminuir el tamaño de las partículas de catalizador, y lograr homogeneidad en cuanto a las dimensiones.

Tabla 7.3. Comportamiento catalítico de las membranas catalíticas en base a Ru y Rh y los respectivos catalizadores en polvo a 550 °C, empleando un W/F = 4,2 × 10⁻⁶ g h mL⁻¹.

Muestra	Configuración y método de deposición del catalizador	X _{CH₄}	X _{CO₂}	H ₂ /CO	% H ₂ recuperado ^a
PdAu-PSS-Ru-MC2	Sobre la película selectiva/inmersión-secado	5,3	5,5	0,96 ^d	-
PdAu-PSS-Ru-MC5 ^b	Sobre la película selectiva/inmersión-secado	4,7	11,8	0,34 ^e	38,6
PdAu-PSS-Rh-MC6	Sobre la película selectiva/inmersión-secado	5,3	12,9	0,59 ^d	37,2
PdAu-PSS-Rh-MC8	Lado opuesto a la película selectiva/inmersión-secado	13,4	16,1	0,81 ^d	28,4
PdAu-PSS-Rh-MC9	Sobre la película selectiva/goteo	12,9	14,0	0,57 ^d	29,5
PdAuAg-PSS-Rh-MC10	Sobre la película selectiva/goteo	13,3	16,7	0,77 ^d	39,1
Ru(Ar/300)-EtOH ^b	-	N.D. ^f	N.D. ^f	N.D. ^f	-
Rh-EtOH ^c	-	4,8	10,1	0,29 ^d	-

^a H₂ permeado / H₂ producido * 100%.

^b Ru(0,6%)/La₂O₃(27%)-SiO₂ tratado térmicamente en flujo de Ar a 300 °C durante 2 h dispersado en etanol anhidro.

^c Rh(0,6%)/La₂O₃(27%)-SiO₂ calcinado a 550 °C durante 6 h dispersado en etanol anhidro.

^d Valor experimental.

^e Valor teórico.

^f N.D. significa no detectado.

Se comparó el tamaño de partícula obtenido cuando el catalizador sin tamizar y el tamizado con una malla de 100 mesh se dispersaron en etanol anhidro y se mantuvieron 15 min en ultrasonido. En ambos casos se pesó una masa cercana a 26 mg de catalizador y se la dispersó en 1,5 mL de etanol. En la Figura 7.2 se presentan los resultados obtenidos por DLS para los catalizadores de Rh con los dos tratamientos mencionados. Para el caso del catalizador sin tamizar dispersado en etanol y sonificado durante 15 min previo a la medición en DLS (Figura 7.2), se observa una distribución bimodal con una media aproximada de tamaño de partícula de 713 µm. Por otro lado, para el caso del catalizador que fue tamizado empleando una malla 100 mesh, se obtuvo un tamaño promedio de partícula de 254 µm. Estos resultados demuestran que

el tamizado del catalizador, combinado con la aplicación de ultrasonido, permite obtener un menor tamaño de partícula. Empleando este protocolo se sintetizaron las membranas catalíticas PdAu-PSS-Rh-MC9 y PdAuAg-PSS-Rh-MC10.

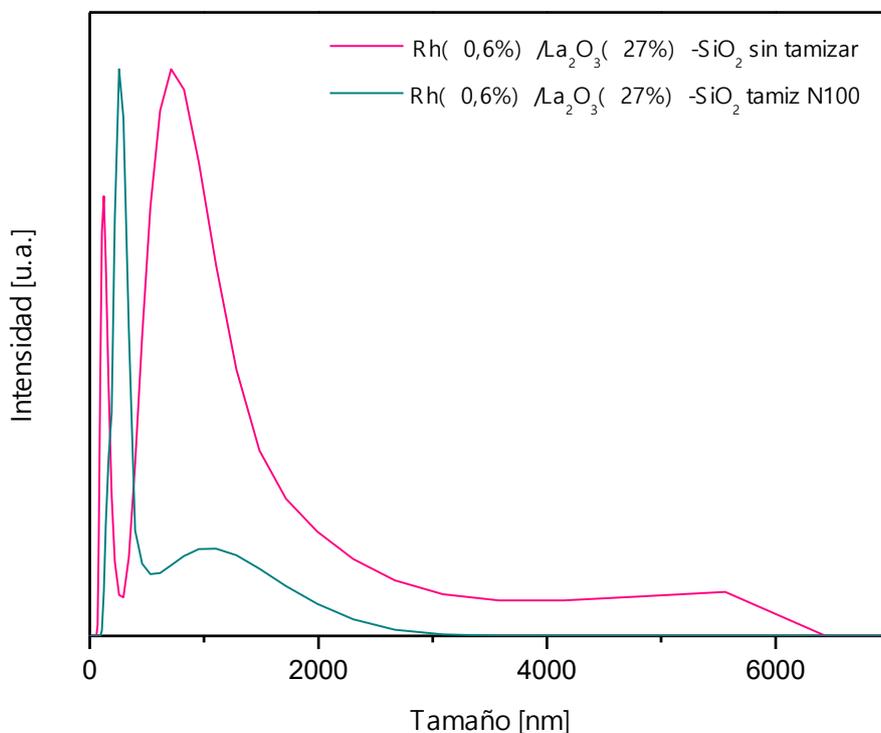


Figura 7.2. Perfiles de DLS obtenidos para el catalizador Rh(0,6%)/La₂O₃(27%)-SiO₂ sin tamizar y tamizado con malla N 100, dispersados en etanol anhidro y tratados en ultrasonido durante 15 min.

Los resultados correspondientes a las evaluaciones catalíticas de las membranas PdAu-PSS-Rh-MC9 y PdAuAg-PSS-Rh-MC10 se presentan en la Tabla 7.3. En primer lugar, se aprecia que ambas membranas catalíticas reportaron valores de conversión de metano y dióxido de carbono muy similares. Se debe recordar que estas membranas fueron preparadas en condiciones similares (es decir, depositando el catalizador sobre la película selectiva, a partir de una suspensión del mismo mantenido en ultrasonido). Al comparar las membranas catalíticas PdAu-PSS-Rh-MC9 y PdAuAg-PSS-Rh-MC10 con la respectiva PdAu-PSS-Rh-MC6, se observa que las dos primeras exhiben conversiones ligeramente superiores (Tabla 7.3). Esto se podría justificar en base al hecho de que se cuenta con una masa superior de catalizador. Esta mayor ganancia de masa, al igual que en el caso de la membrana catalítica PdAu-PSS-Rh-MC8, estaría relacionada con la diferente variante de deposición del catalizador evaluada. En el caso de estas dos membranas (PdAu-PSS-Rh-MC9 y PdAuAg-PSS-Rh-MC10), la mayor ganancia de masa

estaría asociada a que, al mantener el catalizador en ultrasonido, este presenta un menor tamaño de partícula, como fue reportado en el Capítulo 5. Este menor tamaño de partícula sería favorable para lograr que las partículas de catalizador se acomoden de manera más adecuada en la superficie de las membranas en base a Pd funcionalizadas (con igual concentración de APTES en ambos casos), obteniendo como resultado una mayor ganancia de masa ($\Delta m = 40,3$ y $44,3$ mg para las membranas PdAu-PSS-Rh-MC9 y PdAuAg-PSS-Rh-MC10 vs. $9,0$ mg para la membrana PdAu-PSS-Rh-MC6).

El porcentaje de recuperación de hidrógeno (H_2 permeado/ H_2 producido) obtenido con las membranas catalíticas fue cercano al 38%, operando en las condiciones seleccionados en este estudio (Tabla 7.3). Múnera y colaboradores [33] evaluaron el desempeño de reactores de membrana en base a una membrana PdAg comercial con un área de $3,8$ cm², empleando catalizadores de Rh soportados sobre La_2O_3 o $La_2O_3(27\%)-SiO_2$, que catalizan la oxidación parcial y el reformado de metano (reformado combinado de metano o CRM, por sus siglas en inglés). En este trabajo se reportó una recuperación de H_2 de aproximadamente 21,5% con un flujo de gas de barrido de 10 mL min⁻¹, al emplear una temperatura de reacción de 550 °C con el catalizador Rh(0,6)/ La_2O_3 . Por otro lado, este valor se incrementó a aproximadamente 45% empleando una corriente de gas de barrido de 50 mL min⁻¹, bastante superior a la empleada durante la realización de las evaluaciones catalíticas de esta Tesis.

La mayoría de los estudios publicados en la literatura se centran en el reformado seco de metano en reactores de membrana de Pd, empleando una configuración tipo extractor, en la cual el hidrógeno generado se extrae de la zona de reacción, con el consiguiente aumento en la conversión [19, 34-36]. Sin embargo, hasta la fecha no existen reportes en la literatura acerca del uso de reactores de membrana en donde la película selectiva y el catalizador se integren en el mismo sustrato en la forma reportada en esta Tesis. Las membranas catalíticas reportadas previamente para la producción de hidrógeno fueron preparadas principalmente mediante deposición del catalizador sobre la estructura porosa del soporte, acoplado a la película de Pd o sus aleaciones en el otro lado [37-40]. Pocos trabajos han reportado el recubrimiento del catalizador por encima de la película selectiva, con un enfoque similar al desarrollado en esta Tesis [34, 41]. Hwang y colaboradores [34] sintetizaron una membrana bifuncional empleando copulverización de Pt y CeO_2 sobre una membrana delgada PdAu de $19,6$ cm²; esta membrana permitió incrementar el rendimiento obtenido en la reacción de desplazamiento del gas de agua.

A partir de los resultados preliminares reportados en esta Tesis, cabe destacar que es posible obtener hidrógeno de alta pureza debido a la elevada selectividad de las membranas PdAu. Estas membranas presentan la característica adicional de ser

sumamente estables en las condiciones de reacción evaluadas, lo que posibilitaría su uso continuo en ciclos sucesivos de reacción. Aunque las conversiones alcanzadas con las membranas catalíticas en base a Ru y Rh fueron bajas, las mismas fueron más altas o al menos similares a las obtenidas con el respectivo catalizador en polvo bajo las mismas condiciones de evaluación. Es importante tener en cuenta que debería aumentarse la ganancia de masa de catalizador en las membranas catalíticas como así también incrementar el contenido de la fase activa para lograr mejorar las conversiones obtenidas.

7.3.2. Membranas catalíticas en base a zeolita PtNaA

7.3.2.1. Propiedades permo-selectivas en presencia gases puros y de mezclas

Con el objetivo de determinar el efecto del recubrimiento de zeolita sobre las propiedades permo-selectivas de las membranas, se evaluó la permeación de H₂ de la membrana (1,0)NaA-1-D. Esta membrana, descrita en detalle en el Capítulo 6, fue sintetizada empleando el método de síntesis hidrotérmica, realizando una funcionalización con una solución 1% v/v de APTES antes y después de la siembra de las semillas de zeolita NaA. Teniendo en cuenta el hecho de que el CO es un reactivo en la reacción de WGS, es importante analizar su efecto sobre el desempeño de la membrana NaA-PdAu. Por otro lado, el H₂S es un contaminante que se encuentra normalmente presente en las corrientes gaseosas provenientes de reacciones de reformado; su remoción es un proceso necesario debido a que envenena las membranas en base a Pd y los catalizadores [42].

Previo al estudio del efecto del CO sobre el comportamiento de permeación de H₂ de la membrana, se realizaron experimentos de permeación empleando H₂ y N₂ puros a 350 y 400 °C, aplicando diferencias de presión entre 10 y 100 kPa. En la Figura 7.3 se presenta el flujo de permeación de hidrógeno para la membrana (1,0)NaA-1-D en función de la diferencia de presión transmembrana a 350 y 400 °C. Se observa que, a ambas temperaturas evaluadas, el flujo de hidrógeno obedece la ley de Sievert en todo el rango de presión estudiado. Esta tendencia es consistente con el mecanismo de solución-difusión del hidrógeno puro a través de una membrana en base a aleaciones de paladio. El flujo de N₂ a través de la membrana estuvo por debajo del límite de detección mínimo del caudalímetro de burbuja, cuando se aplicó una presión diferencial de 40 kPa.

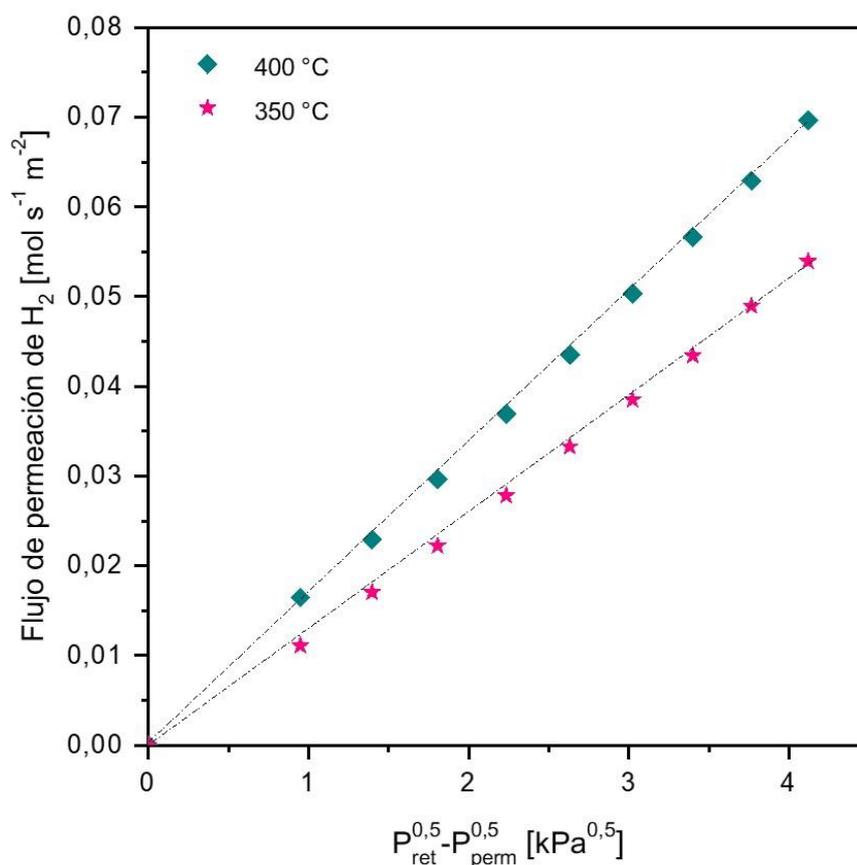


Figura 7.3. Flujo de permeación de hidrógeno a través de la membrana (1,0)NaA-1-D en función de la presión de hidrógeno transmembrana a 350 y 400 °C.

Para analizar el efecto de las corrientes gaseosas conteniendo CO y H₂S, se analizó la evolución de la permeancia de hidrógeno en función del tiempo (Figura 7.4) cuando la membrana (1,0)NaA-1-D se expuso a una corriente con una composición 1,25% CO/23,75% He/75% H₂ durante 4 horas a 350 °C y $\Delta P = 50$ kPa. Después de ese período, se alimentó hidrógeno puro al reactor con el objetivo de evaluar la recuperación de hidrógeno en las mismas condiciones de temperatura y presión. A continuación, se evaluó la permeancia de H₂ en presencia de una corriente gaseosa 75 ppm H₂S/75% H₂ durante un período de 24 h a 350 °C y $\Delta P = 50$ kPa. La integridad de la membrana se verificó empleando nitrógeno puro después de cada serie de evaluaciones. En primer lugar, se determinó el flujo en presencia de H₂ puro a 350 °C; el valor obtenido para la permeancia de hidrógeno a 350 °C y $\Delta P = 50$ kPa para esta muestra fue de $1,07 \times 10^{-2}$ mol s⁻¹ m⁻² kPa^{-0,5}. Cuando se alimentó CO, a la misma temperatura, se observó que la permeancia de hidrógeno se redujo en aproximadamente un 57%, alcanzando un valor estable de $4,53 \times 10^{-3}$ mol s⁻¹ m⁻² kPa^{-0,5}. Una vez finalizadas las 4 h de evaluación en presencia de CO se alimentó H₂ puro nuevamente al reactor, observándose una recuperación de H₂ cercana al 100%. Posteriormente, se alimentó la corriente conteniendo H₂S durante 24 h en iguales condiciones de presión y temperatura que las

empleadas durante la evaluación con CO. En este caso se observó un efecto más marcado sobre la permeancia de H₂, la cual sufrió una reducción aproximada del 77%. Al alimentar H₂ puro se alcanzó una recuperación de alrededor del 78%. Se optó por aumentar la temperatura a 400 °C (manteniendo la alimentación de H₂ puro), sin lograr alcanzar el flujo inicial cuando la temperatura se redujo luego a 350 °C.

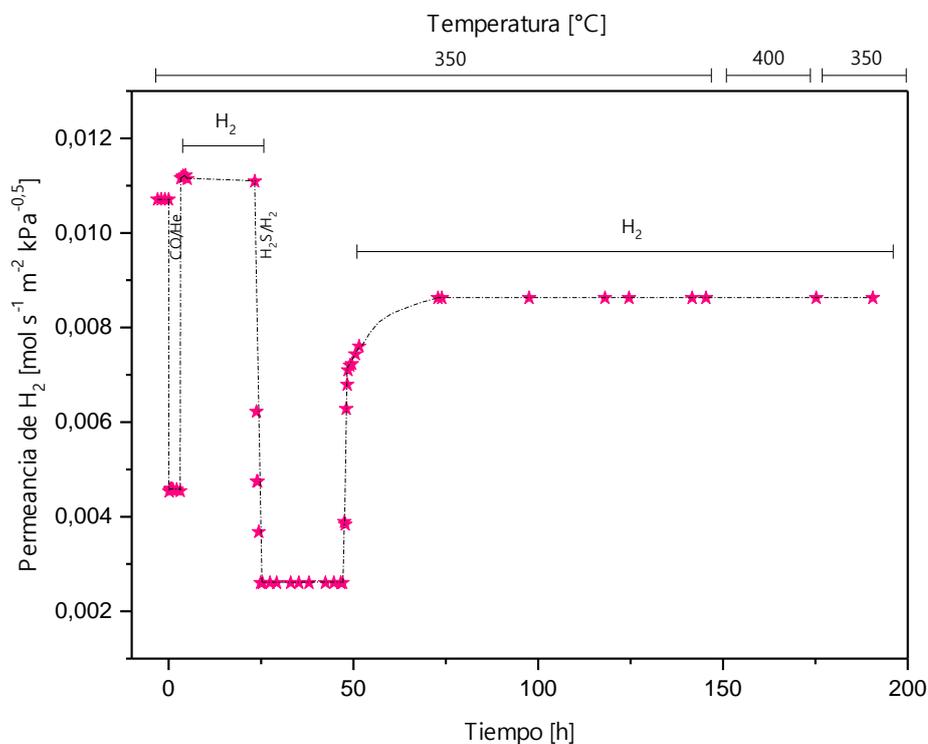


Figura 7.4. Evolución de la permeancia de hidrógeno en función del tiempo para la muestra (1,0)NaA-1-D expuesta a una corriente 1,25% CO/23,75% He/75% H₂ durante 4 h a 350 °C y $\Delta P = 50$ kPa y luego a una corriente 75 ppm H₂S/75% H₂ durante 24 h. En ambos casos, luego de cada tratamiento se alimentó H₂ puro al reactor en iguales condiciones de presión y temperatura para evaluar la recuperación.

Chen y colaboradores [43] analizaron el efecto de la concentración de H₂S y la temperatura en el desempeño de las membranas de Pd y de las membranas de Pd con un recubrimiento de NaA. Este grupo reportó que la permeancia relativa de hidrógeno para la membrana de Pd con un recubrimiento de zeolita NaA se redujo al 24% en presencia de 15 ppm de H₂S a 400 °C. Recientemente, Li y colaboradores [44] reportaron que, después de 250 min de exposición a una corriente rica en H₂S a 400 °C, la permeancia de H₂ de una membrana de Pd con un recubrimiento de zeolita disminuyó en un 61%; de igual manera, el valor obtenido por este grupo para la permeancia es un 25% mayor que el respectivo correspondiente a la membrana de Pd sin recubrimiento. Yokogawa y colaboradores [45] evaluaron el desempeño de las zeolitas LTA (Zeolita-A) y MFI (ZSM-5) con diferente relación teórica Si/Al (1 y 60, respectivamente), en la

remoción de H₂S a partir de una corriente gaseosa. En este trabajo se menciona que, a pesar de que se emplearon las mismas cantidades iniciales de zeolita y de H₂S (30 ppm), la cantidad de H₂S adsorbido en la zeolita LTA fue superior que en la MFI. La razón de esto es que en la zeolita LTA, los iones Na están localizados por fuera de los cristales de zeolita; por otra parte, la zeolita MFI tiene una relación Si/Al elevada, lo que ocasiona la existencia de una diferencia en el potencial de superficie entre LTA y MFI. Debido al bajo valor que presenta la zeolita MFI, la velocidad de adsorción de H₂S fue menor que la obtenida para la red de zeolita LTA. Al calentar ambas zeolitas hasta 400 °C para lograr la desorción, observaron que el 46% del H₂S fue liberado de la zeolita LTA, mientras que sólo el 24% lo hizo en iguales condiciones para el caso de la zeolita MFI.

En la Figura 7.5 se presenta la evaluación en presencia de una corriente de CO para el caso de la membrana (1,0)NaA-1-D, junto con una membrana PdAu sin recubrimiento de zeolita (Capítulo 4). A partir de la comparación entre una membrana PdAu y la membrana (1,0)NaA-1-D, se observa una reducción cercana al 37% en la permeancia de hidrógeno en presencia de H₂ puro cuando la zeolita se depositó sobre la aleación PdAu (membrana (1,0)NaA-1-D, Figura 7.5).

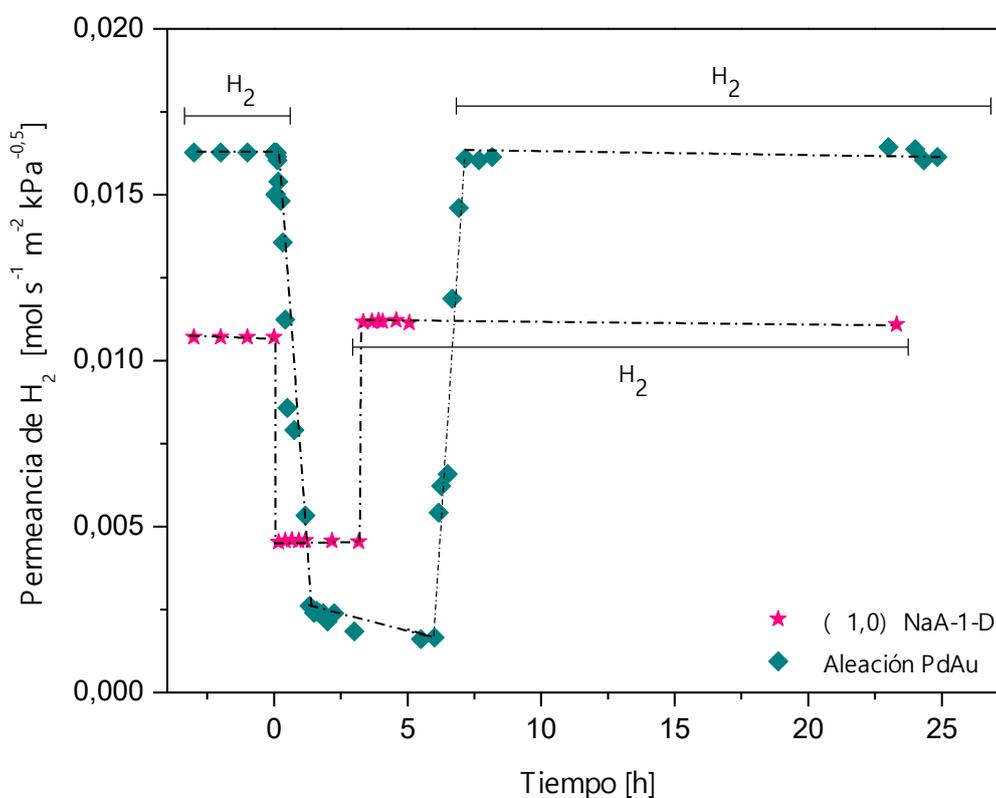


Figura 7.5. Evolución de la permeancia de hidrógeno en función del tiempo para la muestra (1,0)NaA-1-D expuesta a una corriente 1,25% CO/23,75% He/75% H₂ durante 4 h a 350 °C. Se muestra también la permeancia de hidrógeno en presencia de CO para una membrana PdAu sin recubrimiento de zeolita NaA en las mismas condiciones de presión y temperatura.

Yu y colaboradores [46] reportaron una disminución de alrededor del 28% en la permeancia de H₂ a 400 °C y 100 kPa. Este grupo también informó una disminución del 46,8% en la permeabilidad de hidrógeno puro para la membrana de zeolita-Pd preparada empleando cuatro síntesis hidrotérmicas sucesivas [47]. Li y colaboradores [44] analizaron el flujo de permeación de hidrógeno de una membrana de Pd con y sin recubrimiento de zeolita-3A. Este grupo reportó que el flujo de permeación de hidrógeno no disminuyó al sintetizar la zeolita en la superficie de la membrana de Pd, sino que se incrementó al ser evaluadas a diferente ΔP transmembrana y a 450 °C.

Considerando la dependencia del flujo de hidrógeno con la diferencia de las presiones parciales [48, 49] (Ecuación 1.12), el valor del exponente de la presión parcial de H₂ (n) puede ser empleado para determinar el paso limitante de la velocidad. Para el caso de membranas de Pd ultra delgadas, el valor de n normalmente se encuentra cercano a 1, siendo la adsorción disociativa superficial el paso limitante de la velocidad. Para el caso de membranas más gruesas (> 10 μm), tales como las sintetizadas en esta Tesis, el valor de n es cercano a 0,5 y la difusión del hidrógeno atómico en la fase volumétrica de la membrana de Pd es el paso limitante de la velocidad [49], dando lugar a la llamada Ley de Sievert. Li y colaboradores [44] reportaron un valor calculado de n para la membrana de Pd (de aproximadamente 3 μm de espesor) cercano a 1,05; por otro lado, dicho valor descendió a 0,86 en el caso de la membrana de Pd recubierta con zeolita. Los autores sugieren que la difusión de hidrógeno en la fase volumétrica tiende a convertirse en el paso limitante de la velocidad más que la adsorción superficial. Por lo tanto, la permeación de hidrógeno no disminuyó por la zeolita incorporada sobre la membrana de Pd. Una explicación razonable a este fenómeno de incremento en la permeación de hidrógeno en el caso de la membrana de Pd con zeolita se encuentra relacionada con la microporosidad de la zeolita. Se sabe que la molécula de hidrógeno (diámetro cinético: 0,29 nm) es más pequeña que los canales de microporos zeolita-3A (tamaño: 0,32 nm) [50], por lo que puede atravesar el espesor de la zeolita y alcanzar la membrana de Pd. Las moléculas de hidrógeno se disocian y permean a través de la membrana de Pd [51]. La fuerza impulsora es la diferencia de concentración entre ambos lados de la membrana de Pd [52-54]. La propiedad de adsorción de la zeolita microporosa (con un área superficial grande) es beneficiosa para el enriquecimiento en moléculas de hidrógeno en la vecindad inmediata de la superficie de la membrana de Pd [55, 56]. Más aún, la zeolita puede incrementar la disolución de hidrógeno y el enriquecimiento de hidrógeno atómico en la superficie del Pd mediante el fenómeno de *spillover* inverso de hidrógeno [57]. Ambos efectos pueden incrementar la adsorción disociativa superficial, lo que es equivalente al incremento en la diferencia de concentración.

Cuando se analiza la evolución en la permeancia de hidrógeno en presencia de CO para una membrana PdAu sin recubrimiento de zeolita NaA se observó que la misma presentó una mayor inhibición en la permeancia de hidrógeno (aproximadamente 89%) en presencia de CO a 350 °C y $\Delta P = 50$ kPa. Sin embargo, exhibió una recuperación de hidrógeno de casi el 100% después de 1 h de exposición a hidrógeno puro a 350 °C. A partir de la comparación de los valores de permeancia obtenidos para ambas membranas ((1,0)NaA-1-D y PdAu) se puede observar que, aunque el valor de este parámetro disminuye para la membrana que tiene un recubrimiento zeolítico, esta última presenta una mayor permeancia de hidrógeno en presencia de CO (Figura 7.5). Cuando se alimentó N₂ puro al reactor a 350 °C y $\Delta P = 40$ kPa después de que se realizó la evaluación en presencia de CO, se observó que el caudal de N₂ se encontraba por debajo del límite de detección del caudalímetro de burbuja, lo cual indica que tanto la membrana (1,0)NaA-1-D como la membrana PdAu continúan siendo estables y selectivas al H₂ luego de dicho tratamiento. En este punto se debe remarcar que, si bien la permeancia de H₂ es menor para la membrana con zeolita, la reducción en el valor de este parámetro en presencia de CO es menor, cuando se la compara con la membrana PdAu.

Como fue mencionado previamente, los recubrimientos de zeolita han sido aplicados como capas protectoras sobre las membranas en base a Pd. Estas membranas han sido empleadas para la permeación de H₂ en presencia de otros gases o contaminantes tales como propileno y H₂S [43, 47]. Yu y colaboradores [47] encontraron que, después de 10 min de exposición de una membrana de zeolita a una mezcla 5% de propileno/hidrógeno a 400 °C, la permeancia de hidrógeno cayó un 45,8% en comparación con el flujo original en hidrógeno puro. Los autores también informaron que la permeancia de hidrógeno no pudo recuperar su nivel original, incluso luego de estar en contacto con hidrógeno puro durante más de 10 h a una temperatura superior (450 °C). En el caso de las membranas evaluadas en presencia de una corriente con CO, se logró la recuperación completa de la permeancia de H₂; por otro lado, al exponer las membranas a la mezcla gaseosa conteniendo H₂S no se logró recuperar la permeancia inicial a la temperatura de 350 °C.

7.3.2.2. Evaluación en reacción de las membranas catalíticas

En base a las condiciones optimizadas empleadas para depositar un recubrimiento de zeolita PtNaA sobre la membrana PdAu plana, descritas en detalle en el Capítulo 6, se han utilizado las mismas para preparar las membranas tubulares (1,0)PtNaA-1-T y (1,0)PtNaA-2-T (Tabla 7.4). Previo a la deposición de zeolita, se evaluó la integridad de la membrana empleando N₂ puro con una diferencia de presión a través de la membrana de 50 kPa. La permeancia de hidrógeno de las membranas tubulares,

previa a la deposición de zeolita PtNaA, fue de $2 \times 10^{-2} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-0.5}$ a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ y $\Delta P = 50 \text{ kPa}$.

Tabla 7.4. Detalle de las membranas tubulares evaluadas en reacción.

Membrana catalítica tubular	Número de síntesis hidrotérmicas	Ganancia de masa [mg]
(1,0)PtNaA-1-T	1	10,0
(1,0)PtNaA-2-T	2	14,0

Las membranas catalíticas tubulares (1,0)PtNaA-1-T y (1,0)PtNaA-2-T se evaluaron en la reacción de desplazamiento del gas de agua a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, alimentando al reactor una corriente gaseosa de mezcla 22% CO, 44% H₂O y Ar (balance). Los resultados obtenidos para la conversión de CO y la recuperación de hidrógeno a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, empleando un W/F de $3,6 \times 10^{-6} \text{ g h mL}^{-1}$, de las membranas catalíticas (1,0)PtNaA-1-T y (1,0)PtNaA-2-T se presentan en la Figura 7.6. Se obtuvieron conversiones de CO cercanas al 6 y 8% para el caso de las membranas catalíticas (1,0)PtNaA-1-T y (1,0)PtNaA-2-T, cuando las mismas fueron evaluadas sin emplear gas de barrido (Figura 7.6 a). Las bajas conversiones de CO de las membranas catalíticas (1,0)PtNaA-1-T y (1,0)PtNaA-2-T probablemente se debieron a la baja masa de PtNaA depositada en la parte superior de la membrana PdAu (10,0 y 14,0 mg, respectivamente, Tabla 7.4). Cuando este catalizador fue evaluado empleando una mayor masa (400 mg) en un reactor de lecho fijo, se obtuvieron conversiones cercanas al 70% a la misma temperatura [58].

Al aumentar el flujo de gas de barrido a 10 mL min^{-1} , la conversión se incrementó en un 50% en comparación con la obtenida al operar el reactor en condiciones similares a las de un sistema de flujo convencional (es decir, sin gas de barrido). En el caso de la membrana catalítica (1,0)PtNaA-2-T, se alcanzó un 18% de conversión de CO al emplear una corriente de gas de barrido de 30 mL min^{-1} . En cuanto a la recuperación de H₂ (Figura 7.6 b), se obtuvieron valores de 10 y 34% cuando se emplearon 20 mL min^{-1} de gas de barrido, para el caso de las membranas catalíticas (1,0)PtNaA-1-T y (1,0)PtNaA-2-T, respectivamente. En el caso de la última, se alcanzó un *plateau*, por lo que incrementar el flujo de gas de barrido no produciría un incremento en el porcentaje de H₂ recuperado. Al comparar las membranas catalíticas (1,0)PtNaA-1-T y (1,0)PtNaA-2-T, se observa que exhiben conversiones de H₂ similares, lo que estaría en relación con la ganancia de masa similar que presentaron (Tabla 7.4). Sin embargo, cuando se compara la recuperación de H₂ presentada por las dos, existen diferencias en los resultados obtenidos. Existen dos posibles explicaciones para los resultados obtenidos: por un lado, existe una diferencia en el número de síntesis hidrotérmicas efectuadas

sobre estas dos membranas. Recordando las imágenes SEM obtenidas para los discos con una y dos síntesis hidrotérmicas ((1,0)NaA-1-D y (1,0)NaA-2-D, Capítulo 6), se observó una diferencia en los recubrimientos obtenidos en relación al crecimiento de los cristales. Al aplicar un segundo ciclo de síntesis hidrotérmica se obtuvo un crecimiento más compacto; por el contrario, la membrana en la cual sólo se aplicó una síntesis hidrotérmica presenta más espacios entre los cristales. En este último caso, el CO podría entrar en contacto con la película selectiva ocasionando la inhibición en la permeancia de H₂. Por otro lado, al efectuar las evaluaciones catalíticas se emplearon dos configuraciones diferentes de reactor; estas se encuentran ilustradas en el Capítulo 2 (Figura 2.10). La configuración izquierda (Figura 2.10 a) corresponde a la empleada para la evaluación de la membrana (1,0)PtNaA-1-T, mientras que la derecha (Figura 2.10 b) fue la utilizada para la membrana (1,0)PtNaA-2-T. En este último caso, al presentar el reactor un estrangulamiento, esto podría favorecer un mayor contacto entre el H₂ formado y la membrana de Pd, favoreciendo un incremento en la permeación de H₂, con lo que aumentaría la cantidad recuperada del mismo.

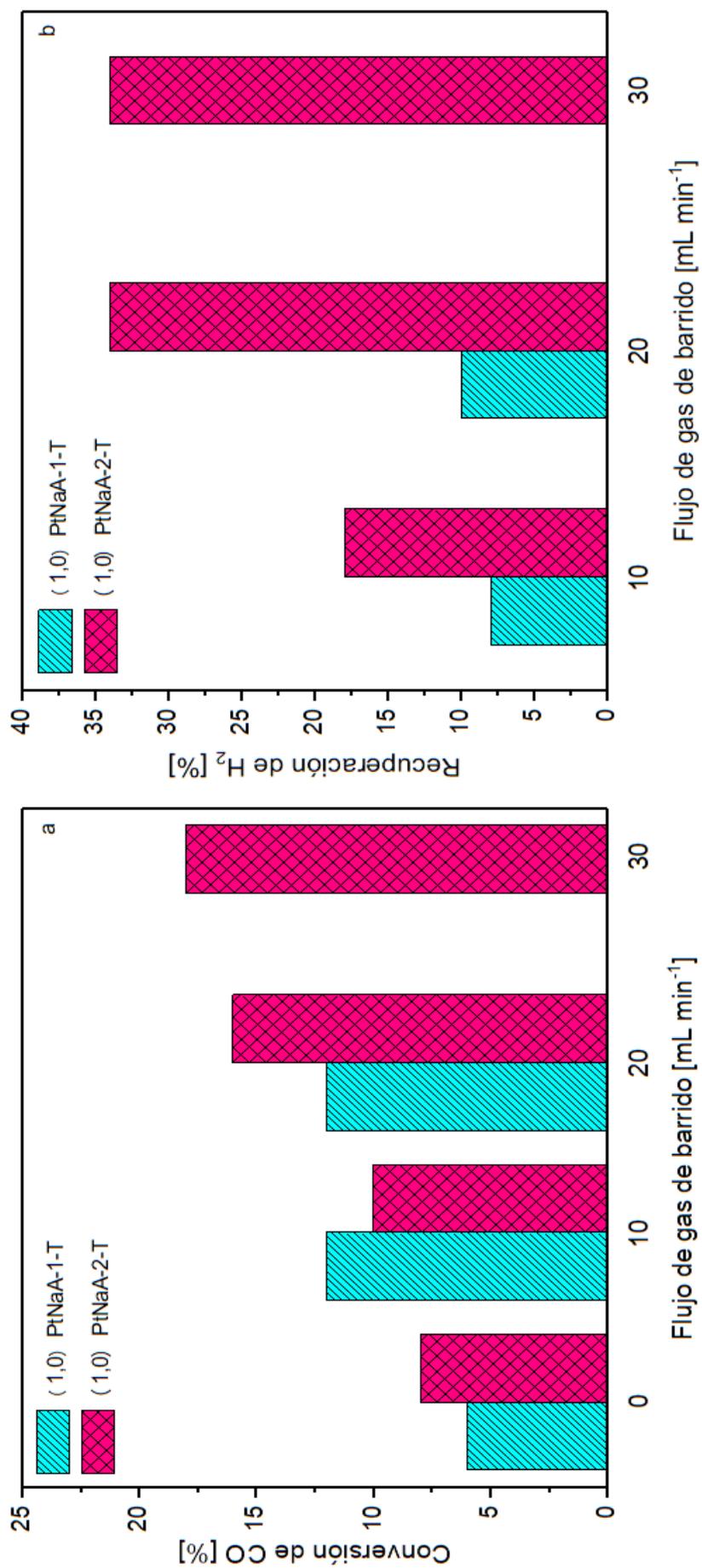


Figura 7.6. Conversión de CO (a) y recuperación de H₂ (b) en función de diferentes caudales de gas de barrido para la reacción WGS a 400 °C, empleando las membranas catalíticas (1,0)PtNaA-1-T y (1,0)PtNaA-2-T.

Cabe mencionar que en ninguna de las evaluaciones efectuadas fue detectada la formación de metano del lado del retenido, lo que indica que la reacción que está ocurriendo es la deseada (WGS). Por otro lado, no se detectó ningún gas diferente al H_2 en el lado del permeado en ninguna de las evaluaciones realizadas; esto sugiere que la membrana permanece libre de defectos y con elevada selectividad.

Con el objetivo de analizar la estabilidad de la membrana catalítica en base a zeolita PtNaA y su potencialidad de reutilización en sucesivos ciclos de reacción, la membrana (1,0)PtNaA-1-T fue expuesta a dos ciclos sucesivos de calentamiento-enfriamiento, evaluando en ambos casos los valores de conversión de CO y la recuperación de hidrógeno a 400 °C bajo las mismas condiciones (Figura 7.7). La conversión de CO alcanzada en el segundo ciclo fue la misma que la obtenida en el primero; esto implica que la actividad catalítica de la membrana no se ve afectada por los sucesivos ciclos. Bajo las condiciones evaluadas la membrana catalítica en estudio fue estable durante al menos 96 horas en las condiciones de reacción WGS (durante los ciclos de calentamiento-enfriamiento hasta 400 °C, Figura 7.6) y en las medidas de permeación de hidrógeno puro y mezclas.

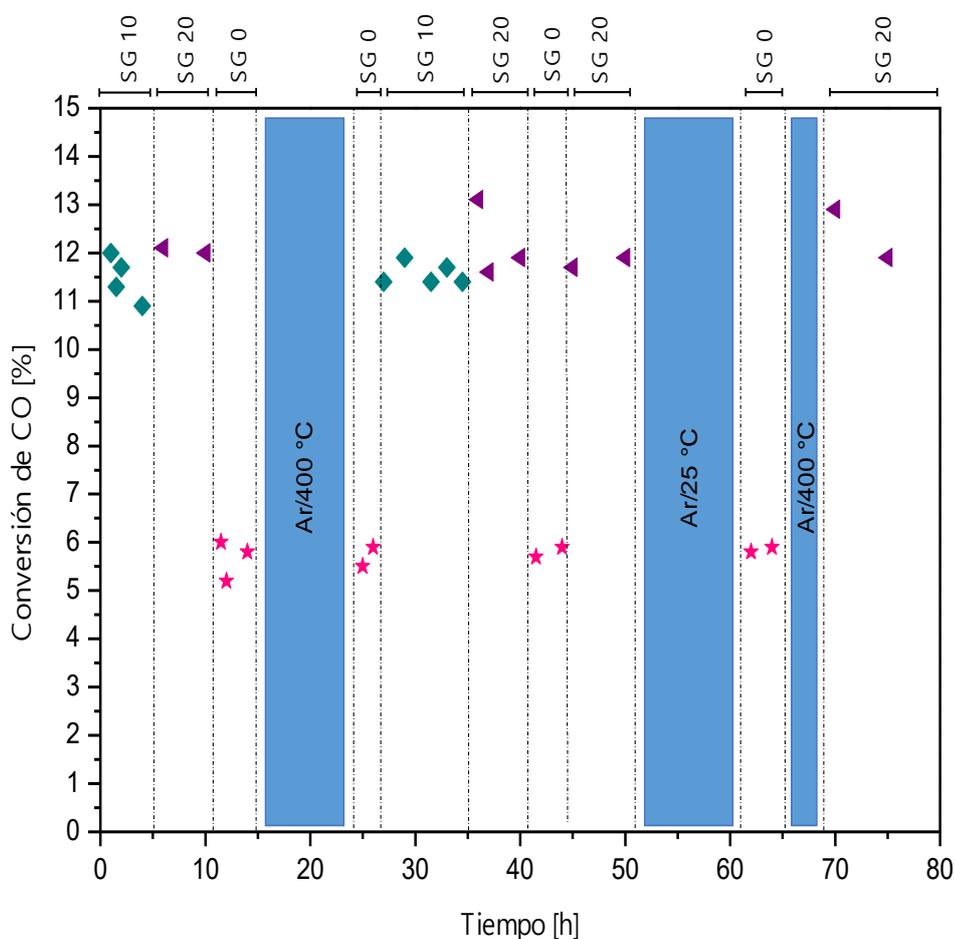


Figura 7.7. Test de estabilidad en condiciones de reacción WGS para la membrana catalítica (1,0)PtNaA-1-T a 400 °C, empleando una relación $H_2O/CO = 2$.

En la Tabla 7.5 se resumen los resultados más significativos referidos a membranas catalíticas aplicadas a la reacción WGS a 400 °C reportados en la literatura. García-García y colaboradores [59] reportaron una conversión de CO del 50% y una recuperación de H₂ del 60%; empleando un caudal de gas de barrido de 50 mL min⁻¹, una baja velocidad espacial y una masa de catalizador (30%CuO-CeO₂) de 18 mg. Este grupo también reportó la preparación de una membrana catalítica compuesta por un catalizador 10%CuO-CeO₂ depositado en el interior de fibras huecas de Al₂O₃, las cuales estaban cubiertas en el lado exterior por una membrana Pd o PdAg [40]. Los autores reportaron un incremento del 10 y 20% en la conversión de CO empleando la membrana catalítica con la película selectiva de Pd y PdAg, respectivamente, cuando se las comparó con las alcanzadas con el catalizador depositado en las fibras huecas de Al₂O₃ sin la deposición de Pd. Aunque la conversión de CO obtenida fue mayor, no se alcanzó la condición de equilibrio; los autores atribuyeron este fenómeno a la baja carga de catalizador (8 mg) en las fibras de Al₂O₃ [40]. Por otro lado, la recuperación de hidrógeno fue del 10 y 25% para las membranas de Pd y PdAg, respectivamente. En un trabajo más reciente [60], los mismos autores reportaron una conversión de CO del 60% y una recuperación de hidrógeno del 30%, utilizando una membrana catalítica preparada con 35 mg de un catalizador 10%CuO-CeO₂, empleando una aleación PdAg como película selectiva. En este caso los autores acoplaron un lecho de adsorbente alrededor de la membrana. Comparando estos resultados con los obtenidos en esta Tesis se observa que, si bien no se alcanzaron elevados niveles de conversión de CO, la recuperación de hidrógeno fue del 34%, siendo superior a la mayoría de los valores reportados, cuando se empleó la membrana (1,0)PtNaA-2-T con una masa de catalizador de 14 mg y un caudal de gas de barrido de 30 mL min⁻¹. El porcentaje de recuperación de hidrógeno y la estabilidad de las membranas catalíticas son promisorios para su aplicación práctica, alentando a continuar el estudio de diferentes alternativas para mejorar la ganancia de masa del catalizador.

Tabla 7.5. **Membranas catalíticas aplicadas a la reacción WGS a 400 °C.**

Membrana	X _{CO} [%] ^a	CO/H ₂ O	Recuperación de H ₂ [%]	Gas de barrido [mL min ⁻¹]	Masa [mg]	Espesor [μm]	GHSV [L g ⁻¹ h ⁻¹] ^b	Referencia
Pd soportada en Al ₂ O ₃ , catalizador 30%CuO/CeO ₂	50	2	60	50	18	6	80	[59]
Pd/PdAg soportada en Al ₂ O ₃ , catalizador 10%CuO/CeO ₂	40	2	10 (Pd) 25 (PdAg)	40	8	5	750	[40]
PdAg soportada en Al ₂ O ₃ , catalizador 10%CuO/CeO ₂	60	1,3	30	-	35	-	22	[60]
(1,0)PtNaA-2-T	18	2	34	30	14	27	280	Tesis

^a X_{CO} significa conversión de CO.

^b GHSV significa velocidad espacial del gas por hora.

7.4. Conclusiones parciales

Al depositar zeolita sobre una aleación PdAu, se observó una reducción cercana al 37% en la permeancia en presencia de H₂ puro a 350 °C y 50 kPa. Tras la exposición a una corriente rica en CO, a esta temperatura y ΔP, la membrana mostró una reducción de aproximadamente 57% en la permeancia de hidrógeno; esta fue significativamente menor que la observada para una membrana PdAu sin recubrimiento zeolítico (~ 89%). La recuperación de hidrógeno fue casi del 100% después de la exposición al hidrógeno puro a la temperatura evaluada. No se observó flujo de N₂ en las condiciones estudiadas, lo que indica que las membranas sintetizadas ((1,0)NaA-1-D y PdAu) siguen siendo selectivas al H₂.

Se evaluaron membranas catalíticas en base a Ru y Rh en la reacción de reformado seco de metano a 550 °C. Los resultados obtenidos a partir de estas evaluaciones son muy promisorios para lograr obtener hidrógeno de elevada pureza ya que las membranas catalíticas probaron ser activas a la vez que altamente estables en

las condiciones de reacción evaluadas. Estas membranas catalíticas presentaron valores de conversión de metano y dióxido de carbono similares a los obtenidos para los catalizadores en polvo evaluados en un reactor de lecho fijo en las mismas condiciones. Se encontró que los mejores valores de conversión se obtuvieron al implementar las variantes experimentales de deposición del catalizador en el lado opuesto de la película selectiva en base a Pd y al depositar el catalizador por goteo a partir de una suspensión mantenida en ultrasonido. De todos modos, los valores de conversión resultaron bajos, por lo que se propone como actividades futuras implementar variantes experimentales para lograr optimizar e incrementar la deposición de catalizador en la superficie de la membrana y, por lo tanto, aumentar la ganancia de masa.

Las membranas catalíticas tubulares (1,0)PtNaA-1-T y (1,0)PtNaA-2-T fueron activas, selectivas y estables al ser evaluadas en la reacción de desplazamiento del gas de agua a 400 °C. La membrana catalítica (1,0)PtNaA-1-T fue estable durante al menos 96 horas a 400 °C, incluyendo condiciones de reacción WGS (ciclos de enfriamiento-calentamiento hasta 400 °C) y medidas de permeación de H₂ puro y mezclas. Al emplear un flujo de gas de barrido de 10 mL min⁻¹, la conversión de CO aumentó aproximadamente un 50% en el caso de la membrana (1,0)PtNaA-1-T, en comparación con la que se logra al operar el reactor bajo condiciones similares a las de un sistema de flujo convencional (es decir, sin emplear gas de barrido). En el caso de la membrana catalítica (1,0)PtNaA-2-T se alcanzó una conversión de aproximadamente el 18% al emplear una corriente de gas de barrido de 30 mL min⁻¹. En cuanto a la recuperación de H₂, se lograron recuperaciones de hidrógeno del 10 y 34% cuando se emplearon 20 mL min⁻¹ de gas de barrido, para el caso de las membranas (1,0)PtNaA-1-T y (1,0)PtNaA-2-T, respectivamente. La buena recuperación de H₂, junto con la estabilidad exhibida por las membranas resultan atractivas y motivan a mejorar la ganancia de masa del catalizador en pos de lograr mayores niveles de conversión.

7.5. Bibliografía

- [1] P. Markewitz, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, J. Linssen, P. Zapp, R. Bongartz, A. Schreiber, T.E. Müller, Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO₂, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 7281-7305.
- [2] S. Sokolov, E.V. Kondratenko, M-M. Pohl, A. Barkschat, U. Rodemerck, Stable low-temperature dry reforming of methane over mesoporous La₂O₃-ZrO₂ supported Ni catalyst, *Appl. Catal., B* 113-114 (2012) 19-30.
- [3] G.A. Olah, A. Goepfert, M. Czaun, T. Mathew, R.B. May, G.K.S. Prakash, Single step bi-reforming and oxidative bi-reforming of methane (natural gas) with steam and carbon dioxide to metgas (CO-2H₂) for methanol synthesis: Self-sufficient effective and exclusive oxygenation of methane to methanol with oxygen, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 8720-8729.
- [4] G.A. Olah, A. Goepfert, M. Czaun, G.K.S. Prakash, Bi-reforming of methane from any source with steam and carbon dioxide exclusively to metgas (CO-2H₂) for methanol and hydrocarbon synthesis, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 648-650.
- [5] U. Izquierdo, V.L. Barrio, J. Requies, J.F. Cambra, M.B. Güemez, P.L. Arias, Tri-reforming: A new biogas process for synthesis gas and hydrogen production, *Int. J. Hydrog. Energy* 38 (2013) 7623-7631.
- [6] M. Yu, Y-A. Zhu, Y. Lu, G. Tong, K. Zhu, X. Zhou, The promoting role of Ag in Ni-CeO₂ catalyzed CH₄-CO₂ dry reforming reaction, *Appl. Catal., B* 165 (2015) 43-56.
- [7] M. Yu, K. Zhu, Z. Liu, H. Xiao, W. Deng, X. Zhou, Carbon dioxide reforming of methane over promoted Ni_xMg_{1-x}O (111) platelet catalyst derived from solvothermal synthesis, *Appl. Catal., B* 148-149 (2014) 177-190.
- [8] H. Wu, G. Pantaleo, V. La Parola, A.M. Venezia, X. Collard, C. Aprile, L.F. Liotta, Bi- and trimetallic Ni catalysts over Al₂O₃ and Al₂O₃-MO_x (M = Ce or Mg) oxides for methane dry reforming: Au and Pt additive effects, *Appl. Catal., B* 156-157 (2014) 350-361.
- [9] T.D. Gould, A. Izar, A.W. Weimer, J.L. Falconer, J.W. Medlin, Stabilizing Ni catalysts by molecular layer deposition for harsh, dry reforming conditions, *ACS Catal.* 4 (2014) 2714-2717.
- [10] X. Xie, T. Otremba, P. Littlewood, R. Schomäcker, A. Thomas, One-pot synthesis of supported, nanocrystalline nickel manganese oxide for dry reforming of methane, *ACS Catal.* 3 (2013) 224-229.

- [11] D. Pakhare, J. Spivey, A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7813-7837.
- [12] W-J. Jang, D-W. Jeong, J-O. Shim, H-M. Kim, H-S. Roh, I.H. Son, S.J. Lee, Combined steam and carbon dioxide reforming of methane and side reactions: Thermodynamic equilibrium analysis and experimental application, *Appl. Energy* 173 (2016) 80-91.
- [13] M.K. Nikoo, N.A.S. Amin, Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 678-691.
- [14] J. Zhang, H. Wang, A.K. Dalai, Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane, *J. Catal.* 249 (2007) 300-310.
- [15] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, CO₂ reforming of CH₄, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 41 (1999) 1-42.
- [16] S. Wang, G.Q. Lu, G.J. Millar, Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art, *Energy Fuels* 10 (1996) 896-904.
- [17] F. Gallucci, E. Fernandez, P. Corengia, M. van Sint Annaland, Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production, *Chem. Eng. Sci.* 92 (2013) 40-66.
- [18] M.L. Bosko, J.F. Múnera, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, Dry reforming of methane in membrane reactors using Pd and Pd-Ag composite membranes on a NaA zeolite modified porous stainless steel support, *J. Membr. Sci.* 364 (2010) 17-26.
- [19] F.A. Silva, C.E. Hori, A.M. da Silva, L.V. Mattos, J. Múnera, L. Cornaglia, F.B. Noronha, E. Lombardo, Hydrogen production through CO₂ reforming of CH₄ over Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ catalysts using a Pd-Ag membrane reactor, *Catal. Today* 193 (2012) 64-73.
- [20] K. Polychronopoulou, C.M. Kalamaras, A.M. Efstathiou, Ceria-based materials for hydrogen production via hydrocarbon steam reforming and water-gas shift reactions, *Recent Pat. Mater. Sci.* 4 (2011) 122-145.
- [21] K. Ramasubramanian, Y. Zhao, W.S.W. Ho, CO₂ capture and H₂ purification: Prospects for CO₂-selective membrane processes, *AIChE J.* 59 (2013) 1033-1045.
- [22] K. Babita, S. Sridhar, K.V. Raghavan, Membrane reactors for fuel cell quality hydrogen through WGSR - Review of their status, challenges and opportunities, *Int. J. Hydrog. Energy* 36 (2011) 6671-6688.
- [23] S. Smart, C.X.C. Lin, L. Ding, K. Thambimuthu, J.C. Diniz da Costa, Ceramic membranes for gas processing in coal gasification, *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 268-278.

- [24] J. Zou, J. Huang, W.S.W. Ho, CO₂-selective water gas shift membrane reactor for fuel cell hydrogen processing, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 2272-2279.
- [25] R. Yegani, H. Hirozawa, M. Teramoto, H. Himei, O. Okada, T. Takigawa, N. Ohmura, N. Matsumiya, H. Matsuyama, Selective separation of CO₂ by using novel facilitated transport membrane at elevated temperatures and pressures, *J. Membr. Sci.* 291 (2007) 157-164.
- [26] X. Dong, H. Wang, Z. Rui, Y.S. Lin, Tubular dual-layer MFI zeolite membrane reactor for hydrogen production via the WGS reaction: Experimental and modeling studies, *Chem. Eng. J.* 268 (2015) 219-229.
- [27] C.A. Cornaglia, S. Tosti, J.F. Múnera, E.A. Lombardo, Optimal Pt load of a Pt/La₂O₃.SiO₂ highly selective WGS catalyst used in a Pd-membrane reactor, *Appl. Catal., A* 486 (2014) 85-93.
- [28] F.A. Lewis (1967). *Palladium hydrogen system*. London & New York: Academic Press.
- [29] S. Yun, S.T. Oyama, Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review, *J. Membr. Sci.* 375 (2011) 28-45.
- [30] A. Tarditi, C. Gerboni, L. Cornaglia, PdAu membranes supported on top of vacuum-assisted ZrO₂-modified porous stainless steel substrates, *J. Membr. Sci.* 428 (2013) 1-10.
- [31] A.L. Mejdell, M. Jøndahl, T.A. Peters, R. Bredesen, H.J. Venvik, Experimental investigation of a microchannel membrane configuration with a 1.4 μm Pd/Ag₂₃ wt.% membrane -Effects of flow and pressure, *J. Membr. Sci.* 327 (2009) 6-10.
- [32] B.M. Faroldi, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, Surface properties and catalytic behavior of Ru supported on composite La₂O₃-SiO₂ oxides, *Appl. Catal., A* 369 (2009) 15-26.
- [33] J.F. Múnera, C. Carrara, L.M. Cornaglia, E.A. Lombardo, Combined oxidation and reforming of methane to produce pure H₂ in a membrane reactor, *Chem. Eng. J.* 161 (2010) 204-211.
- [34] K-R. Hwang, S-W. Lee, D-W. Lee, C-B. Lee, S-M. Ji, J-S. Park, Bi-functional hydrogen membrane for simultaneous chemical reaction and hydrogen separation, *Int. J. Hydrog. Energy* 39 (2014) 2614-2620.
- [35] B.M. Faroldi, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, Ru/La₂O₃-SiO₂ catalysts for hydrogen production in membrane reactors, *Catal. Today* 172 (2011) 209-217.

- [36] 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) 147-158.
- [37] N. Prasetya, Z. Wu, A. Gouveia Gil, K. Li, Compact hollow fibre reactors for efficient methane conversion, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 5281-5287.
- [38] T. Maneerung, K. Hidajat, S. Kawi, Triple-layer catalytic hollow fiber membrane reactor for hydrogen production, *J. Membr. Sci.* 514 (2016) 1-14.
- [39] F.R. García-García, L. Torrente-Murciano, D. Chadwick, K. Li, Hollow fibre membrane reactors for high H₂ yields in the WGS reaction, *J. Membr. Sci.* 405-406 (2012) 30-37.
- [40] F.R. García-García, M.A. Rahman, I.D. González-Jiménez, K. Li, Catalytic hollow fibre membrane micro-reactor: High purity H₂ production by WGS reaction, *Catal. Today* 171 (2011) 281-289.
- [41] D. Kim, K. Barnett, B.A. Wilhite, Experimental demonstration of enhanced hydrogen permeation in palladium via a composite catalytic-permselective membrane, *AIChE J.* 59 (2013) 1627-1634.
- [42] H. Pourzolfaghar, M.H.S Ismail, S. Izhar, Z.M. Esfahan, Review of H₂S sorbents at low-temperature desulfurization of biogas, *Int. J. Chem. Environ. Eng.* 5 (2014) 22-28.
- [43] B. Chen, J. Liu, H. Li, T. Xu, J. Zhang, J. Yu, H. Xu, Long-term stability against H₂S poisoning on Pd composite membranes by thin zeolite coatings, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 6429-6437.
- [44] C. Li, H. Xu, C. Bao, S. Hou, Palladium membrane coated with zeolitic armor anchored by diffusion-piling to enhance performance, *ACS Appl. Nano Mater.* 2 (2019) 3377-3384.
- [45] Y. Yokogawa, M. Sakanishi, N. Morikawa, A. Nakaruma, I. Kishida, H.K. Varma, VSC adsorptive properties in ion exchanged zeolite materials in gaseous and aqueous medium, *Procedia Eng.* 36 (2012) 168-172.
- [46] J. Yu, C. Qi, J. Zhang, C. Bao, H. Xu, Synthesis of a zeolite membrane as a protective layer on a metallic Pd composite membrane for hydrogen purification, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 5000-5006.
- [47] J. Yu, J. Zhang, C. Bao, Z. Zhang, H. Li, H. Xu, Controllable growth of defect-free zeolite protective layer on the surface of Pd membrane for chemical stability enhancement, *Micropor. Mesopor. Mater.* 244 (2017) 119-126.

- [48] B.D. Morreale, M.V. Ciocco, R.M. Enick, B.I. Morsi, B.H. Howard, A.V. Cugini, K.S. Rothenberger, The permeability of hydrogen in bulk palladium at elevated temperatures and pressures, *J. Membr. Sci.* 212 (2003) 87-97.
- [49] B.A. McCool, Y.S. Lin, Nanostructured thin palladium-silver membranes: Effects of grain size on gas permeation properties, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 3221-3227.
- [50] E.E. McLeary, J.C. Jansen, F. Kapteijn, Zeolite based films, membranes and membrane reactors: progress and prospects, *Micropor. Mesopor. Mater.* 90 (2006) 198-220.
- [51] S. Uemiya, State-of-the-art of supported metal membranes for gas separation, *Sep. Purif. Methods* 28 (1999) 51-85.
- [52] S.N. Paglieri, J.D. Way, Innovations in palladium membrane research, *Sep. Purif. Methods* 31 (2002) 1-169.
- [53] T.L Ward, T. Dao, Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes, *J. Membr. Sci.* 153 (1999) 211-231.
- [54] A.J. deRosset, Diffusion of hydrogen through palladium membranes, *Ind. Eng. Chem.* 52 (1960) 525-528.
- [55] S. Tedds, A. Walton, D.P. Broom, D. Book, Characterisation of porous hydrogen storage materials: Carbons, zeolites, MOFs and PIMs, *Faraday Discuss.* 151 (2011) 75-94.
- [56] Y. Li, R.T. Yang, Hydrogen storage in low silica type X zeolites, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 17175-17181.
- [57] B. Kalita, R.C. DeKa, Investigation of reverse-hydrogen spillover on zeolite-supported palladium tetramer by ONIOM method, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 16070-16076.
- [58] Y. Martínez Galeano, F. Negri, M.S. Moreno, J. Múnera, L. Cornaglia, A.M. Tarditi, Pt encapsulated into NaA zeolite as catalyst for the WGS reaction, *Appl. Catal., A* 572 (2019) 176-184.
- [59] F.R. García-García, M.A. Rahman, B.F.K. Kingsbury, K. Li, A novel catalytic membrane microreactor for CO_x free H₂ production, *Catal. Commun.* 12 (2010) 161-164.
- [60] F.R. García-García, M. León, S. Ordóñez, K. Li, Studies on water-gas-shift enhanced by adsorption and membrane permeation, *Catal. Today* 236 (2014) 57-63.



Capítulo 8

*Conclusiones finales
y perspectivas
futuras*

8.1. Conclusiones finales

- Se optimizó la deposición de circonia estabilizada con itria (YSZ) sobre soportes planos y tubulares de acero inoxidable, con el objetivo de ser utilizada como modificador de soporte para la obtención de membranas basadas en aleaciones PdAu. Se logró depositar una capa de YSZ continua y homogénea, libre de defectos, con morfología suavizada. Empleando soportes de diferente geometría modificados con YSZ, se sintetizaron membranas PdAu mediante la técnica de deposición auto-catalítica secuencial. Estas membranas no presentaron cambios en su apariencia, composición ni energía de activación, con respecto a las membranas preparadas en similares condiciones, pero empleando ZrO_2 como modificador del soporte. Mediante el empleo de este modificador se logró reducir el espesor de la aleación PdAu a un valor aproximado de $9\ \mu m$, incrementando el flujo de permeación de H_2 a la vez que se mantuvo la selectividad.
- Se sintetizaron membranas en base a aleaciones ternarias de Pd, empleando diferentes secuencias de deposición (Pd-Ag-Au o Pd-Au-Ag); dichas membranas presentaron una formación completa de la aleación luego de la exposición a una atmósfera reductora a $500\ ^\circ C$ aplicando un ΔP de 10 kPa durante un plazo de 7 días. Independientemente del orden de deposición empleado durante la síntesis de las aleaciones ternarias, las membranas exhibieron un flujo de permeación de H_2 similar bajo las mismas condiciones de temperatura y presión.
- Se evaluó el efecto de corrientes gaseosas conteniendo CO, CO_2 , vapor de agua y sus mezclas sobre la permeabilidad de hidrógeno de aleaciones binarias y ternarias de Pd. En presencia de CO, las aleaciones ternarias PdAgAu presentaron un menor decaimiento en la permeancia de H_2 , en comparación con la aleación binaria PdAu en las condiciones de evaluación seleccionadas. Esto puede relacionarse con el enriquecimiento superficial en Pd observado en las aleaciones ternarias luego de la exposición a corrientes conteniendo CO. Por el contrario, en corrientes conteniendo CO_2 la aleación ternaria presentó una mayor disminución en la permeancia, observándose segregación superficial de Ag en estas condiciones. Esta segregación preferencial podría inducir el mayor decrecimiento en la permeancia de H_2 para el caso de la aleación ternaria con respecto a la binaria. Luego de la exposición a corrientes gaseosas conteniendo CO o CO_2 , se observó una recuperación total del flujo de hidrógeno para todas las membranas evaluadas. Cuando se introdujo H_2S en la corriente se observó una fuerte inhibición en el flujo tanto para las membranas PdAu como para las PdAgAu. Luego de remover este gas de la corriente gaseosa de alimentación,

no se observó una recuperación completa de la permeancia. En presencia de CO y vapor de agua se apreció una menor inhibición en la permeancia que la que se obtiene cuando se alimenta una mezcla conteniendo CO e hidrógeno para las dos aleaciones, siendo menor la inhibición para la membrana ternaria. En las dos aleaciones se observó una recuperación completa de la permeancia. Los resultados encontrados muestran que estas membranas presentan un potencial interesante para su integración en reactores de membranas. En especial, las membranas de aleaciones PdAu presentan elevadas permeancia y selectividad al H₂, a la vez que son robustas, lo que implica que pueden ser sometidas a sucesivos ciclos de calentamiento/enfriamiento, sin sufrir alteraciones en sus propiedades permo-selectivas.

- La superficie de aleaciones PdAu fue funcionalizada mediante el empleo de APTES. El aumento en la concentración de APTES empleada en esta etapa condujo a un incremento en las relaciones superficiales Si/Pd y N/Pd. Cuando se empleó una concentración entre 0,5-1% v/v de APTES, se alcanzó una saturación superficial mientras que las relaciones volumétricas Si/Pd y N/Pd se mantuvieron aproximadamente constantes en todas las muestras. Las membranas funcionalizadas fueron estables al ser tratadas en atmósfera inerte a 550 °C durante 2 h.
- Partiendo de las condiciones de funcionalización optimizadas previamente, se sintetizaron membranas catalíticas en base a Ru y a Rh soportados sobre un sistema binario La₂O₃-SiO₂, empleando el método de recubrimiento por inmersión a partir de una suspensión del catalizador en etanol anhidro. Se evaluaron diferentes alternativas, siendo la más prometedora la realización de un tamizado previo a la dispersión en etanol y aplicación de ultrasonido, con el objetivo de reducir el tamaño de partícula del catalizador e incrementar la homogeneidad.
- Se optimizó la deposición de zeolita NaA sobre las membranas PdAu mediante el método de crecimiento secundario, evaluándose la funcionalización en dos etapas diferentes de la síntesis zeolita NaA. Se obtuvo una superficie homogénea y totalmente cubierta empleando una funcionalización superficial con una solución 1% v/v de APTES previo tanto a la siembra de las semillas de zeolita NaA como a la síntesis hidrotérmica. Por otra parte, se obtuvo un recubrimiento de zeolita PtNaA homogéneo y compacto en la parte superior de la membrana PdAu empleando el método de encapsulado y las condiciones optimizadas para la deposición de zeolita NaA. La incorporación de Pt en la síntesis de zeolita no modificó la estructura de la zeolita NaA, a la vez que no se observó la formación de otras fases zeolíticas.

- Al evaluar las propiedades permo-selectivas de las membranas PdAu luego de la funcionalización con APTES, se corroboró la conservación de las características permo-selectivas de las mismas. Por otro lado, se observó una reducción en la permeancia de hidrógeno en presencia de H₂ puro, cuando se depositó la zeolita NaA sobre una aleación PdAu. Tras la exposición a una corriente conteniendo CO, la membrana mostró una reducción significativamente menor que la observada para una membrana PdAu sin recubrimiento zeolítico. La recuperación de hidrógeno fue casi completa luego de la exposición a hidrógeno. No se observó flujo de N₂ en las condiciones estudiadas, lo que indica que las membranas NaA-PdAu y PdAu siguen siendo selectivas para el H₂.
- Se evaluaron membranas catalíticas en base a Ru y Rh en la reacción de reformado seco de metano. Los resultados obtenidos a partir de estas evaluaciones son promisorios para lograr obtener hidrógeno de elevada pureza ya que las membranas catalíticas probaron ser activas y estables en las condiciones de reacción evaluadas. Estas membranas catalíticas presentaron valores de conversión de metano y dióxido de carbono similares a los obtenidos para los catalizadores en polvo evaluados en un reactor de lecho fijo en las mismas condiciones. Se encontró que los mejores valores de conversión se obtuvieron al implementar las variantes experimentales de deposición del catalizador en el lado opuesto de la película selectiva y al depositar el catalizador por goteo a partir de una suspensión mantenida en ultrasonido.
- Las membranas catalíticas tubulares PtNaA fueron activas, selectivas y estables al ser evaluadas en la reacción de desplazamiento del gas de agua a 400 °C. Al emplear un flujo de gas de barrido, la conversión de CO aumentó en comparación con la que se logra al operar el reactor bajo condiciones similares a las de un sistema de flujo convencional. Mediante el empleo de estas membranas fue posible obtener una recuperación de hidrógeno del 34%. Este resultado, junto con la estabilidad exhibida por estas membranas, resultan atractivas y motivan a mejorar la ganancia de masa del catalizador en pos de lograr mayores niveles de conversión.

8.2. Actividades futuras

- Implementar variantes experimentales para lograr incrementar la ganancia de masa de catalizador en la superficie de membranas binarias y ternarias en base a Pd. Otra opción posible sería incrementar el porcentaje de fase activa en el catalizador.
- Evaluar las membranas en la reacción del gas de agua analizando el efecto de la temperatura y la presión.
- Realizar experiencias de XPS *in-situ* en condiciones cercanas a presión atmosférica (near-ambient pressure XPS o NAP-XPS) para analizar la evolución de diferentes especies superficiales y en condiciones de operación de las aleaciones binarias y ternarias y las membranas catalíticas.
- Caracterizar mediante difracción de rayos X (DRX) *in-situ* membranas binarias y ternarias en presencia de gases contaminantes para seguir la evolución de las diferentes fases cristalinas que pueden formarse en presencia de gases de reacción y/o contaminantes.