



TESIS DOCTORAL

**Preparación de membranas densas de paladio e
integración en reactores de membrana para producción
de hidrógeno ultrapuro mediante reformado catalítico**

Autor:

Daniel Sanz Villanueva

Director/es:

José Antonio Calles Martín

Arturo Javier Vizcaíno Madridejos

**Programa de Doctorado en Tecnologías Industriales: Química, Ambiental,
Energética, Electrónica, Mecánica y de los Materiales. Escuela Internacional
de Doctorado**

2022

José Antonio Calles Martín, Catedrático de Universidad en el área de Ingeniería Química del Departamento de Tecnología Química, Energética y Mecánica de la Universidad Rey Juan Carlos,

y

Arturo Javier Vizcaíno Madridejos, Profesor Titular en el área de Ingeniería Química del Departamento de Tecnología Química, Energética y Mecánica de la Universidad Rey Juan Carlos,

certifican:

que el presente trabajo de investigación titulado “Preparación de membranas densas de paladio e integración en reactores de membrana para producción de hidrógeno ultrapuro mediante reformado catalítico” constituye la memoria que presenta el Ingeniero Químico Daniel Sanz Villanueva para aspirar al grado de Doctor por la Universidad Rey Juan Carlos y que ha sido realizada en los laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos bajo nuestra dirección.

Y para que así conste, firman el presente certificado en Móstoles, a 03 de junio de 2022.

José Antonio Calles Martín

Arturo Javier Vizcaíno Madridejos

“En algún sitio, algo increíble espera a ser descubierto”

Carl Sagan

ÍNDICE

1. RESUMEN	471
2. INTRODUCCIÓN	478
2.1. PRODUCCIÓN DE ENERGÍA ACTUALMENTE.....	8
2.2. HIDRÓGENO.....	10
2.2.1. PROPIEDADES	10
2.2.2 CONSUMO	11
2.2.3 PRODUCCIÓN	12
2.2.3.1. Métodos termoquímicos.....	14
2.2.3.2. Métodos electroquímicos.....	15
2.2.3.3. Métodos biológicos.....	15
2.2.3.4. Producción industrial de hidrógeno	16
2.3. MÉTODOS DE SEPARACIÓN DE HIDRÓGENO.....	20
2.3.1. MÉTODOS CONVENCIONALES DE SEPARACIÓN DE H ₂	20
2.3.2. SEPARACIÓN MEDIANTE MEMBRANAS.....	21
2.4. MATERIALES PARA MEMBRANAS DE SEPARACIÓN DE HIDRÓGENO.....	24
2.4.1. MEMBRANAS CONDUCTORAS DE PROTONES..	25
2.4.2. MEMBRANAS MICROPOROSAS.....	26
2.4.3. MEMBRANAS DE PALADIO.....	28
2.4.3.1. Permeación en membranas de Pd	28
2.4.3.2. Síntesis de membranas de Pd.....	31
2.5. REACTORES DE MEMBRANA DE Pd PARA PRODUCCIÓN DE H ₂ ULTRAPURO	35
2.5.1. CONFIGURACIONES DE REACTORES DE MEMBRANA	36
2.5.1.1. Reactores de membrana según la naturaleza de la membrana.....	37

2.5.1.2. Reactores de membrana según la disposición de las corrientes	37
2.5.2. DISEÑOS DE REACTORES DE MEMBRANA	39
2.5.3. UTILIZACIÓN DE MEMBRANAS DE Pd EN REACTORES DE MEMBRANA.....	41
3. OBJETIVOS	47
4.1. PREPARACIÓN DE MEMBRANAS.....	49
4.1.1. LIMPIEZA DE LOS SOPORTES	50
4.1.2. OXIDACIÓN DE LOS SOPORTES	51
4.1.3. DEPOSICIÓN DE LA CAPA INTERFASE	52
4.1.3.1. Capa interfase de SBA-15	53
4.1.3.2. Capa interfase de TiO ₂	54
4.1.4. DEPOSICIÓN DE CAPA SELECTIVA DE Pd.....	56
4.1.4.1. Etapa de activación	57
4.1.4.2. Etapa de deposición de la capa de Pd mediante ELP-PP	59
4.2. ENSAYOS DE PERMEACIÓN	61
4.2.1. INSTALACIÓN DE PERMEACIÓN.....	62
4.2.2. ENSAYOS DE PERMEACIÓN	64
4.3. ENSAYOS EN REACTOR DE MEMBRANA	67
4.3.1. SÍNTESIS DEL CATALIZADOR	67
4.3.1.1. Impregnación por humedad incipiente con Ni de SBA-15.....	68
4.3.1.2. Preparación de catalizador en forma de pellets.....	68
4.3.2. INSTALACIÓN DE PERMEACIÓN / REACCIÓN... 69	
4.3.3. EXPERIMENTOS DE PERMEACIÓN / REACCIÓN 71	
4.3.3.1. Ensayos de permeación de gases.....	71
4.3.3.2. Reacciones de reformado en lecho fijo	72
4.3.3.3. Reacciones de reformado en reactor de membrana 73	

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	74
4.4.1. FISISORCIÓN DE GASES	74
4.4.2. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).....	75
4.4.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	75
4.4.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	76
4.4.5. GRAVIMETRÍA	77
4.4.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	77
4.4.7. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).....	78
4.4.8. DIFRACCIÓN LÁSER DE SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN	79
4.4.9. ESPECTROCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA DE PLASMA ACOPLADO POR INDUCCIÓN (ICP-AES).....	79
4.5. MATERIALES Y REACTIVOS	80
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	82
5.1. MEMBRANAS CON INTERFASE DE SBA-15	82
5.1.1. CARACTERIZACIÓN DE SBA-15	83
5.1.2. INCORPORACIÓN DE LA INTERFASE DE SBA-15 SOBRE LOS SOPORTES OXIDADOS	86
5.1.3. INCORPORACIÓN DE LA CAPA DE Pd.....	92
5.1.4. ENSAYOS DE PERMEACIÓN.....	95
5.1.4.1. Ensayos de permeación con H ₂ puro.....	95
5.1.4.2. Ensayos de permeación con mezclas H ₂ /N ₂	106
5.1.5. CARACTERIZACIÓN POST-PERMEACIÓN.....	109
5.2. MEMBRANAS Pd/PSS PREPARADAS CON INTERFASE DE TiO ₂	114
5.2.1. INCORPORACIÓN DE LA INTERFASE DE TiO ₂ .	114

5.2.1.1. Selección del tipo de partículas de TiO ₂	114
5.2.1.2. Optimización del método de deposición del TiO ₂	119
5.2.2. INCORPORACIÓN DE LA CAPA DE Pd.....	123
5.2.3. ENSAYOS DE PERMEACIÓN	125
5.2.3.1 Ensayos de permeación con H ₂ puro.....	126
5.2.3.2. Ensayos de permeación con mezclas H ₂ /N ₂	135
5.2.3.3. Ensayos de permeación con gas de arrastre	139
5.2.3.4. Ensayos de estabilidad con H ₂ puro	142
5.2.4. CARACTERIZACIÓN POST-PERMEACIÓN	145
5.3. REFORMADO CON VAPOR DE ÁCIDO ACÉTICO EN REACTOR DE MEMBRANA	153
5.3.1. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR Ni/SBA-15.....	153
5.3.2. REFORMADO EN LECHO FIJO	156
5.3.2.1. Efecto de la velocidad espacial y la presión.....	157
5.3.2.2. Efecto de la relación molar agua/ácido acético....	161
5.3.3. REACCIÓN EN REACTOR DE MEMBRANA.....	165
5.3.3.1. Comparación de la reacción en lecho fijo y en reactor de membrana	167
5.3.3.2. Permeación y estabilidad de la membrana	172
6. CONCLUSIONES	175
7. RECOMENDACIONES	178
8. BIBLIOGRAFÍA	17880

La dependencia actual de los combustibles fósiles como forma de obtener energía conlleva problemas de disponibilidad al ser un recurso finito y problemas medioambientales por las emisiones de gases de efecto invernadero asociadas a su uso. Es necesaria la implantación de alternativas renovables y sostenibles. En este contexto, el uso del hidrógeno como vector energético sería una alternativa interesante. El hidrógeno puede usarse como forma de almacenar energía para usarla posteriormente mediante pilas de combustible.

Actualmente, alrededor del 96 % del hidrógeno se produce a partir de combustibles fósiles. Sin embargo, se están desarrollando otras tecnologías para la producción sostenible de hidrógeno basadas en métodos termoquímicos, electroquímicos o biológicos. La tecnología más prometedora en el corto o medio plazo es el reformado con vapor por su madurez tecnológica actual. Durante las reacciones de reformado el hidrógeno producido se encuentra mezclado con otros productos y subproductos como el dióxido de carbono, monóxido de carbono o metano, entre otros. Por lo tanto, es necesaria una etapa de separación para obtener hidrógeno de elevada pureza. Una de las materias primas que pueden ser utilizadas para la producción de hidrógeno mediante reformado con vapor proviene de la pirólisis de biomasa. En este proceso se obtienen dos fracciones: una insoluble en agua que puede ser utilizada como combustible o materia prima de otros procesos y una fase soluble en agua de la que se están estudiando posibles aplicaciones. Debido a la composición de la fase soluble en agua, que contiene distintos ácidos, cetonas y fenoles, es interesante su tratamiento mediante reformado con vapor para obtener hidrógeno.

Para llevar a cabo la separación del hidrógeno, las membranas selectivas hacia el hidrógeno son una opción que despierta gran interés por el ahorro de energía que suponen frente a los métodos tradicionales de destilación criogénica y adsorción por oscilación de presión empleados actualmente. Además, existe la posibilidad de combinar la etapa de reacción química y de separación en un reactor de membrana que supone una reducción de costes por la intensificación del proceso y un incremento de la conversión gracias a la separación de uno de los productos.

Existen varios tipos de membrana que han demostrado cierta selectividad hacia el hidrógeno, aunque no todas serían compatibles en su estado de desarrollo actual para su implantación en un reactor de reformado con vapor. Las membranas porosas presentan una resistencia

adecuada, pero una selectividad muy limitada. Las membranas conductoras de protones, a pesar de su selectividad completa, ofrecen una capacidad de permeación reducida y una baja resistencia mecánica y química. Por otro lado, las membranas densas de paladio exhiben una selectividad completa hacia el hidrógeno, una capacidad de permeación mayor que las membranas conductoras de protones y una resistencia adecuada para las condiciones de operación del reformado con vapor.

La capacidad de permeación de las membranas densas de paladio depende principalmente del espesor de la capa selectiva de paladio. La forma más habitual de preparar estas membranas consiste en la deposición de una fina capa de paladio sobre un soporte poroso, el cual aporta resistencia mecánica a la membrana. Los soportes de acero inoxidable poroso (PSS) son una opción adecuada debido a elevada resistencia mecánica y a que su coeficiente de expansión térmica es similar al del paladio. El espesor de la capa de Pd depende en gran medida de las propiedades texturales del soporte. Los soportes con una rugosidad y un tamaño de poro elevados requieren mayores espesores de Pd para lograr una capa densa. Por ello, se estudia la posibilidad de depositar una capa interfase que modifique las propiedades texturales del soporte para conseguir menores espesores de paladio. El material utilizado como interfase no debe limitar la capacidad de permeación ni comprometer la resistencia mecánica o química de la membrana. Actualmente, se estudian distintos materiales y distintos métodos de deposición para la obtención de una capa interfase adecuada. Otra alternativa para incrementar la capacidad de permeación consiste en utilizar como capa selectiva una aleación del paladio, siendo las más comunes PdAg y PdAu, que además pueden incrementar la resistencia química de la membrana.

Actualmente, existen distintos métodos para la deposición de la capa selectiva sobre los soportes. Sin embargo, el método de deposición no electroquímica (*Electroless Plating*, ELP) es el más utilizado debido a su simplicidad, su bajo coste y su compatibilidad con distintas geometrías. El método consiste en la reducción autocatalítica de un precursor de Pd utilizando un agente reductor. El Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos ha desarrollado una variación del método ELP denominada *Electroless Pore-Plating* (ELP-PP) en la que las disoluciones que contienen la fuente de Pd y el agente reductor se añaden en lados opuestos del soporte. De esta forma, cuando acaba de formarse la capa densa las disoluciones dejan de estar

en contacto y el espesor final de la capa deja de aumentar al no haber reacción química.

En este contexto, el principal objetivo de la presente Tesis Doctoral ha sido el desarrollo y la preparación de membranas densas de paladio sobre soportes tubulares de acero inoxidable poroso (PSS) modificados mediante una capa interfase para la separación de hidrógeno en un reactor de membrana mediante reformado con vapor de biomasa. Para lograr este objetivo, primero se ha modificado los soportes de PSS variando las condiciones del método de deposición para cada material utilizado, SBA-15 o TiO_2 , para conseguir la reducción del tamaño de poro minimizándola pérdida de la capacidad de permeación de los soportes modificados. Posteriormente, se han dopado las partículas de interfase con núcleos de Pd y se comparan las propiedades texturales de la capa interfase obtenida con las partículas sin dopar y dopadas con Pd. Sobre los soportes modificados que mantienen una capacidad de permeación adecuada se deposita la capa selectiva de Pd mediante el método *Electroless Pore-Plating* (ELP-PP). Mediante ensayo de permeación con corrientes de H_2 y N_2 puros y distintas mezclas de H_2/N_2 se evalúa la capacidad de permeación y la estabilidad de las membranas de Pd. Por último, se evaluó el efecto de la membrana sobre la reacción de reformado con vapor de ácido acético comparando los resultados obtenidos en un reactor de lecho fijo y un reactor de membrana.

Los resultados más relevantes de la presente Tesis Doctoral se recogen a continuación.

1. Membranas de Pd con capa interfase de SBA-15

En primer lugar, se sintetizó y caracterizó el material SBA-15 para la preparación de una capa interfase con elevada porosidad. Las partículas de SBA-15 se incorporaron sobre los soportes mediante recubrimiento por inmersión asistido por vacío empleando suspensiones con concentraciones de SBA-15 del 5, 10 y 15 % en peso. Los soportes modificados con las suspensiones del 5 y 10 % en peso se rechazaron porque la modificación de la superficie lograda fue limitada, mientras que con la suspensión del 15 % se detectó la presencia de SBA-15 en todos los poros del soporte al mismo tiempo que se mantuvo una capacidad de permeación aceptable. Se modificó otro soporte con una suspensión del 15 % en peso de partículas de SBA-15 dopadas previamente con núcleos de Pd. Tras comprobar que el dopaje de las partículas no afecta a las

propiedades texturales de los soportes modificados, se depositó la capa selectiva de Pd sobre ambos soportes.

Se prepararon las membranas densas de Pd mediante el método ELP-PP con una capa interfase de SBA-15 (PSS-SBA-03) y Pd-SBA-15 (PSS-SBA-04) con espesores de Pd de 22,2 y 7,1 μm , respectivamente. La presencia de núcleos de Pd en la superficie de las partículas facilita la formación de la capa de Pd desde el interior de los poros del soporte, permitiendo la generación de una capa densa con una menor cantidad de Pd y en menos tiempo.

Se llevaron a cabo ensayos de permeación con ambas membranas para evaluar su comportamiento y estabilidad. Los ensayos se llevaron a cabo a temperaturas entre 350 y 450 $^{\circ}\text{C}$, con diferencias de presión entre el retenido y el permeado de 0,5 a 2,5 bar y manteniendo presión atmosférica en el lado del permeado siempre. Se obtuvieron valores de permeanza de $2,56 \cdot 10^{-4}$ y $5,81 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-0,5}$ a 400 $^{\circ}\text{C}$ para la membrana PSS-SBA-03 y PSS-SBA-04, respectivamente. Los valores de permeación obtenidos se encuentran en el rango típico para las membranas soportadas de Pd. Además, aunque inicialmente las dos membranas mostraron una selectividad completa hacia el hidrógeno, la membrana PSS-SBA-03 sufrió una caída drástica de la selectividad tras 55 h de ensayos. Las partículas de SBA-15 dopadas con Pd dan lugar a una capa de menor espesor y mejoran la resistencia de la membrana al incrementar el anclaje de la capa de Pd al soporte. No obstante, la membrana PSS-SBA-04 acabó perdiendo la selectividad completa después de 150 h de ensayos, por lo que la estabilidad durante periodos prolongados no es adecuada.

2. Membranas de Pd con capa interfase de TiO_2

El dióxido de titanio tiene un coeficiente de expansión térmica más cercano al Pd y al acero que el de la SBA-15. Además, es un material muy utilizado que se encuentra disponible con un amplio rango de tamaños de partícula. Después de preparar varios soportes modificados con distintos tipos de TiO_2 y comparar sus propiedades texturales junto con la capacidad de permeación, se seleccionó uno de ellos como adecuado para la preparación de membranas de Pd. El soporte seleccionado fue modificado con TiO_2 (anatasa) con un tamaño de partícula de 10 μm depositado mediante dos inmersiones de 5 minutos en una suspensión al 15 % en peso, la primera inmersión sin vacío y en la segunda aplicando

vacío durante el último minuto. Se preparó otro soporte siguiendo la misma metodología, pero dopando previamente las partículas de TiO_2 con núcleos de Pd. Se depositó la capa de Pd sobre ambos soportes mediante ELP-PP, obteniéndose una membrana con capa de interfase sin dopar (membrana TiO_2) y otra con una capa interfase dopada (membrana Pd- TiO_2) con espesores de Pd estimados de 19,4 y 9,7 μm , respectivamente.

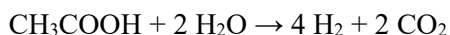
Se caracterizaron las membranas de Pd mediante ensayos de permeación en las mismas condiciones que las estudiadas para las membranas preparadas con SBA-15: alimentando H_2 , N_2 o mezclas H_2/N_2 , temperaturas entre 350 y 450 $^\circ\text{C}$, diferencias de presión entre 0,5 y 2,5 bar y manteniendo el permeado a presión atmosférica. Las membranas demostraron inicialmente una selectividad completa hacia el H_2 y unos valores de permeanza a 400 $^\circ\text{C}$ para la membrana TiO_2 y Pd- TiO_2 de $4,59 \cdot 10^{-4}$ y $3,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-0,5}$, respectivamente. En este caso, a pesar de reducir la cantidad de Pd requerido para lograr una capa densa empleando partículas de interfase dopadas, la capacidad de permeación de la Pd- TiO_2 es menor debido a la cantidad de Pd incorporada en el interior de los poros del soporte que da lugar a un espesor de la capa notablemente mayor que el obtenido para la membrana TiO_2 . Por otro lado, la selectividad de la membrana TiO_2 tras 120 h de ensayos cayó en torno a 400, mientras que la membrana Pd- TiO_2 mantuvo una selectividad completa durante al menos 950 h de ensayos. Por lo tanto, el uso de partículas de TiO_2 dopadas con Pd como capa interfase mejora significativamente la estabilidad de la membrana, aunque la capa de Pd formada limita la capacidad de permeación.

Por otro lado, se han realizado ensayos de estabilidad para la membrana Pd- TiO_2 en los que se ha observado como la permeación de H_2 es estable a 400 $^\circ\text{C}$, pero al operar a 450 $^\circ\text{C}$ la capacidad de permeación decrece con el tiempo. Se pudo detectar cierta difusión entre las capas de TiO_2 y de Pd después de someter la membrana a 450 $^\circ\text{C}$ que provoca la caída de la permeación.

Por lo tanto, la membrana Pd- TiO_2 ha demostrado una selectividad completa hacia el hidrógeno, una capacidad de permeación dentro del rango típico para las membranas de Pd y una estabilidad durante largos periodos operando a 400 $^\circ\text{C}$.

3. Reacción de reformado con vapor de ácido acético en un reactor de membrana

Se preparó una membrana análoga a la membrana Pd- TiO₂ sobre un soporte de PSS de 50 mm de longitud al que se soldó un tubo de acero denso de 30 mm de longitud en cada extremo. Con dicha membrana, se comparó la producción de hidrógeno durante la reacción de reformado con vapor de ácido acético entre un reactor convencional y un reactor de membrana.



En primer lugar, se estudió la reacción en el reactor de lecho fijo con un catalizador de Ni/SBA-15 peletizado para optimizar las condiciones de operación en el intervalo de condiciones estudiadas durante los ensayos de permeación de las membranas. La relación estequiométrica de agua y ácido acético de la reacción es de 2, pero para facilitar la conversión del ácido acético sin diluir demasiado el H₂ producido se estableció una relación de 4 para empezar el estudio. Respecto a la velocidad espacial, los valores más bajos de velocidad espacial favorecen la conversión. Por ello, se trabajó con velocidades espaciales del gas (GHSV) entre 2500 y 4500 h⁻¹, teniendo en cuenta que el valor mínimo posible en el reactor utilizado se encuentra en torno a 2000 h⁻¹. Bajo estas condiciones de operación, solo se ha podido obtener resultados a 450 °C debido a que para temperaturas inferiores a esta se genera una cantidad de coque que obstruye el lecho. Teniendo en cuenta que la membrana Pd- TiO₂ fue estable a 400 °C, se modificaron las condiciones de operación con el objetivo de reducir el coque formado a dicha temperatura.

Un aumento en la cantidad de agua en el alimento reduce la formación de coque. Por ello, para poder realizar la reacción a 400 °C se aumentó la relación de agua y ácido acético a valores de 6 y 8. En estas condiciones modificando la presión entre 0 y 2 bar sobre la atmosférica y la GHSV entre 2500 y 4500 h⁻¹ se obtuvieron conversiones entre 22 y 52 % para la relación H₂O/AcOH de 6 y entre el 27 y 55 % para la relación de 8. Además, en ninguna de las condiciones el coque formado llegó a obstruir el lecho. Se seleccionaron estas condiciones de operación para estudiar y comparar el efecto de la separación de H₂ gracias a la membrana sobre la reacción.

En el reactor de membrana tiene lugar la separación de parte del hidrógeno producido durante la reacción favoreciéndose la formación de los productos de reacción según el principio de Le Châtelier. Sin embargo, para que tenga lugar la permeación del H_2 a través de la membrana es necesaria cierta diferencia de presión parcial de H_2 entre el lado del retenido y del permeado que actúe como fuerza impulsora del proceso. Por ello, las reacciones en el reactor de membrana se realizaron manteniendo la presión en el retenido a 1 o 2 bar sobre la atmosférica y alimentando nitrógeno como gas de arrastre en el lado del permeado maximizando la fuerza impulsora. La conversión obtenida en el reactor de membrana a 1 bar de presión se encontró entre el 33 y el 40 % para la relación de $H_2O/AcOH$ de 6 y entre el 38 y 49 % para la relación de 8. Las conversiones obtenidas en el reactor de membrana fueron mayores que las obtenidas operando con el reactor convencional. Por lo tanto, se puede concluir que la separación del hidrógeno lograda por la membrana permite una mejora de la reacción en condiciones similares a las que podrían darse empleando una corriente de alimento proveniente de biomasa.

Adicionalmente, se han llevado a cabo ensayos de permeación en el reactor de membrana durante dos semanas antes mientras se realizaban las distintas reacciones de reformado. La capacidad de permeación de la membrana descendió después de las reacciones, aunque se recupera casi por completo el valor inicial tras regenerar el lecho con aire a 450 °C. Por lo que la caída de la capacidad de permeación se debe principalmente a la deposición de coque en los poros del soporte. Además, la membrana mantuvo una selectividad completa hacia el hidrógeno hasta el último día de ensayos, en el que se detecta permeación de nitrógeno a través de la membrana.

Se puede concluir que las membranas de paladio sobre soportes de acero inoxidable poroso modificados con una capa interfase de dióxido de titanio dopado con Pd exhiben una resistencia y estabilidad notablemente mayores que las membranas preparadas con la capa interfase sin dopar. Además, la capacidad de permeación lograda permite la separación de suficiente hidrógeno para permitir una mejora en la conversión durante la reacción de reformado con vapor de ácido acético. Por último, las condiciones que se dan durante la reacción provocan una caída de la capacidad de permeación de la membrana que puede recuperarse mediante la regeneración con aire del lecho

2.1. PRODUCCIÓN DE ENERGÍA ACTUALMENTE

Actualmente, alrededor del 80 % de la energía que se consume en el planeta proviene de combustibles fósiles, un 5 % proviene de la energía nuclear y el porcentaje restante se produce a partir de energías renovables [1]. En el caso de la Unión Europea, el porcentaje de energía producida a partir de fuentes renovables ha ido aumentando y se sitúa alrededor del 35 % en 2019 [2]. Además, se prevé que el consumo energético a nivel global para el año 2050 aumente cerca del 50 % [3] debido al crecimiento económico de países como Brasil, Rusia, India, China y Sudáfrica [4] y al aumento de la población mundial [5].

El actual uso de combustibles fósiles como principal fuente de energía da lugar a una serie de problemas significativos [6]. Por un lado, los combustibles fósiles son un recurso limitado que, además, no se encuentra disponible para su extracción en todo el planeta dando lugar a una dependencia de los países que lo producen. Por otro lado, su uso conlleva la emisión de ciertas especies que provocan problemas, tanto a nivel local como a nivel global. Durante la combustión de los combustibles fósiles se producen emisiones de especies como óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono o hidrocarburos, entre otros, que pueden causar problemas de salud a nivel local. También se produce y emite a la atmósfera dióxido de carbono, un gas de efecto invernadero que tiene un impacto a nivel global.

La emisión de grandes cantidades de gases de efecto invernadero provoca un aumento de la temperatura global del planeta. En el Acuerdo de París de 2015 se estableció como principal objetivo evitar que el aumento de temperatura llegue a los 2 °C para minimizar las consecuencias negativas del cambio climático [7]. Posteriormente, en el Pacto de Glasgow de 2021 se acordaron medidas concretas para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y se estableció como nuevo objetivo limitar el aumento de temperatura a 1,5 °C [8]. La solución más extendida para reducir estas emisiones sería la sustitución de los combustibles fósiles por las energías renovables, cuyos principales tipos son: hidráulica, eólica, solar, biomasa y geotérmica.

La producción de energía a partir de energías renovables ha aumentado durante los últimos años [9], aunque su implantación plantea una serie de inconvenientes a resolver. En primer lugar, la energía de cada fuente se obtiene de forma distinta. Algunas como la solar, la hidráulica

o la eólica permiten obtener energía eléctrica, la geotermal permite la obtención de calor y la biomasa puede utilizarse para la obtención de biocombustibles mediante un tratamiento previo [10]. Por otro lado, la implantación de cada energía renovable está limitada por la disponibilidad de esa energía en la región. También hay que tener en cuenta que la forma más habitual de usar y transportar la energía es mediante la energía eléctrica. Sin embargo, la producción energía eléctrica mediante renovables puede ser intermitente. Por ello, se plantea el almacenamiento de esta energía para cubrir los momentos en lo que no hay producción, aunque las tecnologías para almacenar energía aun presentan amplio margen de mejora. Por último, se necesita una reestructuración de la infraestructura de la red eléctrica para flexibilizarla y hacerla compatible con las distintas fuentes de energía [11].

Algunos de los problemas de la implantación de las energías renovables se deben a su falta de madurez tecnológica. Otros de los problemas, como la producción intermitente o el almacenamiento de la energía, requieren de alternativas que los solucionen. La economía del hidrógeno basada en la producción de hidrógeno a partir de las energías renovables y su posterior uso como vector energético, actualmente se plantea como una solución a los problemas que presentan tanto los combustibles fósiles como las energías renovables.

El interés en el hidrógeno ha ido creciendo durante las últimas décadas como alternativa a los combustibles fósiles. El hidrógeno se puede obtener a partir de una amplia variedad de procesos cuya energía puede provenir de las energías renovables, eliminando la dependencia de otros países para la obtención de energía [12]. Además, los procesos de producción de hidrógeno son escalables, adaptándose a la disponibilidad de las energías renovables. Una vez producido, se puede almacenar de forma indefinida, permitiendo su aplicación para el almacenamiento y transporte de energía, lo que puede evitar los problemas de desacoplamiento entre la producción y el consumo de energía.

El hidrógeno puede utilizarse como un combustible tradicional obteniendo energía a través de su combustión o se puede generar energía eléctrica mediante su uso en pila de combustible [13]. Su aplicación como combustible plantea algunos inconvenientes: es necesario adaptar los motores de combustión interna tradicionales para poder alimentar hidrógeno y, al igual que con los combustibles fósiles, se pueden generar y emitir óxidos de nitrógeno durante la combustión al emplearse aire

como comburente [14]. Sin embargo, durante el funcionamiento de la pila de combustible no se generan los gases nocivos como los óxidos de nitrógeno.

Una pila de combustible consiste en un dispositivo electroquímico formado por un cátodo, un ánodo y un electrolito que permite producir energía eléctrica alimentando un combustible y un oxidante. Existen distintos tipos de pilas de combustible alimentadas por hidrógeno, aunque las más interesantes son las pilas de combustible de membrana polimérica (*polymer electrolyte membrane fuel cell*, PEMFC) al ser las que menos temperatura requieren para operar, unos 80 °C [15]. Las pilas de combustible tipo PEMFC operan alimentando hidrógeno en el lado del ánodo y oxígeno en el lado del cátodo generándose moléculas de agua en el proceso. Sin embargo, requieren de hidrógeno y oxígeno puros debido a su alta sensibilidad a contaminantes como el CO y el H₂S [16]. La pureza mínima de hidrógeno que se ha establecido según la norma ISO 14687-3 para las PEMFC es del 99,9 % [17]. Por este motivo, además de desarrollar tecnologías que permitan la producción de hidrógeno, también es necesario desarrollar tecnologías que permitan su purificación.

2.2. HIDRÓGENO

2.2.1. PROPIEDADES

El hidrógeno es el elemento más sencillo y abundante en el universo, más del 90 % de los átomos son de hidrógeno [18]. Posee una elevada reactividad por lo que lo habituales encontrarlo enlazado a otros elementos. En la Tierra, es complicado encontrar moléculas de hidrógeno libre en la naturaleza, pero el hidrógeno está presente como componente del agua, la gran mayoría de moléculas orgánicas, el petróleo, el carbón y el gas natural. Por tanto, aunque no se encuentre libre en la naturaleza, puede obtenerse empleando distintas tecnologías a partir de estas materias primas.

El hidrógeno es el compuesto más ligero, con un peso molecular de 2,016 g/mol, posee una densidad de 0,089 kg/m³ en condiciones normales de presión y temperatura (su densidad relativa es de 0,07 tomando el aire como referencia) y un punto de ebullición de -253 °C a presión atmosférica. En su estado natural, es un gas incoloro, inodoro y no es tóxico. Se considera un vector energético debido a la gran cantidad de energía que almacena por unidad de masa, 143 MJ/kg, comparado con los combustibles tradicionales y a que puede obtenerse de muchas fuentes

y convertirse en energía útil de varias formas. En la Tabla 2.1 se compara la energía por unidad de masa y volumen del hidrógeno con otros combustibles. Debido a la baja densidad del hidrógeno gas, se han propuesto distintas alternativas para aumentar la cantidad de energía por unidad de volumen, como por ejemplo almacenar el hidrógeno a alta presión o licuarlo [19]. De este modo, se mejoran las propiedades del hidrógeno como vector energético al reducir el volumen necesario para almacenarlo, lo cual facilita su transporte o su implantación en el sector del transporte.

Tabla 2.1. Densidad energética (másica y volumétrica) del hidrógeno y combustibles fósiles (adaptada de [9]).

Combustible	Energía por kilogramo (MJ kg⁻¹)	Energía por litro (MJ l⁻¹)
Hidrógeno (condiciones ambiente)	143,0	0,0107
Hidrógeno comprimido (700 bar)	143,0	5,6
Hidrógeno (líquido)	143,0	10,1
Metano (condiciones ambiente)	55,6	0,0378
Gas natural (condiciones ambiente)	53,6	0,0364
Gas natural comprimido (250 bar)	53,6	9,0
Gas natural (líquido)	53,6	22,2
GLP propano	49,6	25,3
GLP butano	49,1	27,7
Gasolina	46,4	34,2
Diésel	45,4	34,6
Biodiésel	42,2	33,0

2.2.2 CONSUMO

Actualmente, se estima una demanda global de hidrógeno en torno a 404 millones m³/día [12] y se estima que el consumo aumentará alrededor de un 4-5 % por año durante los próximos cinco años [19]. En la Figura 2.1.a se muestra el consumo de hidrógeno actual por sectores: el 54 % del hidrógeno producido está destinado a la producción de amoníaco, la industria química y las refinerías consumen el 35 % y el 11 % restante se emplea en las industrias electrónicas, metalúrgicas, del vidrio y alimentarias [20]. Sin embargo, en el futuro, el hidrógeno podría utilizarse también en el sector energético, como se muestra en la Figura 2.1.b con lo cual su demanda podría aumentar mucho más de lo indicado.

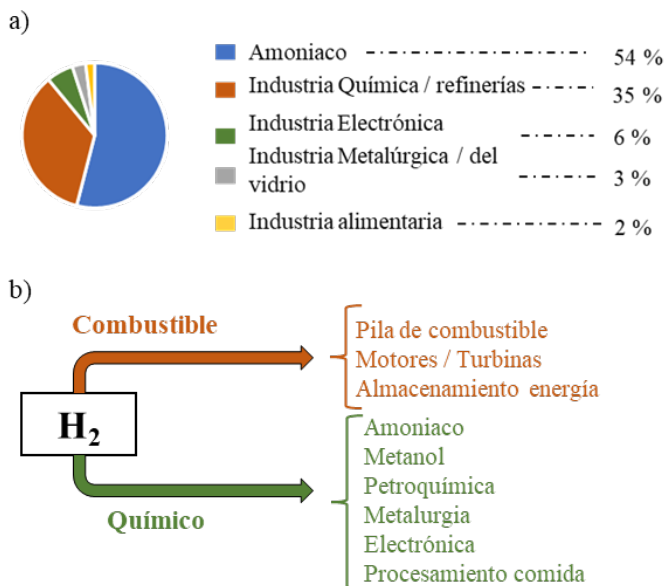


Figura 2.1. a) Consumo de hidrógeno actual por sectores y b) posibles sectores demandantes de hidrógeno en el futuro.

Es importante destacar que el aumento de la demanda de hidrógeno debe estar acompañado de una transición hacia la implantación de las energías renovables como principal método de producción de hidrógeno para garantizar un modelo energético sostenible, dado que actualmente el 96 % se obtiene a partir de combustibles fósiles [19].

2.2.3 PRODUCCIÓN

El hidrógeno puede producirse a partir de cualquier compuesto que contenga átomos de hidrógeno. Los procesos empleados para su producción se pueden clasificar en tres tipos en función del tipo de reacción química que se produce y del tipo de energía aportada a la reacción: métodos termoquímicos, electroquímicos y biológicos [20,21]. En la Figura 2.2, se muestran los procesos conocidos actualmente para la producción de hidrógeno según la materia prima y el método empleado. Los procesos de reformado y pirólisis han sido los más estudiados y utilizados en la industria. Su aplicación en procesos con biomasa para producción de H_2 es una alternativa interesante al poderse aprovechar el conocimiento de estos procesos para reducir el tiempo de desarrollo de esta tecnología. Distintos estudios evalúan la posibilidad de emplear la biomasa que se encuentra en los residuos, como los residuos sólidos

urbanos o residuos agrícolas, para generar hidrógeno [22]. De esta forma, se fomenta una economía circular en la que se obtienen productos de valor a partir de los residuos.

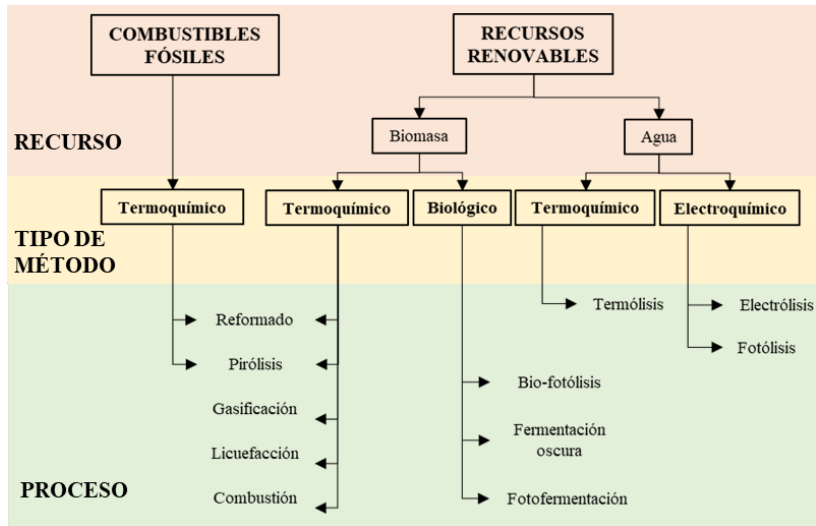


Figura 2.2. Procesos de producción de hidrógeno clasificados según el método utilizado y la materia prima empleada.

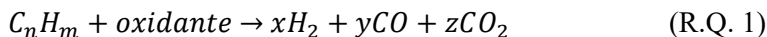
Una de las aplicaciones interesantes del proceso de pirólisis de biomasa consiste en la producción de bioaceites que pueden ser empleados como combustible o como materia prima para la industria química [23]. El bioaceite obtenido de la pirólisis de la biomasa generalmente consiste en un líquido viscoso de color marrón oscuro con una composición muy heterogénea, normalmente formado por hidrocarburos, ácidos, alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas y fenoles mezclados con agua [24]. Los bioaceites se pueden separar en dos fracciones: una fase insoluble en agua y una fase acuosa. La fracción insoluble es la que puede emplearse como combustible o como materia prima en otros procesos, mientras que para la fase acuosa aún se están estudiando posibles aplicaciones. Una de las alternativas consiste en realizar un reformado con vapor de la fase acuosa para producir hidrógeno aprovechando la madurez de esta tecnología. La fase acuosa suele contener entre un 19 y un 25 % en peso de ácidos, entre un 12 y un 20 % en peso de cetonas y entre un 1 y un 5 % de fenoles, por lo que normalmente se emplean hidroxiacetona, ácido acético o fenol como compuestos modelos representativos de dicha fracción acuosa [25]. A

continuación, se comentan brevemente los diferentes métodos que se están evaluando para producir hidrógeno.

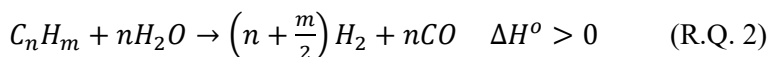
2.2.3.1. Métodos termoquímicos

Los métodos termoquímicos están basados en la aportación de energía térmica a la materia prima para descomponerla y separar el hidrógeno del resto de elementos. Si la reacción es exotérmica se puede aprovechar el calor generado para el proceso. Se pueden dar reacciones oxidativas y no oxidativas.

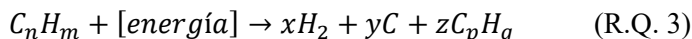
Los procesos oxidativos se suelen producir a temperaturas mayores de 700 °C en las que la materia prima, generalmente un hidrocarburo, se pone en contacto con algún oxidante como el oxígeno/aire, vapor de agua o CO₂. Los procesos oxidativos pueden describirse mediante la siguiente reacción química:



donde C_nH_m es un hidrocarburo (n ≥ 1, m ≥ n). La producción de hidrógeno mediante procesos oxidativos es una tecnología madura y utilizada actualmente en la industria [26]. El proceso más extendido es el reformado (R.Q. 2) que consiste en mezclar un hidrocarburo con vapor de agua sobre un catalizador, produciéndose una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono (gas de síntesis), aunque también pueden aparecer otros productos como el CO₂ y el CH₄ dependiendo del catalizador y la materia prima. La reacción de reformado requiere el aporte de energía al ser una reacción endotérmica [27,28].



Los procesos no oxidativos consisten en la degradación de la materia prima mediante el aporte de energía para producir directamente la ruptura de los enlaces C-H. Si la materia prima es un hidrocarburo se da la siguiente reacción química:



donde C_pH_q es un hidrocarburo relativamente estable (z ≥ 0, p ≥ 1, q ≥ p) como, por ejemplo, metano o acetileno. También se puede utilizar agua como materia prima, provocando la ruptura de la molécula mediante el aporte de calor, pero es un proceso que requiere mucha energía y que necesita la separación inmediata del oxígeno e hidrógeno producido para evitar su recombinación explosiva. Se suelen emplear los ciclos

termoquímicos en los que la ruptura del agua se produce sobre un material que permite reducir la temperatura necesaria y en los que se puede emplear la energía solar para calentar dicho material [29].

2.2.3.2. Métodos electroquímicos

La producción de hidrógeno mediante métodos electroquímicos requiere de una corriente eléctrica para que tenga lugar la reacción química. Se pueden clasificar en dos tipos: electrólisis y procesos fotoelectroquímicos.

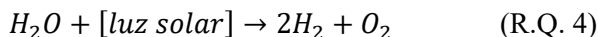
La electrólisis ocurre cuando se divide la molécula de agua en moléculas de oxígeno e hidrógeno aplicando una corriente eléctrica. Es una tecnología muy prometedora ya que permite la producción de hidrógeno de elevada pureza (>99 %) con cero emisiones de CO₂ si la energía eléctrica proviene de energías renovables. Sin embargo, la gran cantidad de energía que requiere la electrólisis en comparación con otros procesos de producción de hidrógeno es un inconveniente que dificulta su implantación actualmente [30].

En los procesos fotoelectroquímicos, la reacción química que tiene lugar es la misma que en la electrólisis, pero en este caso el proceso tiene lugar usando materiales semiconductores y luz solar [31]. La corriente eléctrica se da al exponer al material semiconductor a la radiación solar. Mediante el uso de estos materiales se puede reducir considerablemente la energía eléctrica necesaria para romper la molécula de agua, pero la principal limitación de esta tecnología es la estabilidad del semiconductor. Se han estudiado distintos materiales semiconductores como WO₃, Fe₂O₃ y TiO₂ para el cátodo o p-InP/Pt y P-SiC/Pt para el ánodo, entre otros [32].

2.2.3.3. Métodos biológicos

Los métodos biológicos han cobrado gran importancia recientemente debido a que, a diferencia del resto de métodos de producción de hidrógeno, se dan a temperatura y presión ambiente. Generalmente, estos métodos se clasifican en tres tipos, aunque se pueden combinar para mejorar la eficiencia del proceso [33].

El primer tipo se denomina biofotólisis, que a su vez se divide en biofotólisis directa e indirecta [34]. La biofotólisis directa solo se ha detectado en microalgas verdes y consiste en la ruptura del agua en condiciones anaeróbicas según la siguiente reacción química:



La biofotólisis indirecta se aprovecha del metabolismo de microalgas verdes y cianobacterias y tiene lugar generalmente en dos etapas. En primer lugar, los microorganismos llevan a cabo la síntesis de una molécula a partir de otras moléculas más simples como forma de almacenar energía. Posteriormente, cuando necesitan liberar la energía almacenada, se rompe la molécula sintetizada en moléculas más simples entre las que se encuentra el hidrógeno.

La fotofermentación se lleva a cabo mediante bacterias púrpuras no del azufre. Este tipo de bacterias son capaces de producir hidrógeno a partir de moléculas orgánicas (acetato, lactato, glucosa, ácido acético, etcétera) y luz gracias a la enzima nitrogenasa [35]. La fotofermentación tiene un rendimiento a hidrógeno variable en función de la composición de la biomasa utilizada, aunque por lo general tiene un rendimiento más bajo que la fermentación oscura.

La fermentación oscura ocurre en ausencia de luz y es llevada a cabo por bacterias acidogénicas termófilas y mesófilas. Estas bacterias son capaces de producir hidrógeno a partir de residuos lignocelulósicos o con altos contenidos en carbohidratos como residuos sólidos urbanos o aguas residuales de la industria alimentaria [36].

Durante la fotofermentación y la fermentación oscura el hidrógeno se produce junto con otros gases como CO₂, CH₄, CO y H₂S por lo que sería necesario un sistema de purificación exterior para las aplicaciones que requieren elevadas purzas de hidrógeno.

2.2.3.4. Producción industrial de hidrógeno

En la actualidad, se conocen diversas técnicas para producir hidrógeno, pero solo algunas han alcanzado la madurez tecnológica suficiente como para emplearse en la industria. Uno de los factores más importantes para que una tecnología se utilice a escala industrial es el coste. En la Figura 2.3 se muestra una comparativa del coste en dólares por cada kilogramo de hidrógeno producido para distintas tecnologías, junto con el coste de producción de la gasolina como referencia al ser un combustible producido a gran escala cuyo proceso de producción ha sido optimizado durante décadas.

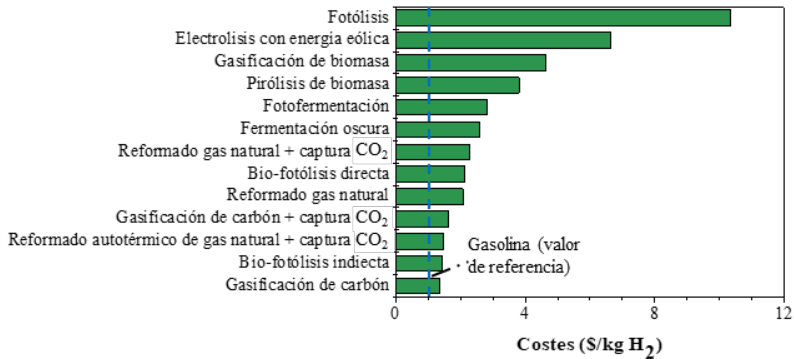


Figura 2.3. Coste de producción de hidrógeno para distintas tecnologías [24,25].

Cerca del 96 % del hidrógeno producido actualmente proviene de los combustibles fósiles (un 49 % proviene del gas natural, un 29 % de hidrocarburos líquidos y un 18 % del carbón), mientras que el 4 % restante se produce principalmente a partir de la electrólisis del agua [19]. Aunque el coste del hidrógeno justifique su producción a partir de combustibles fósiles, las emisiones de dióxido de carbono asociadas a estas tecnologías son muy elevadas. En la Figura 2.4, se comparan las emisiones de CO₂ de las tecnologías que utilizan combustibles fósiles y algunas de las que emplean fuentes renovables. El hecho de que las cuatro tecnologías que más emisiones provocan sean las que emplean combustibles fósiles es uno de los motivos que justifica la búsqueda de fuentes renovables para la producción de hidrógeno. Esta transición hacia fuentes renovables de energía se está produciendo, de manera que tanto investigadores [4,26] como instituciones y empresas [39,40] prevén que a partir de 2040 el uso de combustibles fósiles haya dejado de aumentar y las energías renovables sean las que presenten un mayor crecimiento. Sin embargo, hasta que dichas tecnologías no se desarrollen y se reduzcan los costes, el hidrógeno se seguirá produciendo a partir de combustibles fósiles mediante procesos termoquímicos.

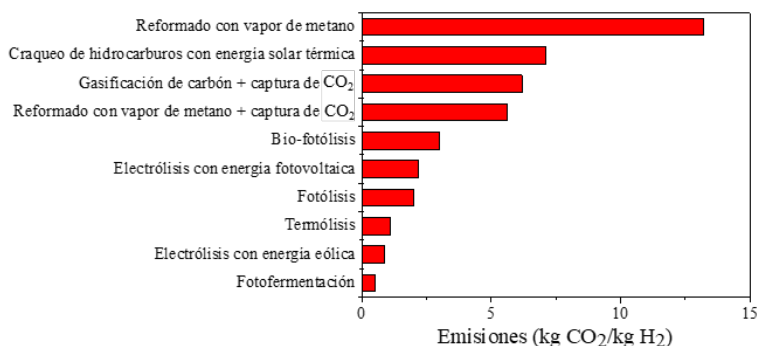
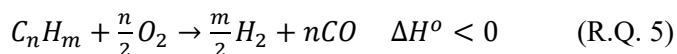


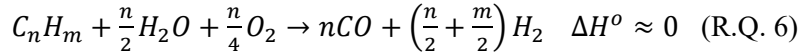
Figura 2.4. Emisiones de CO₂ de distintas tecnologías para la producción de H₂ [12].

El proceso más extendido y que mayor rendimiento a hidrógeno presenta entre los procesos termoquímicos es la reacción de reformado con vapor de un hidrocarburo. El reformado con vapor de gas natural es el más extendido y se lleva a cabo a temperaturas entre 700 y 1100 °C sobre un catalizador de níquel soportado en alúmina [41].

Otro de los procesos termoquímicos es la oxidación parcial que consiste en la conversión de oxígeno e hidrocarburos a hidrógeno y monóxido de carbono (R.Q. 5), aunque también pueden aparecer otros productos como el CO₂ [42,43]. Se suelen emplear catalizadores de Ni, Co y Ru y temperaturas entre 800 y 900 °C [44,45], aunque se puede llevar a cabo la reacción sin catalizador a 1200 °C [19]. La principal desventaja de este proceso es que tiene el rendimiento a hidrógeno más bajo de las reacciones de reformado; sin embargo, debido a que es un proceso exotérmico, presenta una buena eficiencia energética y es compatible con crudos pesados y carbón [27].

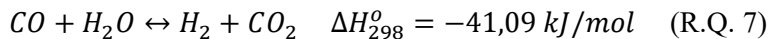


El reformado oxidativo combina las reacciones endotérmicas de reformado con vapor y las exotérmicas de oxidación parcial, pudiendo dar lugar a un proceso autotérmico que requiere un aporte pequeño o nulo de energía [46]. El vapor y el oxígeno se introducen en el reactor y ambas reacciones ocurren simultáneamente (R.Q. 6), es un proceso con un rendimiento a hidrógeno menor que el reformado con vapor, pero con la ventaja de ser más barato por el menor aporte de energía requerido [47,48]. La reacción se lleva a cabo a temperaturas entre 950 y 1100 °C y el catalizador más común es el Ni al que se le pueden añadir promotores como Pt, Pd, Re, Mo y Sn [49].



El último proceso extendido para la producción de hidrógeno es la gasificación. Se puede utilizar para la transformación de carbón, crudos y combustibles líquidos, aunque en la actualidad se están estudiando como alternativas la gasificación de biomasa y residuos sólidos [50]. El proceso consiste en oxidar la materia prima con oxígeno y vapor a elevadas temperaturas, más de 700 °C obteniendo una mezcla de H₂, CO, CO₂, hidrocarburos gaseosos y otros subproductos que dependen de la composición de la materia prima [51]. Debido a la heterogeneidad de la materia prima y los productos obtenidos, es complicado dar una reacción química general que describa el proceso. Cuanto mayor es el contenido en carbono de la materia prima utilizada, mayores son las emisiones de CO₂ generadas en el proceso. Sin embargo, es un proceso interesante si se aplica a la biomasa o a residuos sólidos ya que el balance global de dióxido de carbono sería prácticamente neutro [52,53].

En todos los procesos descritos anteriormente se obtiene una mezcla de gas de síntesis, reactivos sin reaccionar y otros productos de reacción [54–57]. Es habitual llevar a cabo una reacción posterior conocida como desplazamiento de gas de agua conocida como WGSR por sus siglas en inglés (*Water Gas Shift Reaction*) en la que el vapor de agua sobrante reacciona con el CO dando lugar a H₂ y CO₂ (R.Q. 7) [58]:



Se trata de una reacción exotérmica y reversible en la que el aumento de temperatura aumenta la velocidad de reacción, pero desplaza el equilibrio hacia los reactivos [59]. Es una reacción que se conoce desde 1888 y que se desarrolló con el proceso de Haber para la síntesis de amoníaco [60], actualmente el proceso a escala industrial está ampliamente implantado. La WGSR se suele llevar a cabo en dos etapas debido a su limitación termodinámica y con presencia de catalizadores formados por metales u óxidos metálicos. La primera etapa se realiza a alta temperatura, en el rango de 300 a 450 °C [61,62]. La segunda etapa se lleva a cabo en reactores a baja temperatura, entre 200 y 300 °C [63].

La optimización de las condiciones de operación de los distintos procesos, el desarrollo de catalizadores con mayores selectividades y rendimientos a hidrógeno y la posibilidad de añadir la WGSR como etapa posterior consiguen maximizar la producción de hidrógeno. Sin embargo, para la implantación de la economía del hidrógeno, se prevé una demanda

creciente de hidrógeno de elevada pureza en tecnologías como la pila de combustible [64]. Por ello, no solo se trabaja en la obtención de hidrógeno a partir de fuentes renovables, también en la separación y purificación de H₂ para permitir su implantación como vector energético.

2.3. MÉTODOS DE SEPARACIÓN DE HIDRÓGENO.

La creciente demanda de hidrógeno pronosticada para su uso como vector energético requiere que este tenga una elevada pureza para aplicaciones como las pilas de hidrógeno (alrededor del 99,9 %), síntesis de productos químicos o para facilitar su almacenamiento [65,66]. En la actualidad, existen dos tecnologías maduras empleadas en la industria para purificar grandes cantidades de H₂: la destilación criogénica y la adsorción por oscilación de presión (*pressure swing adsorption*, PSA). A pesar de ser procesos bien desarrollados y ampliamente implantados, requieren de grandes cantidades de energía [67]. Otra tecnología con menor grado de madurez, aunque con menores costes de operación, consiste en la separación y purificación del H₂ mediante membranas [68].

2.3.1. MÉTODOS CONVENCIONALES DE SEPARACIÓN DE H₂

En la actualidad, la separación de hidrógeno se lleva a cabo solamente en procesos a gran escala donde el coste de la purificación de hidrógeno es asumible. Los procesos más extendidos actualmente son la adsorción por oscilación de presión (PSA) y la destilación criogénica. Ambos procesos permiten obtener elevadas purezas, superiores al 99 %, pero su implantación en procesos a pequeña y media escala puede resultar demasiado costosa [17,69].

La adsorción por oscilación de presión consiste en pasar una mezcla de gases a través de un lecho adsorbente que debe tener una gran área de contacto. En el caso de la separación de hidrógeno, el resto de los gases se quedan adsorbidos en el lecho, generalmente zeolitas, trabajando a elevadas presiones mientras que el H₂ se recoge a la salida [70]. Los gases adsorbidos se retiran posteriormente bajando la presión del lecho. Es un proceso cíclico en el que se disponen varias columnas de modo que se mantiene un caudal constante de entrada, de salida de hidrógeno puro y otro de impurezas.

Las dos ventajas principales de esta técnica son la capacidad de obtener purezas entre 99 y 99,999 % y la capacidad de filtrar impurezas o contaminantes en el lecho [71]. Sin embargo, es una tecnología cara que

requiere de un elevado coste de capital por la necesidad de tener varios lechos y unos altos costes de compresión. Por ello, no es aplicable a procesos a pequeña escala y requiere de adaptaciones para poder utilizarse a media escala [72,73].

La destilación criogénica es capaz de separar una mezcla de gases por sus distintos puntos de ebullición. En el caso particular del hidrógeno, el resto de los gases se enfrían hasta condensar mientras que el hidrógeno permanece en fase gas al tener el punto de ebullición a $-252,9\text{ }^{\circ}\text{C}$, el más bajo de todos [71]. Esta técnica permita alcanzar purezas de hidrógeno entre el 90-98 %, lo que supone una desventaja [13,69]. Además, al trabajar a temperaturas criogénicas, los costes de capital y de compresión de gases para mantener estas temperaturas son muy elevados [74,75]. Al igual que la PSA, los costes de esta tecnología solo son asumibles para procesos industriales a gran escala.

2.3.2. SEPARACIÓN MEDIANTE MEMBRANAS

El desarrollo de tecnologías de producción de hidrógeno a partir de fuentes renovables requerirá de procesos a pequeña y media escala en lo que la purificación de hidrógeno se podría realizar *in situ*. Para este tipo de aplicaciones, se plantea el uso de membranas como alternativa a los métodos convencionales para separar el hidrógeno. Los procesos de separación con membranas requieren de menos energía e inversiones de capital inferiores que las tecnologías tradicionales de separación de hidrógeno [76,77].

Además, existe la posibilidad de mejorar los procesos de conversión que están limitados por el equilibrio termodinámico combinando la etapa de reacción y separación mediante el uso de reactores de membrana en los que la producción y separación del hidrógeno se realiza en la misma unidad [78]. Los reactores de membrana no solo permiten desplazar el equilibrio maximizando la producción de H_2 , también permiten abaratar los costes por la intensificación del proceso al darse las etapas de producción y separación en el mismo equipo [79–81].

Las membranas permiten separar uno o varios compuestos de una corriente de manera selectiva gracias al material del que están compuestas o a su morfología [82]. La corriente que atraviesa la membrana y que tiene una elevada pureza se denomina permeado mientras que la que contiene todos los compuestos que no han atravesado la membrana se denomina

retenido. La selectividad depende del tipo de membrana pudiendo llegar a una selectividad del 100 %, como es el caso de las membranas densas de Pd. Un esquema simplificado del funcionamiento de una membrana 100 % selectiva se muestra en la Figura 2.5. El flujo a través de una membrana se produce debido a la existencia de una fuerza impulsora que puede tener su origen en un gradiente de concentraciones, temperaturas, presiones o potencial eléctrico [71]. Dicha fuerza impulsora es una función de un gradiente de potencial químico que provoca la difusión a través de la membrana.

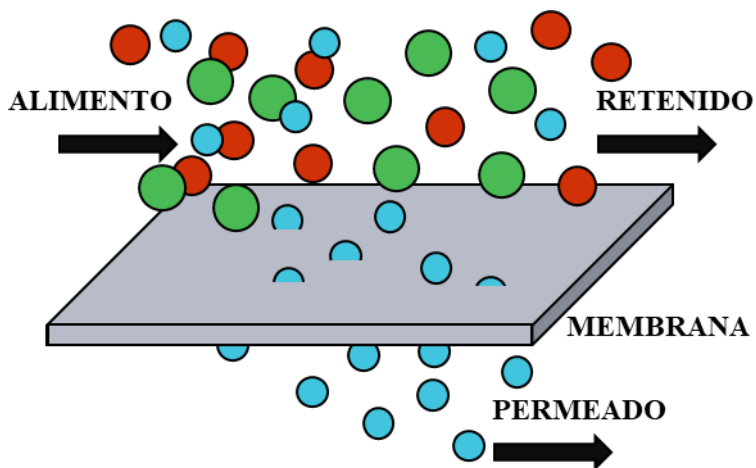


Figura 2.5. Esquema simplificado del funcionamiento de una membrana 100% selectiva.

Las membranas son uno de los métodos de separación más utilizados debido a su gran variedad de aplicaciones como la purificación de aguas, ósmosis inversa, bio-reactores, etc. Su versatilidad es debida a que existen membranas fabricadas con una gran variedad de materiales y con distintas geometrías. Las membranas para separación de hidrógeno se pueden clasificar en distintos tipos según su configuración macroscópica, su morfología o el material del que están compuestas [77,83–85].

Atendiendo a su configuración macroscópica, pueden estar compuestas únicamente del material que les aporta su capacidad selectiva, denominadas membranas auto-soportadas (Figura 2.6a) o pueden requerir de un soporte sobre el que se deposita la capa selectiva, llamadas membranas soportadas o compuestas (Figura 2.6b). Las membranas auto-soportadas suelen requerir espesores elevados para

poder mantener una buena resistencia mecánica, lo que conlleva una reducción de su capacidad de permeación.

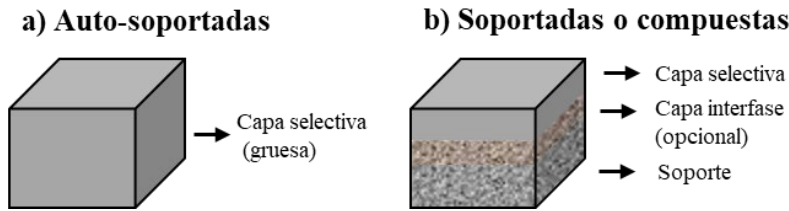


Figura 2.6. Representación simplificada de una membrana auto-soportada (a) y una membrana soportada o compuesta (b).

Las membranas soportadas o compuestas están formadas por un soporte y una capa selectiva, y en ocasiones también se puede añadir una capa interfase entre ambas para dotarla de alguna función adicional y/o mejorar alguna propiedad del soporte. Los soportes están formados generalmente por materiales porosos que añaden una baja o nula resistencia adicional a la difusión, deben tener una buena resistencia química para evitar su interacción con los gases o el resto de los materiales de la membrana y deben estar compuestos por un material que proporcione una buena resistencia mecánica a la membrana [86,87]. Sobre el soporte se puede añadir una capa interfase que puede cumplir varias funciones: actuar como barrera física entre el soporte y la capa selectiva para evitar interacciones entre ambas que reduzcan la permeabilidad [88] o mejorar la deposición de la capa selectiva modificando las propiedades superficiales del soporte [89] o facilitando su adhesión [90]. Por último, la capa selectiva es la que permite la separación del hidrógeno y es la que suele tener menor espesor posible que proporcione una buena permeabilidad y resistencia [66,91].

Las membranas también pueden clasificarse según su morfología en varios tipos: membranas planas, tubulares y de fibras huecas (Figura 2.7). La forma de la membrana depende del tipo de reactor o módulo de separación en el que se vaya a utilizar. En el caso de los sistemas de reacción mediante procesos termoquímicos para producción de hidrógeno se suelen dar en reactores cilíndricos donde se requiere que las membranas sean tubulares [92–95]. Además, se puede diseñar el reactor para que contenga varias membranas (lecho multitubulares) aumentando la superficie de contacto entre las membranas y los productos de reacción en el reactor [65,96]. Las membranas planas para separación de hidrógeno

son menos comunes [81,97], aunque el desarrollo de los micro-reactores para producción de hidrógeno podría aumentar su demanda [98–100]. Las membranas para purificación de hidrógeno en reactores de membrana suelen estar fabricadas con materiales inorgánicos y las reacciones de producción de hidrógeno suelen darse en presencia de catalizadores. Las membranas de fibras huecas ofrecen una elevada superficie de contacto por volumen, pero suelen estar fabricadas de materiales poliméricos, no hay espacio suficiente para añadir catalizador en el interior de la membrana y se obstruyen fácilmente [101,102]. Por estos motivos, las membranas de fibras huecas no son compatibles con los reactores de membrana para producción de hidrógeno.

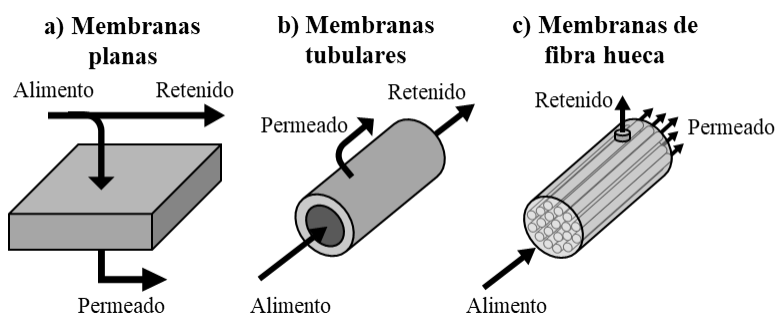


Figura 2.7. Membranas clasificadas según morfología en planas (a), tubulares (b) y de fibras huecas (c)

Existen distintos materiales que pueden ser empleados como capa selectiva para la producción de membranas destinadas a la separación de hidrógeno. Cada material requiere un método de síntesis específico, afecta al mecanismo de permeación del hidrógeno y ofrece una serie de ventajas y desventajas que permiten su uso en distintas aplicaciones. En la actualidad, los materiales empleados para la producción de membranas de separación de hidrógeno son el paladio, materiales conductores de iones o distintos materiales microporosos. En el siguiente punto se profundiza en este tema.

2.4. MATERIALES PARA MEMBRANAS DE SEPARACIÓN DE HIDRÓGENO

Las membranas destinadas a la separación de hidrógeno deben tener una elevada permeabilidad y selectividad hacia el hidrógeno, además de tener una elevada resistencia química, térmica y mecánica. Al mismo tiempo, para que la implantación de estas membranas en la

industria sea posible, es necesario que el coste no sea elevado. En la actualidad, se están estudiando y comparando distintas técnicas de producción y se tiende a utilizar materiales más baratos o reducir la cantidad necesaria para la fabricación de las membranas.

Hasta el momento, se han estudiado distintos materiales, cada uno de ellos adecuado para unas condiciones de operación distintas. Por un lado, se conoce que metales de transición como Pd, Pt, Fe, Cu, Nb o Ta entre otros pueden absorber hidrógeno, aunque muchos de ellos tienden a oxidarse en condiciones ambiente [71]. Actualmente, de entre estos metales, el paladio es el metal más utilizado debido a su selectividad completa hacia el hidrógeno y su buena permeabilidad [103,104]. Otros posibles materiales son los materiales conductores de iones, en concreto, los conductores de protones que también muestran una selectividad completa hacia el hidrógeno [105]. Existen distintos materiales conductores de protones y, entre ellos, las perovskitas son el material más empleado para este tipo de membranas [106]. Por último, existe la posibilidad de utilizar distintos materiales microporosos que ofrecen permeabilidades elevadas, pero a costa de disminuir la selectividad hacia el hidrógeno [107,108].

2.4.1. MEMBRANAS CONDUCTORAS DE PROTONES

Las membranas densas conductoras de protones presentan una selectividad infinita hacia el hidrógeno gracias a su mecanismo de transporte. Existen varios materiales conductores de protones que tienen el potencial de ser usados para la separación de hidrógeno. Los materiales conductores de protones se pueden clasificar en cinco grupos principales: sistemas que contienen agua, sales oxoácidas conductoras, óxidos densos, perovskitas y pirocloros [105,109,110]. Las perovskitas son el material más extendido para la fabricación de membranas conductoras de protones orientadas a reactores de membrana para procesos termoquímicos de producción de H₂ debido a su buena conductividad de protones y resistencia química y térmica [106,111].

La difusión de hidrógeno a través de la perovskita se puede describir por el mecanismo de Grotthuss, representado en la Figura 2.8, donde los protones difunden principalmente pasando entre los oxígenos adyacentes de la estructura [112].

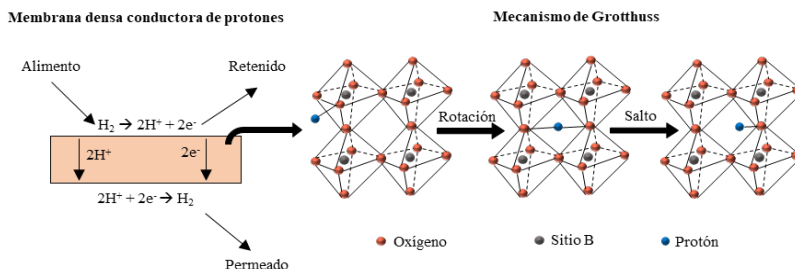


Figura 2.8. Difusión de protones mediante mecanismo de Grothuss.

Para lograr una resistencia mecánica adecuada en estas membranas al mismo tiempo que se reduce el espesor de la capa selectiva, las perovskitas se depositan sobre soportes porosos.

Se han publicado numerosos trabajos que demuestran que las membranas densas de perovskitas son permeables al hidrógeno bajo distintas condiciones [113–116]. No obstante, la utilización de membranas de perovskitas en reactores de membrana para la obtención de hidrógeno puro no es un tema muy extendido debido a las limitaciones que presentan este tipo de membranas en cuanto a capacidad de permeación o resistencia mecánica y química en comparación con las membranas de Pd [69].

Las membranas de perovskitas permeables a hidrógeno son interesantes para otras aplicaciones como la producción de C_2 y compuestos aromáticos a partir de la conversión no-oxidativa del metano y la producción de gas de síntesis (CO y H_2) en un mismo dispositivo [117]. Además, los materiales basados en perovskitas se pueden usar para fabricar membranas permeables al oxígeno, que son interesantes en otras aplicaciones y procesos [87,117,118].

2.4.2. MEMBRANAS MICROPOROSAS

Entre los distintos tipos de membranas porosas que existen, para la separación de hidrógeno, se utilizan membranas microporosas con tamaños de poro menores a 2 nm. Se pueden distinguir dos tipos principales de membranas microporosas orientadas a separación de H_2 según su estructura: cristalinas (zeolitas y MOF) y amorfas (sílice y carbono). Los materiales que se pueden emplear para la fabricación de membranas microporosas no tienen suficiente resistencia mecánica, por lo que deben ser depositados o sintetizados sobre un soporte que proporcione la resistencia mecánica a la membrana [107,108,119].

El transporte de gases a través de membranas porosas está afectado por la adsorción, la cual describe las interacciones entre el gas y la superficie de la membrana, y por la difusión de los gases a través de los poros [108]. El transporte de gases a través de membranas porosas puede ser descrito mediante tres procesos distintos representados en la Figura 2.9: la difusión de Knudsen, difusión superficial y mecanismos de tamiz molecular [120]. Para alcanzar selectividades elevadas, el mecanismo de tamiz molecular es el más deseable [121].

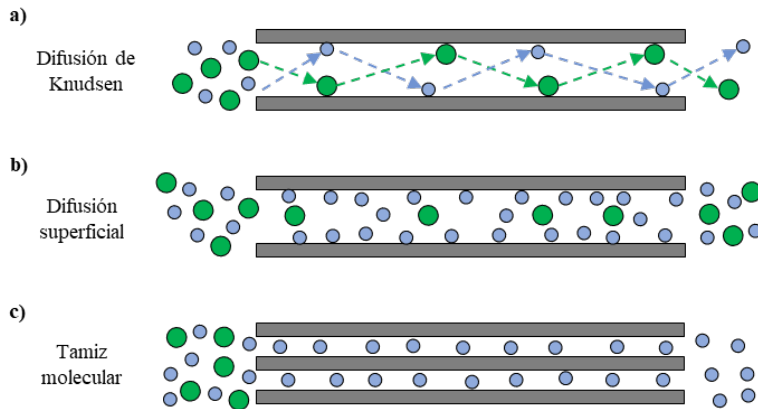


Figura 2.9. Permeación a través de poros mediante: (a) difusión de Knudsen, (b) difusión superficial y (c) mecanismo de tamiz molecular.

Las membranas microporosas presentan permeabilidades mayores que las membranas de Pd y soportan la presencia de H_2S debido a su resistencia química [122]. Sin embargo, la selectividad hacia el H_2 de las membranas microporosas es mucho menor que la de las membranas densas impidiendo que puedan ser empleadas para la obtención de hidrógeno de elevada pureza.

En resumen, las membranas microporosas son compatibles con las reacciones termoquímicas para producción de hidrógeno. Pero presentan una limitación, la relativamente baja selectividad hacia el H_2 que no permite obtener puridades elevadas. Sin embargo, la posibilidad de sintetizar nuevos materiales porosos con propiedades mejores que permitan su actuación como tamices moleculares o modifiquen las membranas existentes podría solucionar estos problemas.

2.4.3. MEMBRANAS DE PALADIO

Las membranas densas de paladio, y aleaciones del mismo con otros metales [123], son una de las alternativas más extendidas para la producción de hidrógeno puro en reactores de membrana debido a su selectividad infinita hacia el hidrógeno, una permeabilidad relativamente alta y una buena resistencia en las condiciones de operación en las que se dan los procesos termoquímicos de producción de hidrógeno [124,125]. Sin embargo, todavía presentan algunas limitaciones que dificultan su implantación en procesos a escala industrial, principalmente su elevado coste de producción y la desviación de la permeación ideal bajo presiones elevadas o en presencia de algunas especies que actúan como venenos, como CO o H₂S [126,127].

2.4.3.1. Permeación en membranas de Pd

La permeación a través de las membranas densas de Pd está principalmente influida por la morfología de la membrana (espesor de la capa selectiva, composición o rugosidad) y las condiciones de operación (diferencia de presión, temperatura o composición del gas entre otros) [128].

Para que las membranas de Pd sean completamente selectivas hacia el hidrógeno deben ser densas, es decir, sin poros o defectos en la superficie que darían lugar a una difusión tipo Knudsen permitiendo la permeación de otras moléculas. En las membranas densas, la permeación de hidrógeno se describe mediante el mecanismo de solución-difusión [129]. Este mecanismo, representado en la Figura 2.10, se da en siete etapas: (1) difusión del H₂ y otras moléculas indeseadas desde el gas hasta la superficie de la membrana, (2) disociación de la molécula de H₂ sobre la superficie, (3) penetración del protón y el electrón en el metal, (4) difusión del protón y el electrón a través del metal, (5) difusión del protón y el electrón desde el metal a la superficie del lado del permeado volviendo a formar el átomo de hidrógeno, (6) recombinación de la molécula de H₂ sobre la superficie y (7) desorción del H₂ de la superficie del metal hacia la corriente de permeado.

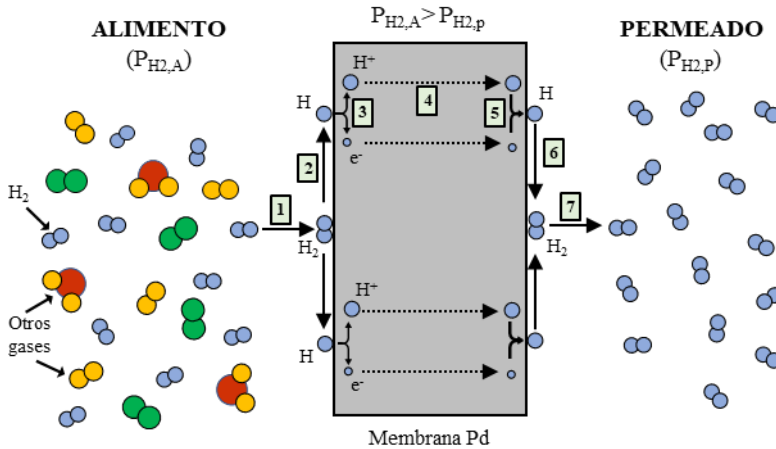


Figura 2.10. Permeación del H_2 en membranas de Pd mediante el mecanismo de solución-difusión.

Generalmente, la etapa limitante del proceso es la difusión del hidrógeno a través del metal. En estas condiciones, el flujo de hidrógeno, J_{H_2} , puede ser descrito mediante la Ley de Sieverts (ec. 1):

$$J_{H_2} = \frac{Q_{H_2}}{t} (P_{H_2,r}^{0,5} - P_{H_2,p}^{0,5}) = k_{H_2} (P_{H_2,r}^{0,5} - P_{H_2,p}^{0,5}) \quad (\text{Ec. 1})$$

donde Q_{H_2} es el coeficiente de permeabilidad de la membrana, t es el espesor, k_{H_2} es la permeanza y $(P_{H_2,r}^{0,5} - P_{H_2,p}^{0,5})$ es la fuerza impulsora expresada como la diferencia entre la presión parcial de hidrógeno en el retenido y el permeado elevadas a 0,5. De este modo, el flujo de H_2 que atraviesa la membrana es directamente proporcional a la permeabilidad de la membrana (propiedad que depende de su composición, de la solubilidad del H_2 y su difusión a través del metal) e inversamente proporcional al espesor de la capa de Pd. Por lo tanto, es importante conseguir membranas lo más finas posibles para aumentar la capacidad de permeación, pero que mantengan una cierta resistencia mecánica para garantizar su durabilidad [130].

La ecuación 1 describe el flujo de hidrógeno en condiciones ideales en las que la etapa limitante es la difusión del hidrógeno a través del metal y la concentración de átomos de hidrógeno en el metal está cerca de la condición de dilución infinita. Sin embargo, cualquier desviación de la idealidad puede provocar que la velocidad del proceso esté controlada, al menos parcialmente por otros fenómenos. En estos casos, el flujo permeado se suele expresar con una ecuación análoga, pero con el valor

del coeficiente al que se elevan las presiones parciales distinto de 0,5. Estas desviaciones pueden darse si alguna de las otras etapas limita el proceso de permeación o por cambios en las condiciones de operación que alejen el proceso de la idealidad. Hará y cols. [131] estudiaron la variación del coeficiente de las presiones parciales y concluyeron que la desviación del coeficiente ideal de 0,5 puede ser explicada porque el coeficiente de solubilidad y la permeabilidad son dependientes de la presión cuando la concentración de hidrógeno es elevada. Propusieron un cambio a la Ley de Sieverts en el que la permeabilidad es función de la presión parcial de hidrógeno. Otro tipo de desviación fue detectada por Li y cols. [127], observaron que el coeficiente variaba de 0,5 a una presión de 0,73 bar hasta 1,5 al alcanzar los 40 bares y después descendía al seguir aumentando la presión. Este fenómeno fue cualitativamente explicado considerando que hasta cierto contenido de hidrógeno en el metal el sistema Pd-H no es ideal, para cantidades suficientemente altas de hidrógeno en el metal la permeación vuelve a aproximarse a la condición de idealidad. Además, la permeación de hidrógeno en reactores de membrana en los que hay una mezcla compleja de gases y, por tanto, la transferencia de materia puede ser una etapa relevante, requiere de modificaciones en el modelo matemático que describan adecuadamente otros posibles procesos como la polarización por concentración o la inhibición de la capa de paladio [127,132–134].

Otro fenómeno importante a tener en cuenta en las membranas es el efecto denominado polarización por concentración. Este efecto se da cuando la fuerza impulsora de las especies permeables, en este caso el hidrógeno, decrece justo alrededor de la capa selectiva debido a la presencia de las no permeables, reduciendo la capacidad de permeación global de la membrana e impidiendo que la Ley de Sieverts se pueda emplear para describir el proceso [135,136].

Además, la capacidad de permeación puede verse reducida por la presencia de algunas especies que se encuentran comúnmente en los procesos de producción de H_2 e inhiben o envenenan la membrana como el CO [88,126] o el H_2S [127,137]. La reducción de la permeación se relaciona con la adsorción competitiva sobre la superficie de la membrana reduciendo el número de centros activos disponibles para el hidrógeno [138]. En el caso del H_2S , la inhibición podría ser irreversible por la formación de PdS en la superficie [139]. Algunas aleaciones de Pd

podrían solucionar el problema de la inhibición debido a su resistencia al envenenamiento [123,138].

La temperatura a la que ocurre el proceso de permeación también afecta a la permeabilidad del paladio y su efecto puede calcularse a partir de una relación tipo Arrhenius (ecuación 2):

$$Q_{H_2} = Q_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Ec. 2})$$

donde Q_0 es el factor pre-exponencial ($\text{mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0,5}$), E_a es la energía de activación ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura absoluta. El factor pre-exponencial y la energía de activación varían en función del material del que esté hecha la membrana y de su espesor. El valor de estos parámetros no varía con los cambios de temperatura, presión y concentración. De esta forma, se deduce que la permeancia de hidrógeno en las membranas de paladio depende únicamente de la temperatura [140].

La forma más simple de obtener membranas con capacidades de permeación elevadas consiste en la fabricación de membranas con una capa selectiva fina, aunque esto conlleva a emplear soportes para su fabricación [134]. La difusión a través de los poros del soporte en el lado del retenido o del permeado podría llegar a tenerse en cuenta para modelar la permeación a través de las membranas, pero la contribución del soporte a la velocidad del proceso podría ser más relevante para membranas con espesores pequeños, por debajo de $5 \mu\text{m}$ [141]. Otras posibilidades para incrementar el flujo de hidrógeno consisten en aplicar vacío en el lado del permeado [142] o emplear un gas de arrastre en el lado del permeado. Con esto, se consigue aumentar la fuerza impulsora [143], aunque con el gas de arrastre la pureza del hidrógeno obtenido se reduce significativamente.

2.4.3.2. Síntesis de membranas de Pd

Las membranas de paladio pueden ser auto-soportadas (Figura 2.11a) o soportadas, pudiendo depositarse la capa selectiva en distintas posiciones sobre el soporte (Figura 2.11b-f). Con el objetivo de conseguir capas de Pd de espesor reducido, se suelen utilizar soportes para proporcionar resistencia mecánica a estas membranas [72,144]. Los soportes deben tener una porosidad elevada, con una distribución de tamaños de poro estrecha y poros interconectados para asegurar que no dificultan la difusión de los gases a través del soporte [134]. Además, el

espesor mínimo de la capa de Pd que se puede depositar es, al menos, tres veces el tamaño medio de los poros más grandes, por lo que son preferibles soportes con poros estrechos [145]. La rugosidad del soporte también debe tenerse en cuenta, ya que normalmente rugosidades altas dan lugar a capas de Pd más gruesas. En resumen, las membranas de Pd soportadas permiten alcanzar permeabilidades mayores, aunque es importante tener en cuenta las propiedades superficiales del soporte ya que afectan a la deposición de la capa selectiva.

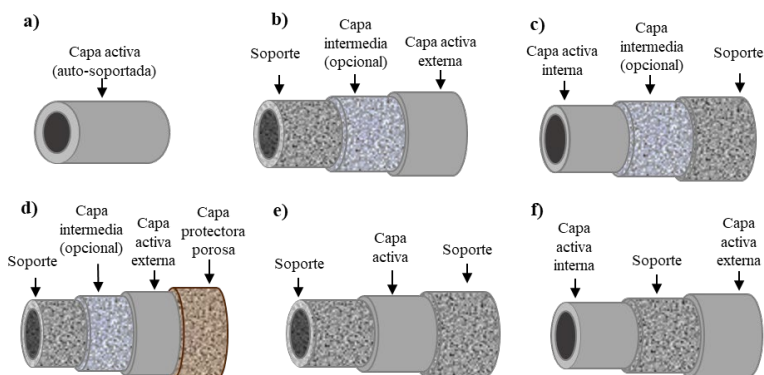


Figura 2.11. Tipos de membranas de Pd según la situación de la capa selectiva: (a) auto-soportadas, (b) soportadas sobre la superficie externa, (c) soportadas sobre la superficie interna, (d) soportadas con capa protectora porosa sobre la capa selectiva, (e) capa selectiva en el interior del soporte (*pore-filled*) y (f) doble capa selectiva.

Como se ha comentado anteriormente, los soportes tubulares son los más extendidos por su compatibilidad con los reactores de lecho fijo y fluidizado actuales. Actualmente, los soportes más comunes son los cerámicos [143,146–148] y los metálicos [149–152]. Los soportes cerámicos presentan superficies poco rugosas y distribuciones de tamaño de poro estrechas, lo que supone una ventaja. Sin embargo, la adhesión de la capa metálica es limitada [153], poseen una baja resistencia mecánica [148], son incompatibles con los montajes tradicionales para la unión de partes en los reactores que normalmente son metálicos [150] y presentan un coeficiente de expansión térmica muy diferente al del Pd [144] limitando las aplicaciones de estos materiales. Por otro lado, los soportes metálicos proporcionan una resistencia mecánica mayor que los soportes cerámicos [154] y tienen coeficientes de expansión térmica más parecidos al del Pd [91] incrementando la estabilidad de la membrana. No obstante, los soportes metálicos también tienen limitaciones, puesto que

normalmente presentan rugosidades elevadas y tamaños de poro grandes [155]. Además, durante su uso se puede producir difusión intermetálica entre metales del soporte y el Pd, reduciendo la capacidad de permeación [150]. A pesar de todo, los soportes metálicos se utilizan debido a que se han encontrado formas de solventar estos problemas, principalmente añadiendo una interfase entre el metal y el Pd. Las propiedades texturales se pueden modificar con tratamientos mecánicos [97,156,157] o químicos [97,158,159] y mediante la deposición de un material que actúe como capa intermedia entre el Pd y el soporte.

Los distintos grupos de investigación han utilizado diversos materiales como capa intermedia, entre los que se encuentran: zeolitas [151,154,160], cerio [149,161], grafito [162], óxido de titanio [150,163], zirconia estabilizada con itria (YSZ) [150,164], alúmina [89], o sílice [165,166] entre otros. El material adecuado para la deposición de la capa interfase depende de las propiedades superficiales del soporte y de la función que pueda tener dicha capa, aunque siempre debe ser un material que permita obtener membranas de Pd con buenas resistencias químicas y térmicas. Por un lado, se debe seleccionar un tamaño de partícula adecuado. Si las partículas son muy pequeñas, podrían obstruir los poros limitando la capacidad de permeación y, si son de gran tamaño, podrían quedarse sobre la superficie externa del soporte sin reducir su rugosidad ni su tamaño de poro. Por otro lado, la capa interfase, además de modificar las propiedades superficiales del soporte, puede tener alguna función adicional. Por ejemplo, en el caso de utilizar partículas porosas, la capa intermedia podría actuar de tamiz molecular, impidiendo que ciertas especies, como podrían ser inhibidores, lleguen a la capa selectiva [167].

En cuanto a la capa selectiva de Pd, esta puede depositarse en el exterior del soporte (Figura 2.11b) o en el interior (Figura 2.11c), lo que afecta al comportamiento de la membrana. Cuando la corriente de alimento atraviesa el soporte antes de entrar en contacto con la capa selectiva el flujo de H_2 que atraviesa la membrana se reduce debido a la interacción del hidrógeno con el resto de las moléculas del alimento en el interior de los poros [168]. Sin embargo, cuando la corriente de alimento entra en contacto en primer lugar con la capa de Pd, como ocurre en reactores de lecho fluidizado, la selectividad de la membrana puede reducirse debido a la erosión provocada por las partículas de catalizador sobre dicha capa [169]. Otro efecto a tener en cuenta es la resistencia

mecánica a la presión. Así, si la capa selectiva se encuentra en el lado opuesto al del retenido, una presión elevada en el retenido puede comprometer la integridad de las membranas en las que se deposite una capa fina de Pd. Por lo tanto, es importante tener en cuenta la aplicación en la que se va a utilizar la membrana para elegir donde se deposita la capa selectiva y por donde se alimenta la corriente alimento.

Existen varias técnicas para depositar la capa de Pd como son la deposición física en fase vapor (*physical vapor deposition*, PVD) [170], la deposición química en fase vapor (*chemical vapor deposition*, CVD) [171], la deposición no electroquímica (*electroless plating*, ELP) [172] o la deposición electroquímica (*electroplating deposition*, EPD) [173]. Sin embargo, la deposición no electroquímica es el método más extendido por su bajo coste, el material necesario para llevarlo a cabo es sencillo y es compatible con geometrías complejas [174]. La deposición de la capa mediante PVD o CVD permite obtener membranas con espesores muy pequeños, pero las principales desventajas de estas técnicas son la complejidad del equipamiento necesario y el elevado coste en comparación con la técnica ELP [174]. La técnica EPD también permite un buen control del espesor de la capa depositada, pero solo es aplicable si el soporte es un buen conductor de corriente eléctrica [173,175].

La deposición de la capa de paladio mediante el método ELP consiste en la reducción autocatalítica de sales metálicas de Pd sobre la superficie de interés en presencia de un agente reductor [158]. Esta técnica requiere de una preparación del soporte previa a la deposición de la capa selectiva con el objetivo de reducir el tiempo necesario para la deposición de la capa. Esta preparación previa consiste en una activación superficial del soporte mediante la deposición de núcleos de Pd repartidos por toda la superficie. Una vez activada la superficie del soporte, se lleva a cabo la deposición de la capa de Pd empleando una disolución que contiene una sal metálica (fuente de Pd), un agente acomplejante, un estabilizador y un agente reductor. Los cationes de Pd presentes en la sal metálica se reducen, gracias a los electrones liberados provenientes del agente reductor, sobre los núcleos de Pd [91].

El método ELP admite algunas modificaciones en el procedimiento que permiten variar la estructura típica de las membranas soportadas mostrada en la Figura 2.11. Arratibel y cols. [176] prepararon una membrana con la estructura mostrada en la Figura 2.11d añadiendo una capa adicional sobre la capa selectiva que podría actuar como barrera para

mejorar la resistencia química evitando el contacto entre el Pd y las especies inhibitoras [177] o para mejorar la resistencia a la abrasión evitando que las partículas de catalizador erosionen la capa selectiva en los reactores de lecho fluidizado [178]. Otra estructura preparada por Arratibel y cols. [179,180] y denominada *pore-filled* se basa en la deposición del Pd en el interior de los poros del soporte, como se muestra en la Figura 2.11e, lo que permite la obtención de espesores reducidos y dota a la membrana de resistencia a la abrasión. También es posible depositar la capa selectiva en ambos lados del soporte, tal y como se muestra en la Figura 2.11f, esta propuesta de Zhao y cols. [181] mejora la selectividad de las membranas y potencia el efecto del gas de arrastre sobre el flujo de permeado al eliminar la resistencia a la transferencia de materia debida a la difusión del gas de arrastre en los poros del soporte.

2.5. REACTORES DE MEMBRANA DE Pd PARA PRODUCCIÓN DE H₂ ULTRAPURO

La implantación de reactores de membrana supondría un gran avance tecnológico y económico en muchas industrias. La sustitución del esquema convencional de reacción seguida de una etapa de purificación se puede llevar a cabo en un solo dispositivo, el reactor de membrana, lo que supone una reducción del capital inmovilizado (*CAPEX*), de los costes de operación (*OPEX*) y de mantenimiento [99,182]. La reducción del *CAPEX* y del mantenimiento se deriva de la reducción de equipamiento y dispositivos implicados en el proceso [76,183]. Por otro lado, la reducción del *OPEX* se debe al desplazamiento del equilibrio hacia los productos como consecuencia de la presencia de la membrana que aumenta el rendimiento del proceso o permite reducir la temperatura [83,184,185]. Por ello, los reactores de membrana para producción de hidrógeno mediante procesos termoquímicos han cobrado una gran importancia en los últimos años [72,122,144,186]. En la Figura 2.12, se compara la evolución de las publicaciones anuales solo con las palabras clave “*membrane reactor*” AND “*hydrogen production*” y las publicaciones con las palabras anteriores añadiendo “*palladium*” OR “*Pd*” según Scopus (consultado a 25-04-2022). Se observa un incremento del número de publicaciones relacionadas con reactores de membrana para producción de hidrógeno entre los años 2003 y 2010, y en los años siguientes se han mantenido entre las 30 y 60 publicaciones anuales. Además, añadiendo las palabras “*Palladium*” o “*Pd*” a la búsqueda, se

aprecia como las publicaciones que contienen dichos términos son mayoritarias, indicando que las membranas de Pd son las más extendidas para la producción de hidrógeno en reactores de membrana.

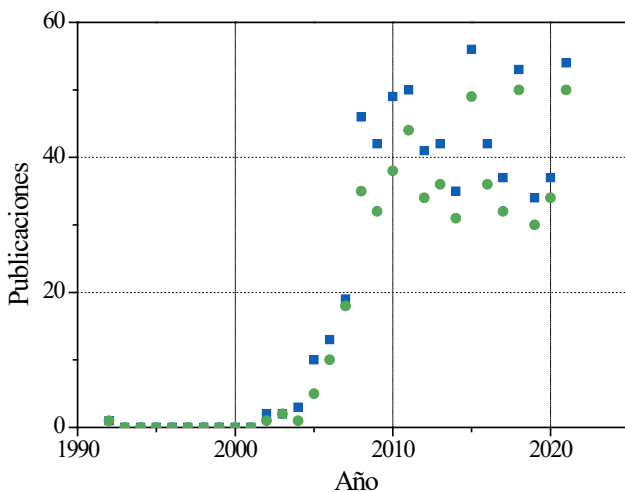


Figura 2.12. Número de publicaciones por año con las palabras clave “membrane reactor” y “hydrogen production” (cuadrados azules) y las anteriores más “palladium” o “Pd” (Círculos verdes) consultado en Scopus (Fecha de la consulta: 25-04-2022).

Como se ha explicado en el apartado anterior, existen diversos tipos de membranas selectivas hacia el hidrógeno y que soportan las condiciones de operación empleadas habitualmente en procesos termoquímicos para producción de H₂, que actualmente son los procesos tecnológicamente más viables actualmente para producir H₂. De entre las membranas existentes, las membranas de paladio aparecen en el 81 % aproximadamente de las publicaciones relacionadas con reactores de membrana para producción hidrógeno por su selectividad infinita hacia el H₂, su permeabilidad mayor que las membranas conductoras de protones y su resistencia mecánica que las hace compatibles para su montaje en reactores de membrana.

2.5.1. CONFIGURACIONES DE REACTORES DE MEMBRANA

El rendimiento obtenido con un reactor de membrana no solo depende de las condiciones de operación con las que se trabaje, sino que las distintas configuraciones posibles que se pueden dar también afectan al proceso.

Para el diseño y operación del reactor de membrana, es importante tener en cuenta la geometría de la misma. Las membranas más habituales son las tubulares, geometría cilíndrica, en las que la capa selectiva se encuentra depositada en la superficie externa del tubo. Existen trabajos que emplean membranas con geometrías distintas, como las de disco o planas, o que depositan la capa selectiva en el interior de los poros o en la cara interna. Para simplificar la clasificación de las distintas configuraciones existentes se va a tomar como referencia el tipo de membrana más habitual, que es la tubular. Así, se pueden distinguir distintas configuraciones de reactores de membrana para la producción de H_2 según la naturaleza de la membrana o la disposición de las corrientes que pasan por el reactor.

2.5.1.1. Reactores de membrana según la naturaleza de la membrana

La primera clasificación se puede realizar distinguiendo entre membranas inertes y membranas catalíticas. En las membranas inertes, el catalizador se puede encontrar peletizado formando un lecho fijo o un lecho fluidizado. En el caso de las membranas inertes, en reactor de lecho fijo, se puede producir coque durante la reacción, que se podría depositar sobre la capa de Pd o en los poros del soporte (según el lado en que se produzca la reacción), reduciendo la permeabilidad de la membrana. Para los reactores en lecho fluidizado en los que el catalizador está en contacto con la capa de Pd, también se puede formar coque, aunque en menor extensión y es más difícil de bloquear poros. Sin embargo, en esta configuración se ha observado que las partículas pueden erosionar la capa de Pd, generando defectos y reduciendo la selectividad de la membrana [176]. En el caso de las membranas catalíticas, la membrana posee cierta actividad catalítica, además de selectividad hacia alguna de las especies [146,182,187]. En las membranas de Pd, aunque no es muy habitual que la membrana sea catalítica, la fase activa del catalizador podría encontrarse en el interior de los poros del soporte, o en la capa interfase entre el soporte y la capa selectiva de Pd [77,174].

2.5.1.2. Reactores de membrana según la disposición de las corrientes

Las membranas soportadas de Pd tienen una estructura asimétrica, en la dirección de permeación pues tiene que pasar a través del soporte poroso, la capa selectiva de Pd y en el caso de existir interfase, a través de ella también. Por lo tanto, introducir la corriente de alimento por el interior o exterior de la membrana suele dar resultados distintos. No solo

es importante tener en cuenta la posible formación de coque durante la reacción o la posible erosión de la membrana, la difusión de las especies también se ve afectada según el lado de la membrana donde se dé la reacción. Se puede hablar de dos modos de operación, representados en la Figura 2.13, atendiendo al lado por el que entra el alimento: permeación de fuera a dentro (F-D) o de dentro a fuera (D-F). En esta representación se ha supuesto que no hay interfase y que la capa selectiva de Pd está en el exterior.

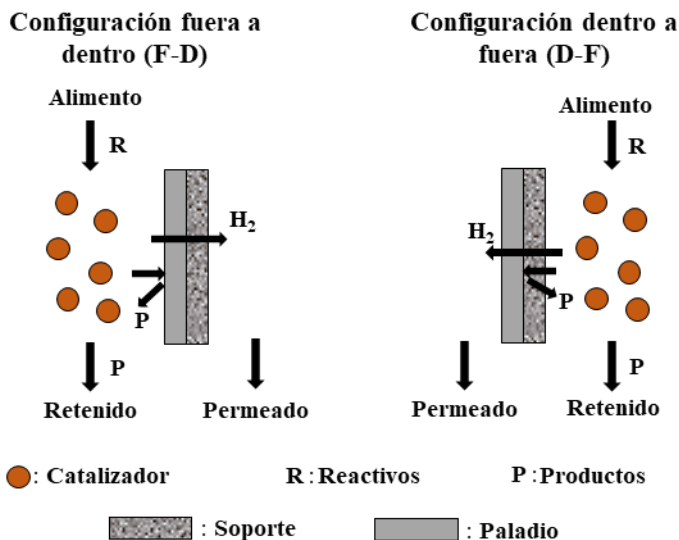


Figura 2.13. Configuraciones de reactores de membrana según la disposición de las corrientes.

Normalmente, la capa selectiva se deposita en el exterior del soporte tubular, como se ha representado en la Figura 2.13 lo que permite que, al trabajar en el modo F-D, los productos de reacción estén en contacto directamente con la capa selectiva. Sin embargo, en el modo D-F, los reactivos y los productos tendrían que difundir a través de los poros del soporte lo que añade una resistencia adicional para que el H₂ llegue a la capa selectiva limitando la permeación. También debe considerarse la presión a la que se encuentre el lado del retenido en los casos donde la capa de Pd se encuentre en el lado opuesto, ya que una presión elevada en el retenido operando en el modo D-F, podría comprometer la resistencia mecánica de la membrana provocando que se desprenda del soporte. Sin embargo, en la configuración F-D esto no puede ocurrir.

Por otro lado, existen algunas alternativas que pueden aplicarse sobre la corriente de permeado con el objetivo de aumentar la permeación de la membrana incrementando la fuerza impulsora. Una opción es hacer pasar por el lado del permeado un gas de arrastre que ayude a retirar el hidrógeno del lado del permeado, reduciendo la presión parcial de H_2 en este lado de la membrana. Sin embargo, al añadir un gas de arrastre, es necesario añadir una etapa de purificación adicional que separe el hidrógeno del gas de arrastre [143]. Esta etapa de purificación sería simple si se utiliza vapor de agua como gas de arrastre, ya que es fácilmente separable del hidrógeno por condensación [188]. Otra forma de aumentar el flujo de H_2 permeado, aumentando también la fuerza impulsora es aplicando vacío en el lado del permeado. Esta solución permite obtener H_2 de elevada pureza, pero aumenta significativamente la energía requerida en el proceso [78].

2.5.2. DISEÑOS DE REACTORES DE MEMBRANA

Existen numerosos trabajos, tanto experimentales como de simulación, centrados en el estudio de membranas de paladio tubulares para utilizarse en reactores de membrana para obtención de hidrógeno de elevada pureza a partir de procesos termoquímicos [65,189,190]. Las membranas tubulares se pueden incorporar fácilmente en reactores de lecho fijo y son compatibles con los tipos de conexiones más comunes, sobre todo si el soporte de acero inoxidable poroso [150]. El flujo de la corriente a través de la membrana se puede realizar de forma que atraviese toda la membrana, de un extremo al otro, o con uno de sus extremos sellados. Si uno de los extremos está cerrado, no se puede trabajar con gas de arrastre. Ambas opciones son compatibles tanto con un reactor de lecho fijo como de lecho fluidizado. También es posible trabajar con varias membranas en un mismo reactor para aumentar la superficie de contacto disponible para la permeación. A modo de ejemplo, en la Figura 2.14, se muestra un ejemplo de un reactor de lecho fluidizado diseñado para trabajar con varias membranas.

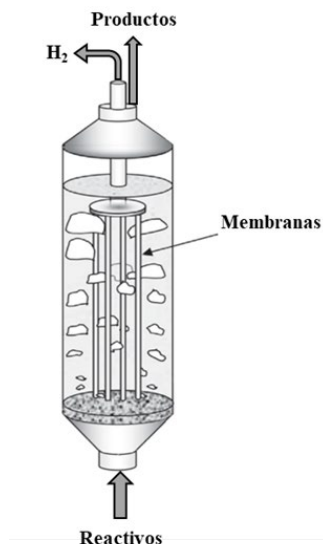


Figura 2.14. Reactor de membrana multi-tubular de lecho fluidizado [96].

Los reactores de lecho fijo y fluidizado (*packed bed membrane reactor*, PBMR, y *fluidized bed membrane reactor*, FBMR, respectivamente) presentan una serie de diferencias en el modo de operar que provocan que cada uno tenga unas ventajas y desventajas. Normalmente, los PBMRs tienen una configuración más simple que consiste en un reactor tubular donde el catalizador se encuentra en uno de los lados de la membrana [191,192]. Entre las desventajas típicas de estos reactores, cabe destacar que la velocidad de transporte de materia y energía es inferior a la del lecho fluidizado. Ello provoca la aparición de gradientes de temperatura a lo largo del lecho, y la aparición del efecto de polarización por concentración, afectando negativamente al rendimiento del reactor [193,194]. Las limitaciones de transferencia de calor y materia se reducen o eliminan al emplear un FBMR, permitiendo la misma producción de H₂ utilizando membranas más pequeñas [195]. Sin embargo, el diseño y mantenimiento de un FBMR es más complejo que el de un PBMR y la cinética de la reacción es diferente, asemejándose más al modelo de reactor de tanque de mezcla completa, mientras que el reactor de lecho fijo al modelo de flujo pistón. También debe tenerse en cuenta la durabilidad de la membrana y el catalizador, puesto que, en un lecho fluidizado, puede existir erosión de la membrana y de las propias partículas de catalizador [169,176].

Actualmente, se está desarrollando otro tipo de reactor de membrana, denominado micro-reactor, que podría ser una alternativa a

los reactores convencionales de lecho fijo y fluidizado. Un micro-reactor se puede definir como un dispositivo que contiene microestructuras en las cuales se dan reacciones químicas [100,196]. Existe un interés por los micro-reactores porque permiten un mayor ratio de superficie de membrana por volumen de reactor y una mejor transferencia de materia y energía que los reactores convencionales [196]. Además, en comparación con la mayoría de los reactores de membrana de Pd actuales, los micro-reactores se suelen diseñar para membranas de geometría plana [98]. En cuanto al catalizador, se puede encontrar en forma de polvo o recubriendo las paredes internas de los canales del reactor [100]. Los micro-reactores tendrían un diseño modular en el que se encontrarían *stacks* compuestos por un determinado número de módulos. En la Figura 2.15 se muestra un ejemplo de este tipo de reactores. Cada módulo consta de una capa para la combustión de un combustible o del retenido para aportar el calor necesario en la reacción, otra capa donde se realiza la reacción de reformado en la que se puede dar una zona de pre-reformado y de la capa del permeado por la que se extrae el hidrógeno separado por la membrana desde la capa de reformado [99]. El diseño modular del reactor dota de flexibilidad al proceso de producción de hidrógeno y permite reducir los costes y el tiempo de construcción [197]. Actualmente, se trata de una tecnología poco madura, pero prometedora y adecuada para producir H_2 a pequeña y mediana escala o en aplicaciones portátiles.

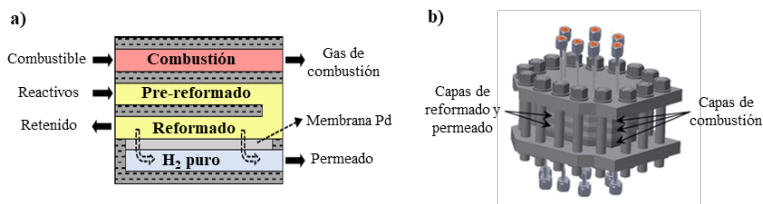


Figura 2.15. Representación esquemática de (a) partes de un módulo de micro-reactor y (b) stack compuesto de varios módulos [99].

2.5.3. UTILIZACIÓN DE MEMBRANAS DE Pd EN REACTORES DE MEMBRANA

La mayoría de los artículos recientes sobre producción de hidrógeno en reactores de membranas de Pd tratan sobre reacciones de reformado con vapor. El H_2 se puede producir mediante reformado con vapor a partir de distintas fuentes, aunque las más comunes son fundamentalmente el metano [125,198,199], y en menor medida algunos

alcoholes ligeros como metanol [124,200] y etanol [93,198] y más recientemente a partir de diferentes fracciones acuosas obtenidas de tratamientos de biomasa y de residuos [201,202]. Las temperaturas necesarias para alcanzar conversiones casi completas en un reactor tradicional están entre 850-1000 °C para el metano, 450-700 °C para el etanol y 240-400 °C para el metanol [203]. Sin embargo, estas temperaturas pueden reducirse para trabajar con temperaturas compatibles con las membranas de Pd en un reactor de membrana debido a que la separación del hidrógeno desplaza el equilibrio de la reacción hacia los productos [204]. No obstante, reducir la temperatura de la reacción produce un efecto negativo al aumentar la potencial formación de coque en el interior del reactor [55,205].

La temperatura de la reacción no es el único factor que afecta a la formación de coque, sino que la composición del catalizador también debe tenerse en cuenta. Se han estudiado distintos soportes y metales para la elaboración de catalizadores para cada reacción de reformado considerando distintos parámetros como la actividad catalítica, la estabilidad y el coste. La formación de coque reduce el rendimiento del reactor debido a que disminuye la actividad del catalizador. Además, la formación de coque puede afectar a la membrana bloqueando los sitios activos o los poros del soporte, dependiendo si la capa selectiva está en contacto con el retenido o el permeado respectivamente. Para el reformado con vapor de metano, los metales como el Ru, Rh, Ir y Pt presentan una elevada actividad catalítica y una baja formación de coque, pero el Ni es el más estudiado y usado debido a que mantiene una buena actividad y su coste es más bajo [194]. Respecto al reformado con vapor de metanol, los catalizadores más comunes están basados en cobre por su bajo coste y alta actividad catalítica, aunque da lugar a una cantidad significativa de monóxido de carbono y presenta una baja estabilidad [206]. Se pueden conseguir catalizadores más activos y que den lugar a una cantidad menor de CO añadiendo promotores a los catalizadores de cobre [207,208], modificando el método de preparación [209] o sustituyendo el Cu por metales de los grupos VIII-X, especialmente paladio [210]. En el reformado con vapor de etanol, los catalizadores basados en metales como Cu, Ni y Co son los más usados por su bajo coste, aunque los metales nobles presentan selectividades más altas hacia el hidrógeno y una formación de coque despreciable o nula [55]. En general, la tendencia más extendida para los reactores de membrana es

buscar catalizadores con un bajo coste que una formación de coque lo más baja posible.

En la Tabla 2.2 se recopilan resultados recientes de distintos reactores de membrana, siendo los reformados de vapor (*steam reforming*, SR) de metano, metanol y etanol los procesos más populares. Se observan distintos tipos de membranas, catalizadores y condiciones de operación en cada trabajo, lo que permite valorar la influencia de estos parámetros sobre el comportamiento del reactor de membrana. Didenko y cols. [199] obtuvieron conversiones casi completas de metano y recuperaciones de H₂ de hasta el 80 % en un reactor de membrana lecho fijo (*packed bed membrane reactor*, PBMR) trabajando con temperaturas entre 550-700 °C y velocidades espaciales entre 1800-3600 h⁻¹ a presión atmosférica en el lado del alimento. Anzelmo y cols. [211] alcanzaron recuperaciones de H₂ del 90 % pero con conversiones entre el 35 y el 55 % en un PBMR para SR de metano usando velocidades espaciales entre 4400 y 6900 h⁻¹, presiones de 2 bares y 420 °C. Otros autores como Wassie y cols. [96] y de Nooijer y cols. [190] estudiaron el reformado con vapor de metano en reactores de membrana de lecho fluidizado (*fluidized bed membrane reactor*, FBMR) entre 400 y 550 °C. Wassie y cols. estudiaron la reacción con relaciones de vapor y carbono entre 2 y 3 y presiones en el alimento entre 1-4 bares obteniendo conversiones cercanas al 46 % y recuperaciones de H₂ en el rango de 19-26 %. Por otro lado, de Nooijer y cols. obtuvieron conversiones de hasta el 72 % y recuperaciones de H₂ entre el 50-55% con relaciones de vapor y carbono entre 2 y 4 y presiones entre 2 y 5 bares. Ribeirinha y cols. [212] llevaron a cabo la reacción de reformado con vapor de metano en un PBMR con temperaturas entre 180-240 °C y presiones entre 1 y 3 bares obteniendo conversiones completas y recuperaciones de H₂ que van desde el 15 al 90 %. Por otra parte, Sharma y cols. [92] también estudiaron la reacción de reformado con vapor de metanol en un PBMR con relaciones de vapor y carbono desde 1,2 hasta 18 y temperaturas entre 350 y 450 °C reportando conversiones y recuperaciones de H₂ en el rango de 80-97 % y 30-46 %, respectivamente. También se han llevado a cabo estudios sobre el reformado con vapor de etanol, Iulianelli y cols. [93] trabajaron con un PBMR a 400 °C y presiones entre 1,5 y 2 bares obteniendo conversiones de etanol en el rango de 45-60 % y recuperaciones de H₂ del 37-70 %. En comparación, Hedayati y cols. [213] reportaron conversiones completas de etanol en un PBMR para temperaturas entre 600 y 650 °C y presiones

entre 4 y 12 bares, aunque con recuperaciones de H₂ entre el 10 y el 90 %.

Los reactores de membrana que operan con membranas de Pd son equipos versátiles que permiten la producción de hidrógeno en otros procesos como el reformado autotérmico de etanol [65], la reacción WGS [214,215], el reformado oxidativo de etanol [204], el reformado seco de metano [216], la deshidrogenación de amoníaco [217], el reformado catalítico de aguas residuales del molido de aceitunas [218] o la deshidrogenación catalítica de isobutano [219] y metilciclohexano [84].

Por ello, se puede realizar el reformado del bio-oil de pirólisis de biomasa o de su fracción acuosa en un reactor de membrana de Pd. En el caso de utilizar la fracción acuosa, no solo se trataría de un proceso renovable por partir de una materia prima derivada de la biomasa, también se contribuiría al aprovechamiento de esta fracción que, de otro modo, constituiría un residuo. Además, las reacciones que se pueden dar durante el reformado con vapor de dicha fracción acuosa son similares a las mencionadas anteriormente, pudiendo emplearse el mismo tipo de catalizadores bajo las mismas condiciones de temperatura y presión.

Tabla 2.2. Resultados de reactores de membrana de Pd para reacciones de reformado de vapor en distintas condiciones de operación.

Reacción (configuración)	Membrana			Relación vapor/materia prima	T (°C)	P _{alimentación} (bar) (manométrica)	Velocidad espacial (h ⁻¹)	Conversión materia prima (%)	Recuperación H ₂ (%)	Ref.
	SopORTE	Capa selectiva y espesor (µm)	Capa selectiva vapor/materia prima							
SR metano (PBMR)	-	Pd94-Ru6% (30)	3-5	550-700	0	1800-3600	80-100	55-80	[220]	
SR metano (PBMR)	Al ₂ O ₃	Pd (13)	3,5	420	2	4400-6900	35-55	90	[211]	
SR metano (FBMR)	Al ₂ O ₃	PdAg (5,2)	2-4	435-535	2-5	-	30-72	50-55	[190]	
SR metano (PBMR)	Hastelloy X	PdAg (4-5)	2-3	400-550	1-4	-	45-47	19-26	[96]	
SR metanol (PBMR)	-	PdAg (2,2-10)	1,5	180-240	1-3	50-550 ¹	100	15-90	[212]	
SR metanol (PBMR)	-	PdAg (100)	1,1,2-18	350-450	3-5	-	80-97	30-46	[92]	
SR etanol (PBMR)	Al ₂ O ₃	Pd (5)	6	400	1,5-2	1900-4800	45-60	37-70	[93]	
SR etanol (PBMR)	PSS	PdAg (30)	1,6-3	600-650	4-12	60-150	100	10-90	[213]	

Velocidad espacial: ¹kg·s·mol⁻¹

En la actualidad, el principal punto débil de los reactores de membranas de paladio es la propia membrana, pero todavía existe margen de mejora. Durante los últimos años, el espesor medio de las membranas de Pd se ha reducido y es habitual encontrar publicaciones con espesores menores de 10 μm . Además, existe una gran variedad de estrategias para depositar la capa selectiva o para modificar las propiedades de los soportes que aún pueden estudiarse en mayor profundidad para mejorar las propiedades de las membranas de Pd. Respecto a su implantación en los reactores de membrana, las membranas de Pd han demostrado su capacidad de separar el hidrógeno al mismo tiempo que se incrementa el rendimiento de la reacción respecto a un reactor convencional. Actualmente, los reactores de lecho fijo han demostrado menos problemas durante su operación al no existir problemas de abrasión de la membrana por las partículas del lecho como si ocurre en los de lecho fluidizado.

3. OBJETIVOS

La dependencia actual de los combustibles fósiles como forma de obtener energía constituye un problema debido a las emisiones de gases de efecto invernadero. El hidrógeno empleado como vector energético es una de las alternativas planteadas para sustituir los combustibles fósiles por otras tecnologías sostenibles. El Departamento de Tecnología Química, Energética y Mecánica de la Universidad Rey Juan Carlos ha establecido varias líneas de investigación para estudiar y desarrollar distintas tecnologías para la producción, purificación y almacenamiento de hidrógeno. La presente tesis doctoral se enmarca en una de estas líneas de investigación y tiene como objetivo principal el desarrollo de membranas densas de paladio altamente selectivas al hidrógeno para su aplicación en procesos de purificación independientes o su integración en reactores de membrana.

Para alcanzar este objetivo general se han planteado los siguientes objetivos específicos:

- Objetivo 1: Modificación de soportes tubulares de acero inoxidable 316L porosos de grado 0,1 μm mediante la deposición de una capa interfase que permita reducir el tamaño de poro, reduciendo lo mínimo posible la capacidad de permeación.
- Objetivo 2: Mejora de las propiedades de la capa selectiva de paladio modificando la forma de incorporar los núcleos de paladio durante la etapa de activación del método de deposición no electroquímica ELP-PP.
- Objetivo 3: Caracterización de las membranas de Pd preparadas mediante ensayos de permeación, evaluando la capacidad de permeación, la selectividad y la estabilidad frente a la temperatura, la fuerza impulsora y la composición de la alimentación.
- Objetivo 4: Optimización de las condiciones de operación del reformado con vapor de ácido acético con un catalizador de Ni/SBA-15 variando la relación de agua y ácido acético en el alimento, la velocidad espacial del gas, la presión y la temperatura, estas dos últimas en el mismo intervalo empleado en los ensayos de permeación de las membranas, para maximizar la producción de hidrógeno.

- Objetivo 5: Incorporación de una membrana de Pd en un reactor de membrana para analizar el efecto de la separación de hidrógeno lograda sobre la reacción de reformado con vapor de ácido acético y la estabilidad de la membrana bajo las condiciones de la reacción. Comparación de los resultados obtenidos de la reacción en el reactor convencional de lecho fijo y en el reactor de membrana para las distintas condiciones de operación ensayadas.

En el presente apartado, se explican los procedimientos llevados a cabo para la obtención de los materiales empleados en la preparación y caracterización de las membranas, de los ensayos de permeación con las membranas y en los ensayos de reformado con vapor de ácido acético en el reactor de membrana. En primer lugar, se desarrolla el procedimiento seguido para la fabricación de membranas de paladio, en el que se incluye la preparación de los soportes, preparación y caracterización de los materiales empleados como capa interfase y la deposición de Pd mediante el método ELP-PP. Posteriormente, se describe los procedimientos de los ensayos e instalaciones para medir la capacidad de permeación en distintas condiciones de operación. En tercer lugar, se describen los ensayos realizados en el reactor de membrana, incluyendo la preparación y caracterización de los catalizadores, los ensayos de permeación y las condiciones de operación de las reacciones de reformado llevadas a cabo con y sin membrana. Finalmente, se detalla la caracterización de los soportes y membranas de Pd obteniendo información de las propiedades texturales.

4.1. PREPARACIÓN DE MEMBRANAS

Para todas las membranas preparadas en la presente tesis doctoral, se han empleado soportes de acero inoxidable poroso (*porous stainless steel*, PSS) de grado 0,1 μm que presentan una porosidad en alrededor del 20 %, comercializados por la empresa Mott Metallurgical Corporation. El grado del soporte hace referencia su tamaño de poro y se define como el tamaño mínimo de partícula a partir del cual el 95 % de las partículas no son capaces de atravesar el soporte. Por lo tanto, con los soportes utilizados, las partículas con un tamaño de 0,1 μm o más no son capaces de pasar a través de los poros del soporte.

Todos los soportes poseen una geometría cilíndrica con un diámetro externo de 12,9 mm y un espesor de 1,9 mm. A partir del tubo proporcionado por el fabricante, de 600 mm de longitud, se realizaron cortes para obtener soportes de distinta longitud en función de su uso. En esta tesis se obtuvieron piezas con una longitud de 30 y 50 mm de longitud cortando el tubo original con una sierra de arco y refrentado en un torno Pinacho S-90-180. En la primera etapa del estudio, en la optimización de la incorporación de la interfase y de la capa selectiva de Pd, se emplearon los soportes de 30 mm. Una vez seleccionadas las condiciones óptimas para preparar la membrana, se fabricó una

membrana de 110 mm de longitud para su uso en el reactor de membrana, soldando dos piezas de tubo denso de 30 mm en cada extremo del soporte de 50 mm.

La preparación de las membranas requiere una serie de etapas que se realizan secuencialmente: limpieza de los soportes, creación de la capa interfase de óxidos mixtos, deposición de la interfase intermedia y deposición de la capa de Pd mediante ELP-PP. En la Figura 4.1 se muestra el estado de la membrana en cada etapa de la fabricación para las membranas de 30 mm y un ejemplo de una membrana en la etapa final de 110 mm.

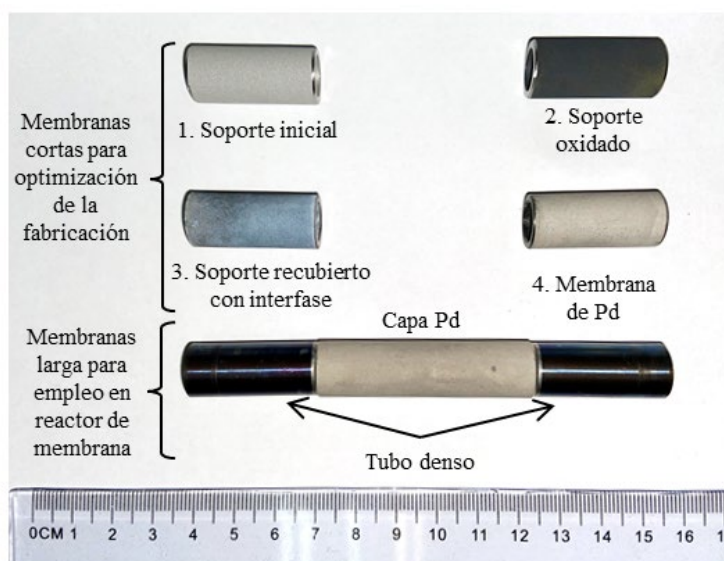


Figura 4.1. Etapas de la fabricación de las membranas de Pd.

En los siguientes apartados, se describirá en detalle cada una de las etapas seguidas para la preparación de las membranas empleadas en la presente tesis doctoral.

4.1.1. LIMPIEZA DE LOS SOPORTES

Durante la fabricación del tubo poroso, su transporte o su manipulación para realizar el corte del tubo, los soportes se pueden contaminar con cualquier sustancia con la que estén en contacto. Para evitar problemas durante la posterior fabricación de las membranas, se lleva a cabo una limpieza de los soportes para retirar cualquier partícula

contaminante, de carácter orgánico o inorgánico [1]. La limpieza de los soportes se realiza sumergiéndolos en tres disoluciones distintas en un baño de ultrasonidos a 60 °C, con una etapa de lavado con agua desionizada entre cada una de ellas, para evitar la contaminación de las disoluciones. La primera disolución es de ácido clorhídrico 0,1 M, manteniéndose sumergido el soporte durante 5 minutos, después se pasa este a una disolución de hidróxido sódico 0,1 M durante 5 minutos y, por último, se sumerge en etanol comercial al 96 % v/v durante 15 minutos. Para finalizar, los soportes se secan introduciéndolos en una estufa a 110 °C durante 8 horas. En la Figura 4.2, se muestra un esquema simplificado del proceso.

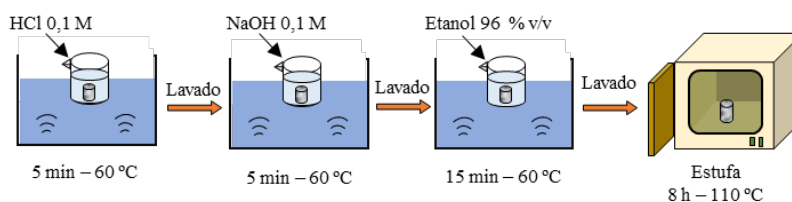


Figura 4.2. Procedimiento de limpieza de los soportes.

4.1.2. OXIDACIÓN DE LOS SOPORTES

Las propiedades texturales del soporte poroso empleado afectan notablemente al espesor de la capa de paladio depositada para fabricar la membrana. Con el objetivo de reducir el tamaño de poro superficial de los soportes de acero poroso (PSS) empleados, se incorporaron dos capas interfase en los soportes. La primera capa interfase consiste en la formación de óxidos mixtos de Fe-Cr a partir de los propios componentes de los soportes mediante un tratamiento térmico en atmósfera de aire.

La temperatura y duración del tratamiento térmico empleado para incorporar la capa interfase de óxidos afecta a la porosidad y rugosidad final de la superficie exterior del soporte. En la tesis doctoral realizada por la Dra. Laura Furones Martínez en el Departamento de Tecnología Química y Energética, Tecnología Química y Ambiental, Tecnología Mecánica y Química Analítica de la Universidad Rey Juan Carlos [2], se optimizaron las condiciones del tratamiento térmico de los soportes. Las condiciones óptimas del método permiten reducir el tamaño de poro para obtener capas de Pd más finas, pero sin reducir en gran medida la permeabilidad de los soportes. Este método consiste en calentar los

soportes a 600 °C durante 12 horas con una rampa de calentamiento de 0,5 °C/min.

4.1.3. DEPOSICIÓN DE LA CAPA INTERFASE

Las membranas preparadas únicamente con interfase de óxidos de Fe-Cr presentan espesores de Pd elevados en comparación con otras membranas reportadas en bibliografía u otras membranas preparadas por nuestro grupo de investigación empleando una segunda capa interfase formada por la deposición de partículas [3,4]. Como se ha mencionado en el apartado 3, uno de los objetivos de la presente tesis doctoral consiste en la búsqueda de materiales que puedan ser empleados como interfase, así como la forma de depositarlos sobre los soportes porosos, para reducir el tamaño de poro exterior del soporte y afectando mínimamente a su capacidad de permeación.

Se han seleccionado dos materiales distintos como capa interfase. El primero es SBA-15, un material de sílice mesoestructurado que posee una porosidad elevada. El segundo material empleado ha sido el dióxido de titanio, disponible con distintos tamaños de partícula, que dan como resultado capas interfase con distintas propiedades. Algunas de las interfases de SBA-15 o TiO₂ fueron activadas mediante un procedimiento que incorpora núcleos de Pd sobre su superficie, y que se explicará en detalle en el apartado 4.1.4.1., antes de su deposición sobre los soportes oxidados.

Todas las interfases han sido incorporadas a los soportes mediante recubrimiento por inmersión asistido con vacío o *vacuum assisted dip-coating*. Se prepara una suspensión acuosa con cierta cantidad del material deseado para la interfase y un 2 % de alcohol polivinílico (PVA). El procedimiento experimental se realiza en la instalación mostrada en la Figura 4.3 y consiste en sumergir el soporte al que se le han sellado los extremos en la suspensión bajo agitación. Se realiza una primera inmersión de 5 minutos, después se saca el soporte y se deja secar dos horas a temperatura ambiente y se vuelve a sumergir durante 5 minutos más. Durante las inmersiones se aplicó vacío desde el interior para forzar el paso de la suspensión a través del tubo poroso, durante un tiempo variable en función del material de la suspensión. Al acabar, se retira el material sobrante de la superficie del soporte frotando la superficie con un guante bajo un chorro de agua destilada.

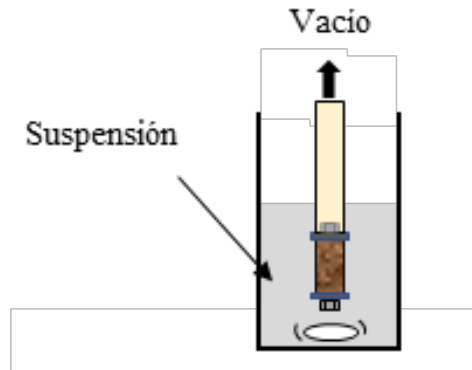


Figura 4.3. Esquema del montaje experimental para la incorporación de las interfaces mediante recubrimiento por inmersión asistido con vacío.

A continuación, se explica en detalle el procedimiento seguido para la incorporación de la capa interfase de SBA-15 o de TiO_2 sobre los soportes oxidados.

4.1.3.1. Capa interfase de SBA-15

Se ha empleado SBA-15 como interfase para estudiar el efecto de rellenar los poros del soporte con un material que posea una porosidad elevada. La SBA-15 empleada en la fabricación de las membranas ha sido sintetizada siguiendo el método descrito por Zhao y cols. [5]. En la Figura 4.4, se muestra un esquema simplificado de las etapas de la síntesis de SBA-15. En primer lugar, se prepara una disolución con agua destilada de un agente surfactante formador de micelas, concretamente se trata de un copolímero tribloque poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), denominado Pluronic P123. Se añade HCl para que la reacción se de en medio ácido y se mantiene una agitación a baja velocidad durante 4 h para evitar la ruptura del copolímero. Posteriormente, se calienta la disolución a $40\text{ }^\circ\text{C}$ y se añade tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de sílice, manteniendo una agitación a velocidad elevada durante 20 h para evitar la condensación del TEOS como estructura amorfa. A continuación, se lleva a cabo un tratamiento hidrotérmico a presión autógena y $110\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h. El sólido obtenido se filtra a vacío, se seca y se calcina a $550\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 h con una rampa de calentamiento de $1,8\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ para eliminar la materia orgánica de los poros del material.

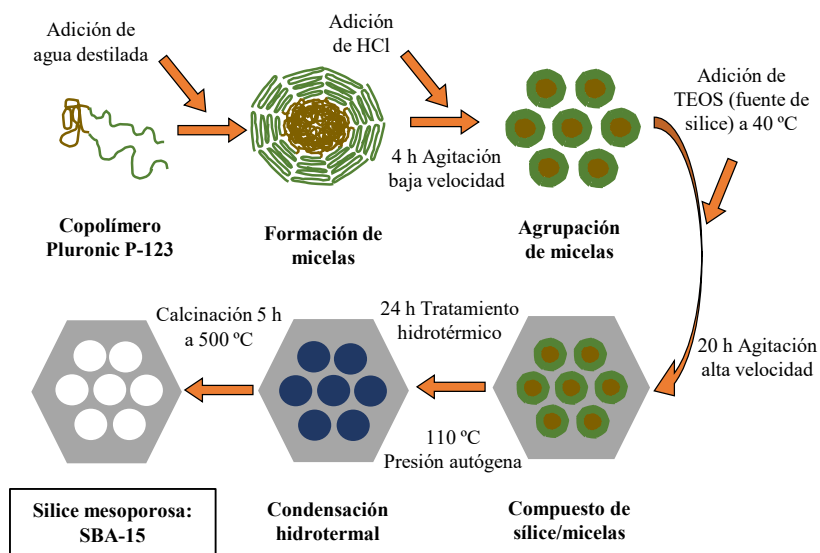


Figura 4 4. Representación de la síntesis de la SBA-15.

Para depositar las interfases de SBA-15 sobre los soportes, se han utilizado suspensiones con concentraciones en masa del 5, 10 y 15 % de SBA-15 y se ha aplicado vacío durante los últimos 4 minutos de la primera inmersión y durante los 5 minutos de la segunda. La Tabla 4.1 recopila la información de las membranas preparadas con interfase de SBA-15. En uno de los casos, las partículas de SBA-15 fueron activadas con Pd previamente a su incorporación al soporte, por un procedimiento que se comentará en el apartado 4.1.4.1.

Tabla 4.1. Membranas preparadas con interfase de SBA-15

Membrana	Activación de partículas	Concentración suspensión p/p (%)
PSS-SBA-01	No activadas	5
PSS-SBA-02	No activadas	10
PSS-SBA-03	No activadas	15
PSS-SBA-04	Activadas	15

4.1.3.2. Capa interfase de TiO₂

Para la incorporación de las interfases de TiO₂, se han utilizado distintos tipos comerciales de TiO₂. Los tres materiales empleados estaban formados por partículas no porosas con distintos tamaños de partícula y distintas formas alotrópicas del dióxido de titanio.

Uno de los materiales empleados se denomina P25, ha sido suministrado por Evonik y consiste en una mezcla de anatasa y rutilo principalmente, con una cantidad de anatasa superior al 70 % y un tamaño de partícula en torno a 20 nm. Otro de los materiales empleados está compuesto por rutilo con un tamaño de partícula entre 0,9 y 1,6 μm suministrado por Alfa Aesar. Por último, se ha empleado anatasa con un tamaño de partícula de 10 μm obtenido a través de GetNanoMaterials.

En el caso de las interfases de TiO_2 , se han preparado suspensiones con un 15 % p/p de TiO_2 , excepto en las membranas PSS-TiO2-04 Y PSS-TiO2-05, y aplicando vacío durante distintos tiempos de la segunda inmersión. Para algunas membranas se aplica vacío durante los 5 minutos de la segunda inmersión, para otras durante los últimos 2,5 minutos y para otras durante el último minuto. En algunos casos, las partículas de TiO_2 fueron activadas con Pd previamente a su incorporación al soporte, por un procedimiento que se comentará en el apartado 4.1.4.1. La Tabla 4.2 indica que tipo de TiO_2 se ha utilizado para cada una de las membranas, el tiempo de vacío aplicado durante la segunda inmersión y si las partículas de interfase fueron o no activadas con núcleos de Pd. Todas las membranas mostradas en la Tabla 4.2 fueron preparadas con soportes de 30 mm de longitud, excepto la membrana PSS-TiO2-10 que tiene una longitud de 110 mm.

Tabla 4.2. Membranas preparadas con interfase de TiO₂.

Membrana	Tipo de partículas	Concentración suspensión (% p/p)	Tiempo vacío en 2 ^a inmersión (min)	Tipo de partículas
PSS-TiO ₂ -01	P25	15	5	No activadas
PSS-TiO ₂ -02	Rutilo (Alfa Aesar)	15	5	No activadas
PSS-TiO ₂ -03	Anatasa (GNM)	15	5	No activadas
PSS-TiO ₂ -04	Anatasa (GNM)	10	5	No activadas
PSS-TiO ₂ -05	Anatasa (GNM)	5	5	No activadas
PSS-TiO ₂ -06	Anatasa (GNM)	15	2,5	No activadas
PSS-TiO ₂ -07	Anatasa (GNM)	15	1	No activadas
PSS-TiO ₂ -08	Anatasa (GNM)	15	1	Activadas
PSS-TiO ₂ -09	Anatasa (GNM)	15	1	Activadas
PSS-TiO ₂ -10	Anatasa (GNM)	15	1	Activadas

4.1.4. DEPOSICIÓN DE CAPA SELECTIVA DE Pd

Para la preparación de las membranas compuestas de paladio, se ha empleado un método basado en la deposición no electroquímica o *Electroless Plating* (ELP) [6,7]. La deposición de la capa selectiva de Pd se lleva a cabo mediante dos etapas: en la primera, se activa el soporte mediante la incorporación de núcleos de Pd y, en la segunda, se incorpora la capa al soporte. Concretamente, para la preparación de las membranas de la presente tesis doctoral, se ha seguido el método denominado *Electroless Pore-Plating*, que se diferencia del método ELP convencional en la forma en la que se incorpora el Pd en la segunda etapa. Además, debido a la utilización de interfases para modificar la superficie del soporte, también se han llevado a cabo cambios en la etapa de activación, empleando distintas formas de generar los núcleos de Pd necesarios para la formación de la capa selectiva. En la Figura 4.5, se muestra el proceso de preparación de las membranas partiendo de los soportes oxidados, tanto empleando partículas de interfase sin activar como partículas previamente activadas con Pd.

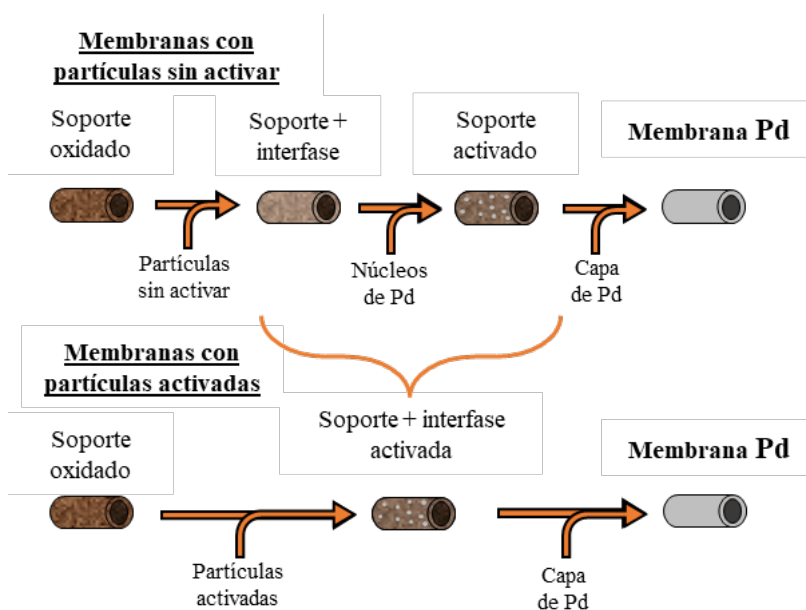


Figura 4.5. Proceso completo de preparación de membranas empleando partículas del material de interfase sin activar y partículas activadas con Pd.

4.1.4.1. Etapa de activación

El proceso de activación de los soportes, antes de proceder a la deposición de la capa selectiva, se ha realizado siguiendo dos estrategias: activando los soportes sobre los que previamente se ha incorporado la interfase y activando previamente las partículas utilizadas como interfase. Existen distintas formas para llevar a cabo la activación superficial de los soportes. Sin embargo, dependiendo de los componentes que se utilicen en las disoluciones, al reducir las sales precursoras de paladio pueden quedar elementos distintos al Pd en el medio a modo de impurezas. Por este motivo, la etapa de activación se ha llevado a cabo siguiendo el método denominado “Método de Reducción Directa”, desarrollado y optimizado en el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental (G.I.Q.A.) de la Universidad Rey Juan Carlos, en el que el único elemento que queda en la superficie es el Pd [8,9].

Para la etapa de activación mediante reducción directa, se preparan dos disoluciones acuosas, cuyas composiciones se detallan en la Tabla 4.3. La disolución acuosa que contiene el Pd se prepara con una concentración de 0,1 g/L de PdCl_2 y de 1 mL/L de HCl. Para la disolución reductora, se añaden 119,6 mL/L de NH_4OH al 32 % y 10 mL/L de N_2H_4 pura.

Tabla 4.3. Composición de las disoluciones empleadas en la etapa de activación.

Componentes	Disolución de Pd	Disolución reductora
PdCl ₂ (g/L)	0,1	-
HCl 35 % (mL/L)	1	-
NH ₄ OH 32 % (mL/L)	-	119,6
N ₂ H ₄ (mL/L)	-	10

Durante la preparación de las membranas, se ha llevado a cabo bien la activación superficial de los soportes de PSS oxidados o bien de las partículas de interfase antes de su incorporación a los soportes, dependiendo del tipo de membrana que se esté preparando. En este segundo caso, se ha empleado el mismo procedimiento que el descrito para los soportes, adaptándolo a partículas en lugar de al soporte cilíndrico.

En la Figura 4.6, se muestra un esquema del procedimiento experimental empleado para la activación de los soportes y de las partículas de interfase. Para la activación de los soportes, se prepara el montaje representado en la Figura 4.6a, en el que los extremos del soporte quedan sellados. La disolución de Pd se añade en el exterior del soporte y la disolución reductora en el interior, de modo que el contacto entre las disoluciones se lleva a cabo a través de los poros del soporte. La activación se lleva a cabo a temperatura ambiente y durante 2 horas, permitiendo la reducción del precursor de paladio a paladio metálico sobre la superficie del soporte. Al finalizar, se aclara el soporte con agua desionizada para retirar por completo las disoluciones y se deja secar a 110 °C durante 8 horas.

En el caso de la activación de las partículas de interfase, las condiciones del proceso son las mismas. Se prepara una suspensión de partículas de interfase en la disolución que contiene el precursor de Pd y se mantiene bajo agitación mientras se añade gota a gota la disolución reductora, tal y como se muestra en la Figura 4.6b. Al transcurrir 2 horas, las partículas se filtran a vacío y se secan a 110 °C durante 8 horas.

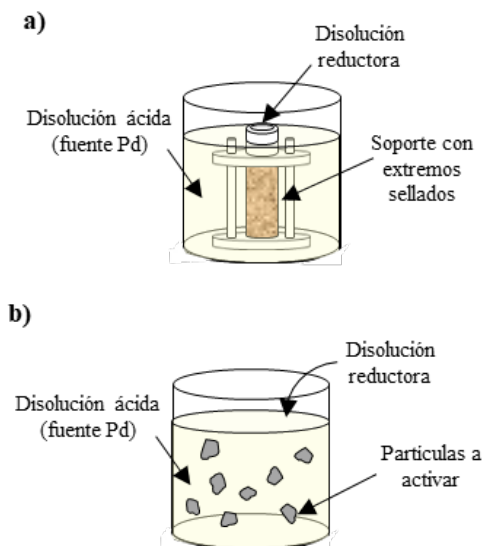
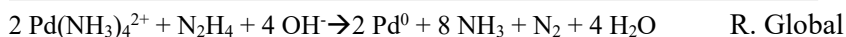
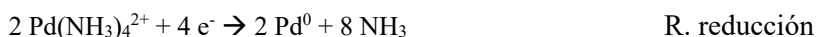


Figura 4.6. Esquema del proceso de activación de (a) los soportes tubulares y (b) de las partículas de interfase en suspensión.

4.1.4.2. Etapa de deposición de la capa de Pd mediante ELP-PP

Una vez acabada la etapa de activación, se lleva a cabo la deposición de la capa de paladio mediante el método *Electroless Pore-Plating* (ELP-PP). Las disoluciones empleadas son las mismas que en el método de deposición no electroquímica convencional (ELP). Para la disolución de Pd, se prepara una disolución acuosa con 5,4 g/L de Pd Cl₂, 390 mL/L de NH₄OH que actúa como agente acomplejante y 70 g/L de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) como estabilizador del complejo. Para la disolución reductora, se emplean disoluciones acuosas con una concentración de 0,2 M de N₂H₄, concentración de hidracina óptima para conseguir capas de Pd con un espesor reducido fue estudiada en un trabajo anterior del G.I.Q.A. [10]. Las reacciones que ocurren al entrar en contacto ambas disoluciones, que son las mismas para el método ELP convencional y el ELP-PP, son las siguientes:



La diferencia entre el método ELP y el ELP-PP se debe a como se ponen en contacto ambas disoluciones. En la Figura 4.7, se representa de forma esquemática cómo ocurre la formación de la capa de Pd mediante

ambos métodos. Para el caso del ELP convencional, ambas disoluciones se añaden en el mismo lado del soporte provocando que la reacción de reducción del Pd se siga dando hasta que el soporte sea retirado de la disolución. Sin embargo, para el caso del ELP-PP, cada disolución se añade en un lado del soporte, lo que provoca que la reacción se deje de dar cuando se ha formado una capa densa de Pd. Además, las disoluciones difunden a través de los poros del soporte, por lo que parte del Pd se deposita en el interior de los poros.

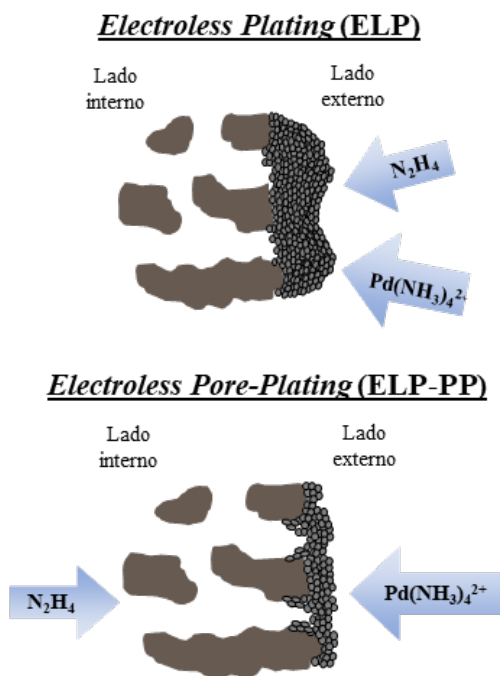


Figura 4.7. Esquema de la deposición de la capa de Pd mediante ELP y ELP-PP en soportes tubulares.

El paladio de todas las membranas de la presente tesis ha sido depositado mediante el método ELP-PP. Algunos de los soportes modificados que aparecen en las Tablas 4.1 y 4.2 fueron seleccionados para la preparación de membranas de Pd. Los soportes se sumergen en la disolución de Pd con el mismo montaje usado para la etapa de activación que se muestra en la Figura 4.6a, de modo que la disolución de Pd está en contacto con el lado externo del soporte. Por el interior del soporte, se añade la disolución de hidracina. La deposición del Pd se lleva a cabo mediante distintos ciclos de distinta duración y siempre a 60 °C. Entre un ciclo y otro, se lava la membrana con agua desionizada, se deja secar a

110 °C durante la noche y se cuantifica la cantidad de Pd incorporada una vez seca por gravimetría. Inicialmente se trabaja con ciclos de 2 horas y, cuando la ganancia de peso es baja (menos de 2 mg), se emplean ciclos de 7 horas para acabar de depositar una capa densa de Pd. Se da por finalizada la deposición del Pd cuando se lleva a cabo un ensayo de fugas en el que se coloca la membrana en una celda similar a la de la Figura 4.6a, se sumerge en agua desionizada, se presuriza el interior de la membrana con helio a 3 barg y no se detecta ninguna fuga de helio a través de la superficie de la membrana.

4.2. ENSAYOS DE PERMEACIÓN

En este apartado se detalla el funcionamiento de la instalación experimental utilizada para estudiar la capacidad de permeación de los soportes y las membranas sintetizadas y se describen las condiciones de operación de cada tipo de ensayo.

Los términos utilizados para denominar las corrientes al utilizar un soporte o una membrana son los mismos. Se denomina la corriente de alimento como el gas o mezcla de gases que se esté haciendo pasar por el reactor. La corriente que no haya atravesado la parte de la membrana se denota como retenido y la que haya permeado a través de la misma se denomina permeado. Además, se puede emplear una corriente denominada gas de arrastre, alimentada por el lado del permeado, que tiene la función de aumentar la fuerza impulsora, al diluir el hidrógeno permeado. En todos los ensayos realizados, se trabaja con presión atmosférica en el lado del permeado por lo que la fuerza impulsora ($P_{H_2, retenido} - P_{H_2, permeado}$) y la diferencia de presión entre el lado del alimento y del permeado para los ensayos con gases puros siempre tienen el mismo valor, mientras que, en el caso de mezclas, depende de la composición.

En los ensayos de permeación, se calcula el flujo de permeado (J_i) para un determinado valor del área de membrana (A) midiendo el caudal de permeado (Q_{perm}) y su composición (C_i), utilizando la ecuación 5:

$$J_i = \frac{Q_i}{A} = \frac{Q_{perm} \cdot C_i}{A} \quad (\text{Ec. 5})$$

Además del flujo de permeado, se calcula la selectividad para determinar la calidad de la membrana. Si se alimenta una mezcla de gases, se puede calcular la selectividad real ($\alpha_{H_2/i}$) mediante la ecuación 6,

analizando la composición de la corriente de permeado con el cromatógrafo.

$$\alpha_{H_2/i} = \frac{y_{H_2}/y_i}{x_{H_2}/x_i} \quad (\text{Ec. 6})$$

donde y es la fracción molar en el permeado y x la fracción molar en el retenido del hidrógeno o de otro gas, según el subíndice correspondiente, y J_{H_2} y J_i ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) son los flujos de permeado de hidrógeno y del otro gas alimentado, respectivamente, medidos bajo las mismas condiciones de operación.

Por otro lado, si los ensayos se realizan con gases puros, se puede utilizar la ecuación 7 para calcular la selectividad ideal ($\alpha_{H_2/i}(\text{ideal})$) a partir del caudal de permeado medido con cada uno de los gases puros, cuando se hace la permeación con H_2 o con el inerte (i):

$$\alpha_{H_2/i}(\text{ideal}) = \frac{J_{H_2}}{J_i} \quad (\text{Ec. 7})$$

4.2.1. INSTALACIÓN DE PERMEACIÓN

El esquema de la instalación experimental empleada para los ensayos de permeación con los soportes y membranas de 30 mm de longitud se muestra en la Figura 4.8. También se han llevado a cabo ensayos de permeación con las membranas de 110 mm de longitud, pero en este caso se han realizado en la instalación para ensayos con reactor de membrana, que opera de manera similar. En el apartado 4.3, se cuenta en detalle la instalación del reactor de membrana.

La instalación de permeación para los tubos de 30 mm de longitud dispone de dos líneas de alimentación para poder alimentar nitrógeno e hidrógeno. Mediante las válvulas V-001 y V-002 se permite el paso de los gases de forma independiente o simultánea. Además, en la línea de nitrógeno, se encuentra la válvula V-003, que permite la posibilidad de alimentar nitrógeno como gas de arrastre. En cada línea de alimentación, se encuentra un controlador de caudal másico de gas por efecto térmico Bronkhorst Hi-tec modelo F-201CV-AGD-11-V, que cuentan con una capacidad de 400 NmL/min ($\pm 1\%$) para la corriente de alimento de nitrógeno e hidrógeno, y un tercer controlador con una capacidad de 200 NmL/min ($\pm 1\%$) para el nitrógeno como gas de arrastre. Cada uno de los

controladores actúa sobre una válvula: VC-001 para el hidrógeno, VC-002 para el nitrógeno como alimento y VC-003 para el nitrógeno como gas de arrastre. Las líneas de alimentación de hidrógeno y nitrógeno se unen antes de entrar al reactor. Durante las etapas de calentamiento y enfriamiento, se alimenta nitrógeno por ambos lados de la membrana para purgar el aire antes de alimentar hidrógeno y para evitar posibles procesos de fragilización por el contacto de la capa de paladio con el hidrógeno a temperaturas menores de 300 °C.

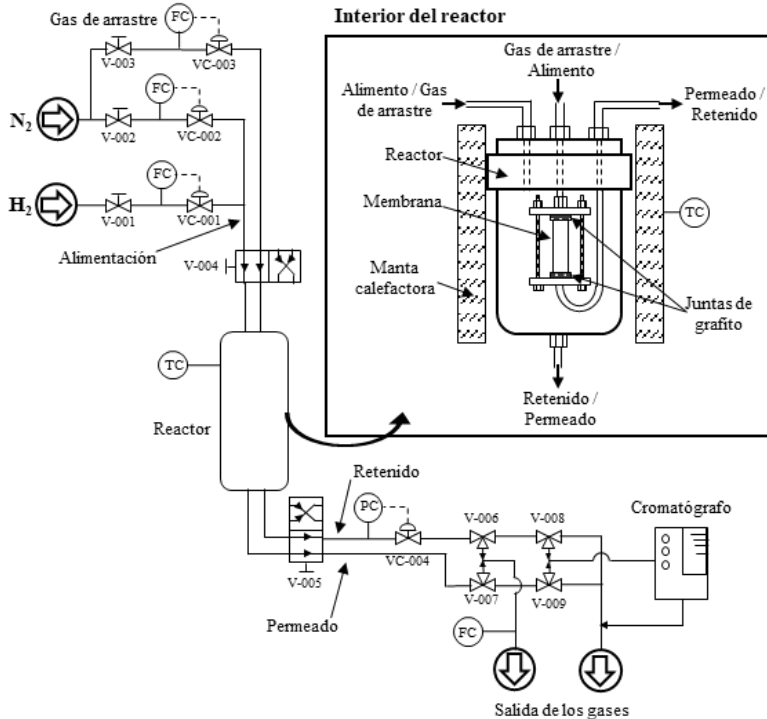


Figura 4.8. Esquema de la instalación experimental para los tubos de 30 mm.

Mediante las válvulas V-004 y V-005, se controla la entrada y salida de las corrientes del reactor, permitiendo trabajar con dos modos de permeación: desde el exterior del tubo al interior o del interior al exterior. En la corriente de retenido, se encuentra un controlador de presión backpressure Bronkhorst modelo 702CV-AGD-11-V, que permite trabajar hasta 10 barg actuando sobre la válvula VC-004. El controlador de presión permite que exista una fuerza impulsora durante los ensayos para que se produzca la permeación regulando la diferencia de presión entre ambos lados del tubo. Al controlar la presión en el

retenido, se determina qué presión hay en el lado del alimento, mientras que el lado del permeado se mantiene a presión atmosférica. Para cuantificar el caudal a la salida del reactor, se emplea un medidor de caudal másico de gas Bronkhorst Hi-tec modelo F-111B-AGD-11-V, mediante las válvulas V-006 y V-007, se controla si se mide el caudal de retenido, de permeado o de ambos. Para medir caudales menores de 10 mL/min o superiores a 200 mL/min, se utiliza un medidor de caudal Horiba SF-2U acoplado a una unidad intercambiable en función del caudal que se quiera medir: se ha empleado una unidad VP-1 para medir caudales de 0,2-10 NmL/min y una unidad VP-3 para caudales de 20-1000 NmL/min. El medidor de caudal se puede colocar a la salida de los gases conectada a las válvulas V-008 y V-009, permitiendo también medir una sola corriente o la suma de ambas. Mediante las válvulas V-008 y V-009, también se puede llevar la corriente de retenido o permeado hacia un MicroGC Varian CP-4900 para determinar la composición de las corrientes mediante análisis cromatográfico. El cromatógrafo está equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y dos columnas analíticas: una columna MS5A que emplea argón como gas portador y permite cuantificar H₂, O₂, N₂, CH₄ y CO, y una columna Porapak Q con helio como gas portador que permite identificar el CO₂ y compuestos más pesados. El límite de detección del cromatógrafo es de 1 ppm.

El montaje de la membrana en el reactor se realiza de forma similar al montaje empleado para la deposición del paladio, pero empleando materiales estables en las condiciones de operación (ver detalle del interior en la Figura 4.8). El soporte o la membrana se coloca entre dos discos con una junta de grafito en cada extremo. Los discos están unidos por tornillos y se aprietan para garantizar el correcto sellado entre los lados del alimento y permeado. En la tapa del reactor, se colocan también juntas de grafito para asegurar la estanqueidad. La temperatura del interior del reactor se mide mediante un termopar tipo K situado cerca de la superficie externa de la membrana. El termopar está conectado a un controlador de temperatura Eurotherm modelo 2216e que envía una señal al tiristor para regular la potencia de la manta calefactora que rodea al reactor.

4.2.2. ENSAYOS DE PERMEACIÓN

Los ensayos de permeación se han utilizado para medir la capacidad de permeación de los soportes, antes y después de la

incorporación de la capa interfase, y de las membranas finales con la capa de Pd. Las corrientes de gases utilizados y las condiciones del ensayo fueron distintos para los soportes y para las membranas de Pd.

Se realizaron ensayos de permeación con los soportes para determinar cuál era su capacidad de permeación en cada etapa del proceso de preparación de las membranas de Pd. Se ha medido la permeación de los soportes sin oxidar, de los soportes oxidados y de soportes con distintos tipos de partículas de interfase. De esta forma, se puede cuantificar cómo afecta cada una de las modificaciones del soporte a la capacidad de permeación respecto al soporte original. Así, se ha podido seleccionar qué interfases son adecuadas para la preparación de membranas y cuáles son las condiciones óptimas para su deposición.

Los ensayos de permeación con los soportes modificados se han llevado a cabo con nitrógeno puro y permeando desde fuera hacia dentro para evitar que se pierda parte de la interfase por el paso del gas. Se ha trabajado, en todos los ensayos, a temperatura ambiente, a presión atmosférica en el lado del permeado y con fuerzas impulsoras de 0,5 y 1 bar.

Los ensayos de permeación llevados a cabo para el estudio de las membranas se llevan a cabo en condiciones de operación distintas a los ensayos realizados con los soportes con el fin de cuantificar no solo la capacidad de permeación, sino también la selectividad, la selectividad ideal y la resistencia térmica de las membranas. En primer lugar, se aumenta la temperatura de la membrana en el sistema de permeación, manteniendo una atmósfera de nitrógeno en ambos lados de la membrana hasta los 400 °C. Una vez alcanzada la temperatura, se comienza con los ensayos de permeación a distintas temperaturas, presiones y cambiando el lado de la membrana por el que se introduce el alimento (de fuera a dentro y de dentro a fuera). En todos los ensayos se mantuvo el lado del permeado a presión atmosférica.

Los primeros ensayos se realizan a 400 °C con **gases puros**. Primero, se llevan a cabo ensayos de permeación con nitrógeno puro, a presiones entre 0,5 y 3 barg, en los que el caudal de permeado medido debería ser nulo para asegurar que el sellado entre la zona de alimento y permeado es correcto. A continuación, se alimenta hidrógeno puro a 1 barg durante unas horas, dependiendo de la membrana, hasta que el caudal de permeado se estabiliza. Una vez estabilizado el

comportamiento de la membrana, se mide el caudal de hidrógeno permeado para fuerzas impulsoras entre 0,5 y 2,5 bar. Se repite el mismo procedimiento para las temperaturas de 350 y 450 °C, permitiendo evaluar el comportamiento de la membrana para distintas temperaturas y distintas diferencias de presión para cada temperatura. Aunque, en la mayoría de los ensayos, se han dado saltos de temperatura de 50 °C y 0,5 bar de presión, para algunas membranas con buena resistencia que permiten ensayos de mayor duración, se han realizado medidas con saltos de temperatura de 25 °C y diferencias de presión de 0,25 bar entre los mismos intervalos ya mencionados.

Al finalizar los ensayos con gases puros, se realizan ensayos con **mezclas de hidrógeno y nitrógeno** con porcentajes de nitrógeno del 10, 20 y 30 %. En los ensayos con mezclas, se fija una temperatura de 400 °C y se varía la diferencia de presión entre 0,5 y 2,5 bar, aunque durante el tratamiento de los resultados, se debe calcular la fuerza impulsora teniendo en cuenta que la presión parcial de hidrógeno en el alimento depende de mezcla alimentada.

El último tipo de ensayo permite estudiar el efecto del **gas de arrastre** sobre el comportamiento de la membrana. Los ensayos con gas de arrastre se han lleva a cabo a 400 °C, alimentando hidrógeno en el lado del retenido y nitrógeno en el lado del permeado, con diferencias de presión de 1, 1,5 y 2 bar y variando el modo de permeación de fuera a dentro y de dentro a fuera de la membrana.

Entre algunos de los ensayos realizados, se repiten las medidas a 400 °C con nitrógeno y, luego, hidrógeno para compararlas con los resultados de los primeros ensayos de permeación. Esto permite evaluar si existe una pérdida de selectividad en la membrana o si ha variado su capacidad de permeación.

Para algunas de las membranas que mantuvieron la selectividad inicial mostrando una buena resistencia, se realizaron **experimentos adicionales**, como ciclos de enfriamiento y calentamiento para evaluar la resistencia térmica, o medidas del caudal de hidrógeno permeado durante tiempos largos manteniendo una temperatura constante de 400 °C y una diferencia de presión de 1 bar, con el fin de evaluar la estabilidad de la membrana.

4.3. ENSAYOS EN REACTOR DE MEMBRANA

En este apartado, se describen los experimentos llevados a cabo en el reactor de membrana. En primer lugar, se muestra el proceso de síntesis del catalizador empleado en las reacciones de reformado con vapor. A continuación, se detalla la instalación experimental utilizada en estos ensayos. Por último, se describen los distintos tipos de experimentos realizados en esta instalación, que incluyen ensayos de permeación, reacciones en lecho fijo con un tubo denso y reacciones en lecho fijo con las membranas de Pd.

Para poder emplear la membrana de Pd en esta instalación, se debieron preparar membranas de 50 mm de longitud con las condiciones seleccionadas como óptimas a partir de los resultados obtenidos de las membranas de 30 mm de longitud. Antes de preparar la membrana siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 4.1, se soldó en cada extremo del soporte PSS de 50 mm de longitud un tramo de tubo denso de 30 mm de longitud. De este modo, se obtuvo una membrana con una longitud total de 110 mm compatible con el reactor de membrana. Los ensayos de permeación para la membrana de 110 mm permitieron comprobar que la capacidad de permeación es similar a la de las membranas de 30 mm preparadas con las mismas condiciones.

4.3.1. SÍNTESIS DEL CATALIZADOR

En todas las reacciones de reformado catalítico realizadas, se ha utilizado un mismo tipo de catalizador sintetizado en el laboratorio. Se trata de un catalizador Ni/SBA-15 aglomerado en forma de pellets de forma cilíndrica con una longitud de 2 a 3 mm y un diámetro de 3 mm. El material silíceo SBA-15 se ha empleado como soporte del catalizador por ofrecer una gran área de contacto. La fase activa de níquel incorporada en este soporte ofrece una buena selectividad hacia hidrógeno y tiene un coste bajo en comparación con los metales nobles.

La preparación del catalizador se lleva a cabo en varias etapas. En primer lugar, se incorpora el Ni sobre la SBA-15, sintetizada según se ha descrito en el apartado 4.1.3.1 mediante el método de impregnación por humedad incipiente, obteniendo un catalizador en polvo con un contenido de Ni del 9,7 %. El catalizador de Ni/SBA-15 en polvo posee actividad catalítica, pero no puede ser utilizado en el reactor de membrana sin que sea arrastrado por las corrientes de gases o genere pérdida de carga muy

elevada, por lo que debe llevarse a un proceso de conformación para obtener partículas de un tamaño que evite dichos problemas.

Para ello, en una segunda etapa, se mezcla el catalizador en polvo con una arcilla para obtener el catalizador en forma de pellets, de modo que no sean arrastrados por las corrientes de gases y disminuya la pérdida de carga que origina en el reactor.

4.3.1.1. Impregnación por humedad incipiente con Ni de SBA-15

La SBA-15 utilizada como soporte del catalizador se sintetiza siguiendo el método de Zhao y cols. [5] ya descrito en el apartado 4.1.3.1. Para desgasificar los poros del material SBA-15 antes de la impregnación, se deja a un vacío de 600 mbar durante 1 hora en un rotavapor antes de añadir una disolución acuosa que contiene 0,588 g/mL de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, cantidad necesaria para conseguir el contenido de Ni deseado en el catalizador. El volumen de disolución del precursor de Ni que hay que añadir para llenar los poros de la SBA-15 se calcula teniendo en cuenta la cantidad de SBA-15 y su volumen de poros. Una vez añadida la disolución, se deja la mezcla en el rotavapor aplicando un vacío de 500 mbar durante 4 horas, después se retira y se deja secar en una estufa a 110 °C durante la noche. Por último, el material obtenido se calcina a 600 °C durante 5 horas con una rampa de 1,8 °C/min. La temperatura de calcinación se decide mediante un análisis termogravimétrico realizado previamente para determinar a qué temperatura se descomponen los agentes precursores y director de la estructura.

Mediante este proceso, se obtiene un catalizador de Ni/SBA-15 en forma de polvo que no puede ser empleado directamente en el reactor de membrana utilizado en la presente tesis doctoral. Por ello, se sintetizan partículas aglomeradas a partir del catalizador en polvo para evitar los problemas que podrían surgir en el reactor de membrana.

4.3.1.2. Preparación de catalizador en forma de pellets

El proceso de obtención del catalizador aglomerado también se ha llevado a cabo en el laboratorio. En primer lugar, se prepara una mezcla que contiene un 70 % de Ni/SBA-15 y un 30 % de bentonita en peso. A continuación, se añade un 10 % en peso de metilcelulosa, respecto a la mezcla anterior, junto con unas gotas de agua, se mezcla hasta que el material presenta un aspecto homogéneo y se deja reposar durante un día. El material obtenido se extruye y corta para obtener cilindros de

aproximadamente 3 mm de diámetro y 2-3 mm de longitud. Por último, las partículas cilíndricas de catalizador aglomerado obtenidas se calcinan en dos etapas: en la primera, se llega a 110 °C con una rampa de 0,1 °C/min, manteniendo la temperatura durante 3 horas, y en la segunda, se aumenta la temperatura hasta 650 °C con una rampa de 0,5 °C/min y se mantiene la temperatura durante 2 horas.

Para que el catalizador aglomerado obtenido posea actividad catalítica, es necesario reducir el Ni en atmósfera de hidrógeno a 450 °C durante 15 horas.

4.3.2. INSTALACIÓN DE PERMEACIÓN / REACCIÓN.

El esquema de la instalación empleada para realizar los ensayos de permeación y las reacciones de reformado con membranas de 110 mm de longitud se muestra en la Figura 4.9. El montaje de las membranas en el reactor es similar al explicado en el apartado 4.2.1, colocando juntas de grafito en los extremos de la membrana y comprimiendo desde ambos extremos para garantizar el sellado. A continuación, se describen los distintos elementos de la instalación experimental.

En la instalación, se dispone de cuatro líneas de alimento de gases pudiendo trabajar de forma individual o simultáneamente con hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y nitrógeno. Todas las líneas disponen de un controlador de caudal Bronkhorst F-211C-FDC-20-E con capacidades de 1000 NmL/min (± 1 %) para la alimentación de nitrógeno, 200 NmL/min (± 1 %) para nitrógeno como gas de arrastre y 250 NmL/min (± 1 %) para la alimentación del resto de gases.

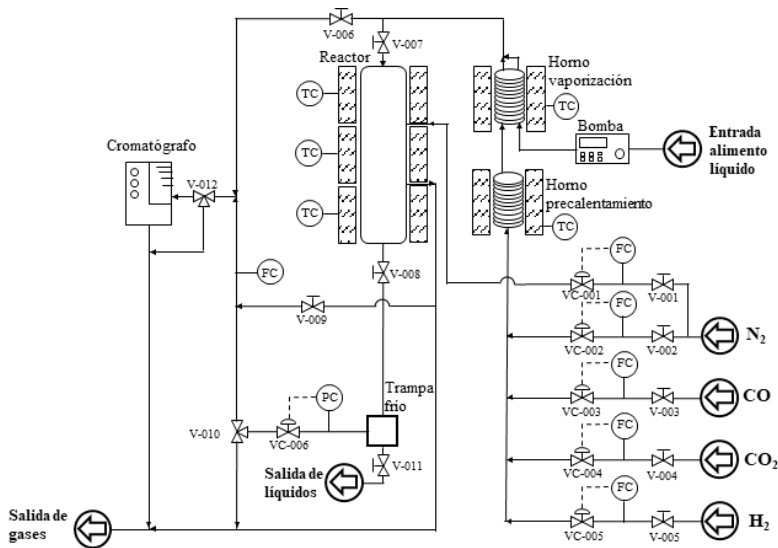


Figura 4.9. Esquema de la instalación experimental para tubos de 110 mm.

La corriente gaseosa de alimentación pasa por un horno de precalentamiento y, posteriormente, para las reacciones de reformado, se mezcla con una corriente líquida de alimento. El alimento líquido se impulsa gracias a una bomba de desplazamiento positivo Gilson 307 HPLC de alta presión. La corriente gaseosa para los ensayos de permeación o la mezcla de las corrientes líquida y gaseosa para las reacciones de reformado se hacen pasar por un horno de vaporización antes de alimentarse al reactor. Las conducciones que van desde el segundo horno hasta el reactor se encuentran aisladas térmicamente para evitar que parte del alimento pueda condensar.

El reactor se encuentra en el interior de un horno eléctrico que está dividido en tres secciones cuya temperatura se puede regular de forma independiente. El control de temperatura en los hornos del reactor y en los hornos por los que pasa el alimento se lleva a cabo mediante controladores-reguladores Eutotherm modelo 2216e. A la salida del reactor, se encuentra una trampa de frío, que permite separar la corriente gaseosa de la salida del reactor de los condensables. De esta forma, se pueden analizar los productos de la reacción gaseosos y líquidos por separado. La presión en el lado del retenido se regula mediante un controlador de presión situado a la salida de la trampa de frío.

Las corrientes de retenido, permeado o la suma de ambas se pueden enviar a un medidor de caudal Horiba SF-2U, igual al empleado en el

reactor descrito en el apartado 4.2.1, regulando el paso mediante las válvulas V-009 y V-010. La misma corriente que pase por el medidor de caudal se puede enviar mediante la válvula V-012 a un MicroGC Varian CP-4900 para analizar la corriente mediante cromatografía. En los ensayos de permeación, se puede analizar la composición de la corriente de alimento desviando el caudal del alimento hacia el cromatógrafo mediante la válvula V-006.

Debido a la forma del reactor, solo se puede hacer pasar la corriente de alimento por el interior de la membrana, por lo que, en este reactor, siempre se ha trabajado permeando desde dentro hacia fuera. También se puede sustituir la membrana por un tubo denso para realizar reacciones en lecho fijo y poder comparar los resultados con un reactor de membrana.

4.3.3. EXPERIMENTOS DE PERMEACIÓN / REACCIÓN

En el presente apartado se describen los distintos ensayos realizados en el reactor para membranas de 110 mm de longitud. Sin embargo, para calcular el flujo de permeado de la membrana se debe tener en cuenta que las membranas de esa longitud solo contienen paladio en 50 mm del tubo, los extremos están formados por acero denso, que no es permeable.

4.3.3.1. Ensayos de permeación de gases

Los ensayos de permeación de las membranas de 110 mm de longitud se han llevado a cabo permeando desde el interior hacia el exterior de la membrana, manteniendo siempre en el lado de permeado presión atmosférica. Para verificar que el montaje se ha realizado correctamente, se alimenta nitrógeno por el lado del alimento y se mide el caudal de permeado. Si no se detecta permeado puede considerarse que el sellado es el adecuado y se inicia el ensayo de permeación. El calentamiento del reactor para alcanzar la temperatura deseada y el enfriamiento posterior a los ensayos de permeación se lleva a cabo en atmósfera de nitrógeno. Las condiciones de los ensayos de permeación son iguales a las condiciones empleadas para caracterizar las membranas de 30 mm, se ha trabajado con temperaturas entre 350 y 450 °C y presiones en el retenido entre 0,5 y 2,5 barg. Al trabajar con presión atmosférica en el lado del permeado, la presión en el retenido se corresponde con la diferencia de presión entre ambos lados de la membrana.

Al igual que con las membranas de 30 mm, se puede calcular el flujo de hidrógeno permeado a partir de las medidas de caudal permeado y las selectividades reales e ideales a partir de los distintos ensayos.

4.3.3.2. Reacciones de reformado en lecho fijo

Para llevar a cabo las reacciones de reformado de ácido acético en lecho fijo, se monta un tubo denso de 110 mm en el reactor, sin utilizar en estos experimentos el lado del permeado. En el interior del tubo, se coloca un lecho de partículas de catalizador aglomerado de 55 mm de altura, que corresponde con 1,07 g de pellets, y cuya posición en el tubo se mantiene soportándolo con lana de vidrio en ambos extremos del lecho.

La corriente de alimento de las reacciones de reformado consiste en una mezcla de agua y ácido acético con relaciones molares de 4:1, 6:1 y 8:1. La relación estequiométrica de agua y ácido acético para la reacción de reformado con vapor es de 2, pero se utiliza exceso de agua para favorecer la conversión del ácido acético. La corriente de alimento es transportada a través del reactor gracias a una corriente inerte de nitrógeno. Se han llevado a cabo reacciones a distintos valores de temperatura (400, 425 y 450 °C), presión (0, 1 y 2 barg) y velocidad espacial (2500, 3500 y 4500 h⁻¹). Para determinar el efecto del catalizador, se han llevado a cabo blancos de reacción para todas las condiciones de operación.

La composición de las corrientes de entrada y salida del reactor se analizan mediante cromatografía de gases. La corriente a la salida del reactor se separa en una corriente condensable, formada por agua y ácido acético, y una corriente gaseosa, que contiene N₂, H₂, CH₄, CO y CO₂. La gaseosa a la salida del reactor se analiza en línea mediante un MicroGC Varian CP-4900 equipado con un detector TCD y dos columnas: MS5A y PPQ. Las corrientes líquidas de la entrada y salida del reactor se analizan mediante un cromatógrafo de gases Varian CP-3800 que cuenta con un detector de ionización de llama (FID) y una columna de Agilent J&W CP-Wax 52 CB (polaridad alta) para detectar compuestos orgánicos oxigenados.

A partir de las medidas y cálculos que permiten obtener concentraciones y caudales de cada corriente, se puede obtener la conversión de ácido acético (X_{AA}) mediante la ecuación 8 y el rendimiento a hidrógeno (Y_{H_2}) mediante la ecuación 9:

$$X_{AA} = \frac{F_{AA,entrada} - F_{AA,salida}}{F_{AA,entrada}} \quad (\text{Ec. 8})$$

$$Y_{H_2} = \frac{F_{H_2,estacionario}}{4 \cdot F_{AA,entrada}} \quad (\text{Ec. 9})$$

donde F_{AA} es el caudal molar de ácido acético y $F_{H_2,estacionario}$ es el caudal molar de hidrógeno producido al alcanzar el estado estacionario.

4.3.3.3. Reacciones de reformado en reactor de membrana

El montaje de la membrana y el catalizador se realiza de la misma manera que el realizado en las reacciones en lecho fijo: el catalizador se sitúa en la zona porosa del tubo que conforma la membrana para que se pueda eliminar el hidrógeno durante la reacción afectando al equilibrio. Las presiones y velocidades espaciales son las mismas que las empleadas en las reacciones de lecho fijo para poder determinar el efecto de la membrana sobre la reacción, pero solo se ha trabajado a una temperatura de 400 °C. La reacción se da en el interior del tubo, por lo que la configuración de permeación en el reactor de membrana es de dentro a fuera. Al igual que en el reactor de lecho fijo, la corriente de salida, en este caso la de retenido, se separa en una corriente condensable y una corriente gaseosa. Por el lado del permeado se mide el caudal de la corriente formada por el hidrógeno permeado y el nitrógeno usado como gas de arrastre. Existen otros gases de arrastre que se separan fácilmente del H_2 , como el vapor de agua, pero se utilizó N_2 porque es más fácil diseñar y operar una instalación experimental para la investigación del proceso de reformado en lecho fijo usando un reactor de membrana.

Los resultados obtenidos a partir del reactor de membrana permiten determinar el efecto de la presencia de la membrana en la reacción de reformado del ácido acético y estudiar el comportamiento de la membrana para la permeación de hidrógeno con mezclas más complejas que las empleadas en los ensayos de permeación, en condiciones más próximas a las reales. Los valores de la conversión de ácido acético y del rendimiento a hidrógeno se calcularon usando las ecuaciones descritas en el apartado 4.3.3.2. Además, se calculó el porcentaje de hidrógeno recuperado respecto al total producido a partir de la ecuación 10:

$$H_2 \text{ Recuperado} = \frac{F_{H_2,permeado}}{F_{H_2,retenido} + F_{H_2,permeado}} \quad (\text{Ec. 10})$$

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este apartado, se describen las distintas técnicas de caracterización empleadas en la presente tesis doctoral, incluyendo el objetivo de cada técnica, el tipo de muestras analizadas con cada una y el equipo utilizado para cada tipo de análisis.

4.4.1. FISISORCIÓN DE GASES

La fisisorción de gases es una técnica de análisis usada para conocer las propiedades texturales de un material, como la superficie específica, el volumen de poros y la distribución de tamaños de poro. Por tanto, esta técnica se ha utilizado para analizar las propiedades texturales de la SBA-15 sintetizada en el laboratorio.

Esta técnica está basada en la interacción que ocurre entre un gas (adsorbible) y el sólido que se quiere caracterizar (adsorbente). Cuando se pone en contacto un gas con la superficie de un sólido, parte del gas se queda adsorbido en la superficie del sólido por la interacción que tiene lugar por las fuerzas de Van der Waals y electrostáticas.

La técnica empleada para el análisis ha sido la porosimetría manométrica, en la que se mide la presión en el equilibrio para el sistema adsorbente-adsorbato a una determinada temperatura. Como resultado del análisis, se obtiene una isoterma de adsorción-desorción que relaciona el volumen de gas retenido por la superficie del sólido en función de las condiciones de presión. La interpretación de las isotermas permite obtener los valores de las distintas propiedades texturales. Para obtener la superficie específica se ha empleado el modelo matemático B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller). El volumen total de poros se obtiene mediante una medida directa en la isoterma a un valor de presión relativa cercano a 1. Para la distribución de tamaño de poro se ha aplicado el modelo matemático BJH (Barret-Joyner-Halenda). Los modelos BET y BJH se han elegido porque son los normalmente utilizados para este tipo de materiales mesoporosos.

El análisis de fisisorción de gases se ha llevado a cabo en un equipo TriStar 3000 de Micromeritics. Se ha empleado nitrógeno como adsorbato operando a una temperatura de 77 K. Antes del análisis, se prepara la muestra mediante un desgasificador tipo SmartPrep calentando la muestra hasta 250 °C bajo una corriente de nitrógeno.

4.4.2. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

La reducción a temperatura programada (TPR) es un ensayo que proporciona información acerca de la reducibilidad de los óxidos metálicos dispersados en un soporte en función de la temperatura. Por tanto, estos análisis se han empleado para determinar a qué temperatura se reduce, en atmósfera de hidrógeno, la fase activa del catalizador de Ni/SBA-15 empleado en las reacciones de reformado con vapor.

Cuando se somete un material a una atmósfera reductora a distintas temperaturas se puede producir una interacción entre el gas reductor y el material. Cuantificando cuanto gas se ha consumido se puede obtener información sobre el número y tipo de especies presentes en el material, la temperatura de reducción de estas y la obtención de cinéticas de reducción.

El análisis de TPR se ha realizado en un Autochem 2910 de Micromeritics equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Para los análisis realizados, primero se ha eliminado la humedad de la muestra con un pretratamiento en atmósfera de Ar a 110 °C durante 30 minutos calentando con una rampa de calentamiento de 15 °C/min. Después, se ha llegado a temperaturas de 980 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min mientras se alimenta una corriente formada por un 90 % de Ar y un 10 % de H₂ con un caudal de 35 mL min⁻¹.

4.4.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) permite determinar las variaciones de peso que experimenta un sólido provocadas por un tratamiento térmico en una termobalanza. Este tipo de análisis se ha utilizado para comprobar la estabilidad térmica de la SBA-15 comprobando que se ha sintetizado correctamente.

Los sólidos pueden contener compuestos que se descompongan en una atmósfera inerte o que reaccionen con una atmósfera oxidante, pero estas reacciones de descomposición u oxidación solo tienen lugar a partir de ciertas temperaturas en función de la composición del sólido.

El análisis termogravimétrico consiste en someter a una muestra sólida, de peso conocido, a una rampa de calentamiento bajo una atmósfera controlada, que puede ser oxidante o inerte, mientras se registra la evolución del peso en función de la temperatura o el tiempo. Conociendo la atmósfera bajo la que se ha dado el experimento y la

temperatura a la que ha ocurrido la variación de peso se puede extraer información sobre la composición de la muestra analizada.

La termobalanza empleada para los análisis ha sido el modelo 1 Star System de Mettler Toledo. Se han realizado análisis en atmósfera de aire alimentando un caudal de aire de 100 mL min^{-1} llegando a temperaturas de hasta $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$.

4.4.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica que permite detectar la presencia de una estructura cristalina en un sólido diferenciando entre las distintas formas alotrópicas o isomórficas que pueden estar presentes en el material. Esta técnica se ha utilizado para analizar la estructura de las partículas de SBA-15, la fase cristalina de los distintos materiales del dióxido de titanio utilizados y para estudiar la interacción química entre la capa selectiva de Pd y la capa interfase de TiO_2 . El análisis se basa en las interferencias constructivas en los haces de radiación difractados que se dan cuando se hace incidir un haz de rayos X de una cierta longitud de onda de magnitud similar a la distancia interatómica del sólido analizado. El fenómeno de la difracción está basado en la Ley de Bragg, cuya ecuación relaciona la distancia entre planos de los materiales policristalinos con el ángulo de desviación:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen } \theta \quad (\text{Ec. 11})$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda del haz de rayos X, d es la distancia entre planos cristalinos y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de difracción.

La señal de difracción emitida por un sólido cristalino para un determinado ángulo de incidencia del haz permite determinar su estructura y la intensidad de las líneas de difracción depende de la concentración de la fase cristalina. El análisis se realiza variando el ángulo de desviación y mientras se registra la señal de difracción emitida por el sólido obteniendo un difractograma. Si se cumple que $\text{sen } \theta = n\lambda/2d$, el cristal refleja los rayos al producir interferencias constructivas, cuya intensidad depende de la concentración del cristal en el sólido. La posición de los picos obtenidos en el difractograma se compara con una base de datos contrastada para identificar las especies presentes en el sólido.

Para realizar los análisis se ha utilizado un difractor modelo Philips PW3040/00 X'Pert PRO MPD/MRD, utilizando la radiación monocromática K_{α} del Cu ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) junto con un monocromador secundario de grafito. Para los análisis entre los ángulos 2θ de $0,5$ a 5° se ha usado un tamaño de paso de $0,020^{\circ}$ y un tiempo de conteo de 2 s y en los análisis en el intervalo de 15 a 80° se ha usado un tamaño de paso de $0,010^{\circ}$ con un tiempo de conteo de 1 s .

4.4.5. GRAVIMETRÍA

La gravimetría es un método analítico cuantitativo que permite determinar la ganancia o pérdida de masa que se produce en un material al someterlo a un proceso por diferencia de pesada.

Este método se ha aplicado para determinar la cantidad de material, interfase o paladio, depositado en el soporte durante la preparación de las membranas. En el caso del paladio, la ganancia de masa se puede utilizar para estimar el espesor medio de la capa de Pd que se ha depositado. Para la estimación del espesor se supone que el paladio se deposita de forma homogénea sobre la cara externa del soporte. El espesor estimado se calcula empleando la ecuación 12:

$$e = \frac{\Delta m}{\pi \cdot \rho_{Pd} \cdot D_{ext} \cdot L} \cdot 10^6 \quad (\text{Ec. 12})$$

donde e es el espesor estimado de la capa (μm), Δm es la ganancia de masa (g), ρ_{Pd} es la densidad del paladio que tiene un valor de $12,02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, D_{ext} es el diámetro externo del soporte tubular ($12,9 \text{ mm}$) y L es la longitud del soporte poroso (30 o 50 mm , según el tipo de membrana).

El equipo utilizado ha sido una balanza electrónica modelo Kern & Sohn ABS-4 con una capacidad de peso máximo y una precisión de la medida de $220 \pm 0,0001 \text{ g}$.

4.4.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (*scanning electron microscopy*, SEM) permite la obtención de imágenes microscópicas de un material. Para la obtención de las imágenes se emite un haz de electrones sobre la muestra obteniendo, debido a la interacción que se produce entre el haz y la muestra, una emisión de electrones secundarios y otra de electrones retrodispersados. Mediante detectores de estas emisiones se puede obtener información morfológica, topográfica y composicional de la muestra analizada. Los electrones secundarios

permiten observar la textura y morfología de la muestra, mientras que los electrones retrodispersados proporcionan información de las variaciones de composición de la muestra en función de los distintos pesos moleculares de los átomos que la forman. Al microscopio electrónico de barrido se le puede acoplar un detector de rayos X (*energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDS) que detecta la emisión de rayos X de la muestra cuando esta es sometida al haz de electrones. El detector de rayos X permite realizar microanálisis puntuales, zonales y mapeados para cuantificar la presencia de distintos elementos en la muestra.

El equipo utilizado para los análisis ha sido un microscopio electrónico de barrido ambiental XL 30 ESEM Philips que cuenta con un sistema de control del EDS y herramientas para mapeados de rayos X. Se ha observado mediante SEM los soportes tubulares en cada etapa de la preparación de las membranas y la superficie exterior de las membranas de Pd antes y después de los ensayos de permeación. También se ha observado los cortes transversales de las membranas sintetizadas y en algunas de ellas se ha analizado la composición de las distintas capas mediante EDS.

Las imágenes obtenidas mediante SEM se pueden procesar mediante el software Digital MicrographTM. Este programa analiza y procesa las imágenes como datos y permite calcular, entre otras cosas, la porosidad de los soportes antes y después de la modificación con las interfases. Para ello, se identifican y cuantifican en el programa los poros, las partículas de interfase y el soporte PSS en función de la tonalidad que posean dentro de la escala de grises. De esta forma, las zonas más oscuras, donde apenas se detectan electrones retrodispersados, se corresponden con los poros, los granos del soporte PSS se corresponden con las zonas más claras y las partículas de interfase se distinguen del soporte PSS y de los poros por tener una tonalidad intermedia entre ambas.

4.4.7. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (*transmisión electron microscopy*, TEM) permite obtener imágenes de un material a miles de aumentos con una definición que no se puede alcanzar mediante ninguna otra técnica. La técnica se basa en la emisión de un haz de electrones con alta energía cinética sobre el material de forma que pueden atravesar la muestra (de espesor reducido) y, en función del espesor del material y de

los átomos que lo formen, los electrones son dispersados selectivamente. Todos los electrones son conducidos y modulados mediante unas lentes magnéticas lo que permite obtener la imagen del material. Debido a la necesidad de que el espesor sea muy bajo, del orden de nanómetros, la preparación de las muestras para esta técnica tiene gran relevancia en el resultado.

Esta técnica se ha utilizado para determinar la distribución del Pd incorporado sobre la SBA-15 empleada para la preparación de una de las interfases. El equipo utilizado para estos análisis ha sido un microscopio electrónico de transmisión JEM 3000F.

4.4.8. DIFRACCIÓN LÁSER DE SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN

La difracción de luz láser provocada por la presencia de sólidos en suspensión permite determinar el tamaño y distribución de las partículas. Esta técnica se basa en la teoría de Mie para predecir la forma en que la luz es difundida por partículas esféricas, atraviesa las partículas o es absorbida por ellas. El análisis consiste en proyectar un haz de luz sobre la suspensión que contiene las partículas. La luz interacciona con las partículas y se dispersa de forma distinta con una pauta característica en función de cada tamaño de partícula. Alrededor de la muestra se encuentran múltiples detectores, que barren una gran cantidad de ángulos de dispersión alrededor de la muestra. Cuantificando que porcentaje de luz incide en cada detector y mediante modelos, que suponen partículas esféricas, se calcula el tamaño de partícula y la distribución de tamaños.

Esta técnica ha sido utilizada para medir el tamaño de las partículas de SBA-15 y de dióxido de titanio. Para analizar las muestras se ha utilizado un Particle Size Analyzer NanoPlus-3.

4.4.9. ESPECTROCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA DE PLASMA ACOPLADO POR INDUCCIÓN (ICP-AES)

La espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (*inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*, ICP-AES) permite la detección y cuantificación de elementos químicos de una muestra, a excepción del H, He, C, N O, F, Cl, S, I, Br y gases nobles. Este tipo de espectroscopía de emisión se basa transformar la muestra líquida en un fino aerosol y dirigirla hacia un plasma para ionizarla. Los iones, excitados gracias al plasma, emiten radiación electromagnética en una longitud de onda característica de cada elemento,

que es analizada para cuantificar la presencia de cada elemento en la muestra.

Esta técnica se ha utilizado para determinar la cantidad de Pd incorporado tras la activación de las partículas de interfase y la cantidad de Ni presente en el catalizador, tanto del catalizador en polvo como del catalizador aglomerado. Para analizar la muestra mediante esta técnica, es necesario disolverla. Para ello, se realiza la digestión mediante una combinación de ácido nítrico y ácido clorhídrico. El equipo utilizado para los análisis de ICP-AES ha sido un modelo Varian VISTA-PRO AX CCD con un espectrofotómetro ICP-AES simultáneo.

4.5. MATERIALES Y REACTIVOS

Para la realización de la presente tesis doctoral se han empleado los siguientes materiales y reactivos:

- Soportes tubulares comerciales de acero inoxidable poroso de grado 0,1 μm suministrados por Mott Metallurgical Corporation.
- Agua desionizada Mili-Q (H_2O), conductividad $18,2 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-1}$.
- Ácido clorhídrico (HCl), solución 0,1 mol/L, SCHARLAU.
- Hidróxido sódico (NaOH), grado síntesis, SCHARLAU.
- Etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), pureza del 96 % v/v, SCHARLAU.
- Cloruro de paladio anhidro (PdCl_2), pureza del 99 %, SIGMA-ALDRICH.
- Hidróxido amónico (NH_4OH) en agua, pureza del 32 % p/p, SCHARLAU.
- Ácido etilendiaminotetracético ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$), grado síntesis, SCHARLAU.
- Hidracina hidrato ($\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$), 100 %, SCHARLAU.
- Pluronic P-123, M~5800, SIGMA-ALDRICH.
- Ácido clorhídrico (HCl), riqueza del 35 % p/p, SCHARLAU.
- Silicato de tetraetilo, TEOS, pureza del 98 %, SIGMA-ALDRICH.
- Alcohol polivinílico, M~9000-1000, 80 % hidrolizado, SIGMA-ALDRICH.
- P25 (TiO_2) suministrado por EVONIK.
- Dióxido de titanio (TiO_2), rutilo, pureza del 99,8 %, 0,9-1,6 μm , ALFA-AESAR.
- Dióxido de titanio (TiO_2), anatasa, pureza del 99 %, 10 μm , GETNANOMATERIALS.

- Ácido acético glacial ($C_2H_4O_2$), grado síntesis, SCHARLAU.
- 1,4-Butanodiol ($C_4H_{10}O_2$), pureza ≥ 99 %, SIGMA-ALDRICH.
- Helio, (He), pureza $\geq 99,999$ %, LINDE.
- Argón (Ar), pureza $\geq 99,999$ %, LINDE.
- Nitrógeno (N_2), pureza $\geq 99,999$ %, LINDE.
- Hidrógeno (H_2), pureza $\geq 99,999$ %, LINDE.
- Monóxido de carbono (CO), pureza $\geq 99,999$ %, AIR LIQUID.
- Dióxido de carbono (CO_2), pureza $\geq 99,999$ %, AIR LIQUID.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo, se presentan y discuten los resultados obtenidos durante la investigación realizada. Se ha estructurado en tres apartados. En los dos primeros apartados, se trata la preparación de membranas densas de Pd sobre soportes de acero inoxidable poroso con interfases, optimizando el método de deposición de las mismas. Se emplearon dos interfases distintas: una de SBA-15 (apartado 5.1.) y otra de TiO₂ (apartado 5.2.). Tanto los soportes modificados con la interfase como las membranas de Pd preparadas se caracterizaron analizando sus propiedades superficiales y su capacidad de permeación. En el tercer apartado (apartado 5.3.), se estudia la aplicación de una membrana seleccionada de los dos apartados previos en un reactor de membrana para la obtención de hidrógeno ultrapuro a partir de la reacción de reformado con vapor de ácido acético, como compuesto modelo de la fracción acuosa de bio-oil, empleando un catalizador de Ni/SBA-15. Primero, se estudiaron las condiciones de operación en lecho fijo sin membrana. Posteriormente, se instaló una membrana de Pd en el reactor para estudiar el efecto que tiene esta sobre el comportamiento de la reacción, así como la estabilidad de la membrana bajo las condiciones de la reacción.

5.1. MEMBRANAS CON INTERFASE DE SBA-15

En el presente apartado, se presentan los resultados obtenidos durante los distintos ensayos y análisis realizados con las membranas que contienen interfase de SBA-15. En primer lugar, como el material silíceo SBA-15 empleado ha sido sintetizado en el laboratorio, se ha caracterizado dicho material antes de usarlo como interfase, para comprobar que se ha sintetizado correctamente y conocer sus propiedades más relevantes. Los soportes de PSS se han caracterizado antes y después de la incorporación de SBA-15 para comparar el efecto que tiene sobre el soporte las distintas condiciones en las que se ha depositado la interfase. Por último, tras la incorporación de la capa de Pd, se analizaron las propiedades superficiales de dicha capa de Pd y se llevaron a cabo distintos ensayos de permeación para estudiar el comportamiento de las membranas obtenidas.

5.1.1. CARACTERIZACIÓN DE SBA-15

Se han preparado membranas con una interfase cerámica formada por un material mesoestructurado, SBA-15, que ha sido caracterizado antes y después de ser dopado con núcleos de paladio. Con el dopaje del material para la interfase, antes de su deposición sobre el soporte PSS, se pretende conseguir la deposición del Pd en los poros del soporte dando lugar a capas de Pd más finas. La interfase de SBA-15 ha sido sintetizada en el laboratorio y se ha caracterizado mediante distintas técnicas para verificar que la síntesis se ha llevado a cabo correctamente, comparando las propiedades del material sintetizado con las reportadas en bibliografía por otros autores. Posteriormente, se caracterizó la interfase dopada, Pd-SBA-15, para estudiar si el proceso de dopaje afecta a su estructura y analizar la disposición final de los núcleos de paladio.

En primer lugar, se midió el tamaño de partícula del material en polvo antes y después del proceso de dopaje, analizando una suspensión de cada material en un Particle Size Analyzer NanoPlus-3. En ambos materiales, el tamaño de partícula medio se mantiene en el intervalo de 575-600 nm. Por lo tanto, la adición de los núcleos de Pd no afecta al tamaño medio de partícula.

Por otro lado, se han analizado las muestras mediante difracción de rayos X, mostrándose los difractogramas en la Figura 5.1. En ambos casos, se observan los picos de difracción correspondientes al plano (1 0 0) para un valor de 2θ aproximado de $1,1^\circ$, mientras que los picos de baja intensidad de los planos (1 1 0) y (2 0 0) para valores de 2θ entre $1,5$ y $2,1^\circ$ no se llegan a apreciar [226]. Este difractograma indica que el material posee una estructura de poro ordenada con canales hexagonales característicos de la estructura SBA-15. Los difractogramas obtenidos antes y después de dopar el material son casi idénticos, aunque se observa un leve desplazamiento del pico de difracción correspondiente al plano (1 0 0) del material dopado Pd-SBA-15. Este hecho indica que, a pesar de que se mantiene la estructura después de añadir los núcleos de Pd, se ha podido incrementar el tamaño de poro debido a la incorporación del metal en la estructura bloqueando parcialmente los canales por la presencia del paladio [227].

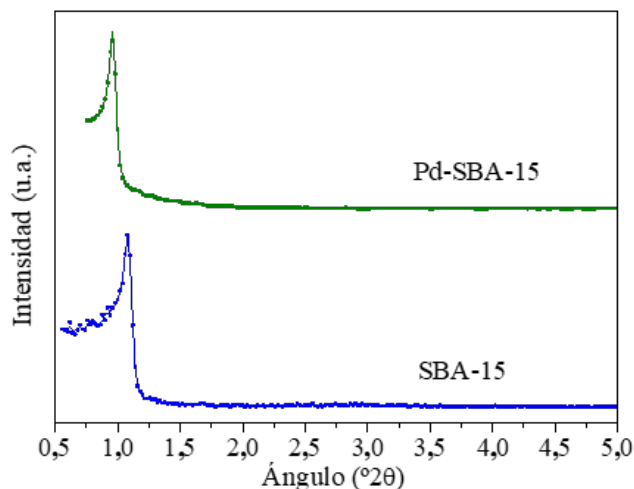


Figura 5.1 Espectro de DRX de SBA-15 y Pd-SBA-15.

Las propiedades texturales de las partículas utilizadas para preparar las interfases se han obtenido mediante adsorción-desorción de N_2 a 77 K, obteniendo las isothermas representadas en la Figura 5.2 y los valores de los parámetros (superficie específica, volumen de poro y diámetro medio de poro) recopilados en la Tabla 5.1. Como se puede observar en la Figura 5.2, la muestra sin dopar, SBA-15, exhibe una isoterma de adsorción de tipo IV con un ciclo de histéresis entre el proceso de adsorción y desorción típico de los materiales mesoporosos, con valores de superficie específica de $650 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen de poro de $0,94 \text{ cm}^3/\text{g}$ y un tamaño medio de poro de 77 \AA . Estos valores se encuentran dentro de los intervalos típicos encontrados en bibliografía [226]. Sin embargo, en la muestra dopada con Pd, Pd-SBA-15, el ciclo de histéresis cambia cualitativamente y las ramas observadas son menos verticales. Al incorporar el Pd en la estructura, la superficie específica disminuye casi a la mitad ($345 \text{ m}^2/\text{g}$), disminuyendo también, aunque en menor proporción, el volumen de poro ($0,84 \text{ cm}^3/\text{g}$). Además, la rodilla inicial a bajas presiones también es más pequeña. Esta reducción podría ser provocada por el bloqueo de algunos poros con los núcleos de Pd, por el deterioro de la estructura durante el proceso de dopaje por el contacto con las disoluciones de amoníaco o hidracina o por la combinación de ambos procesos. Por otro lado, el diámetro medio de poro aumentó a 101 \AA por la incorporación del Pd a la estructura. Estos resultados son coherentes

con el desplazamiento observado en uno de los picos del difractograma de la SBA-15 dopada (Figura 5.1).

Tabla 5.1. Propiedades texturales de la SBA-15 y Pd-SBA-15.

	SBA-15	Pd-SBA-15
Superficie específica (m^2/g)	650	345
Volumen de poro (cm^3/g)	0,94	0,84
Diámetro medio de poro (Å)	77	101

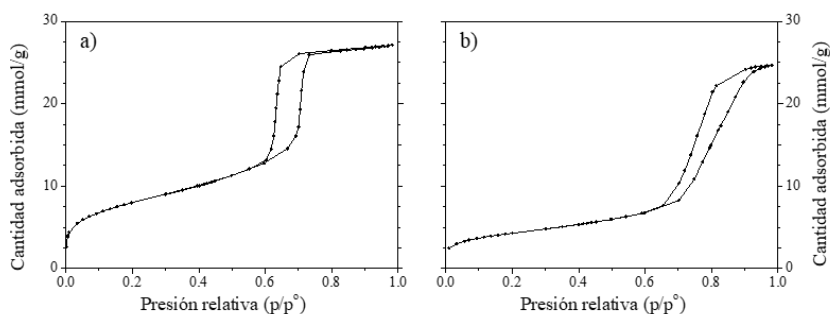


Figura 5.2. Isothermas de adsorción con N_2 a 77 K de (a) SBA-15 y (b) Pd-SBA-15.

Por último, para completar la caracterización de las interfases, se ha analizado una muestra de SBA-15 dopada con paladio mediante microscopía de transmisión de electrones (TEM), Figura 5.3. En las imágenes obtenidas, se pueden identificar los canales ordenados del material original y unas zonas oscuras que se corresponden con paladio depositado. En dichas zonas oscuras, el Pd se ha depositado sobre otros núcleos de Pd debido a que la reducción del PdCl_2 se da preferentemente sobre los átomos de Pd metálicos, que es el motivo principal por el que se lleva a cabo una etapa de activación antes de depositar la capa de Pd mediante ELP. Sin embargo, las propiedades texturales obtenidas para el material Pd-SBA-15 (Tabla 5.1) no pueden explicarse solo con la presencia de aglomeraciones de Pd. Por lo tanto, aunque en las imágenes de TEM solo son observables los aglomerados de Pd, la variación de las propiedades entre el material dopado y sin dopar puede explicarse por la presencia de núcleos de Pd repartidos en la superficie, tanto interna como externa, de las partículas de SBA-15 que por su reducido tamaño no se pueden observar mediante TEM.

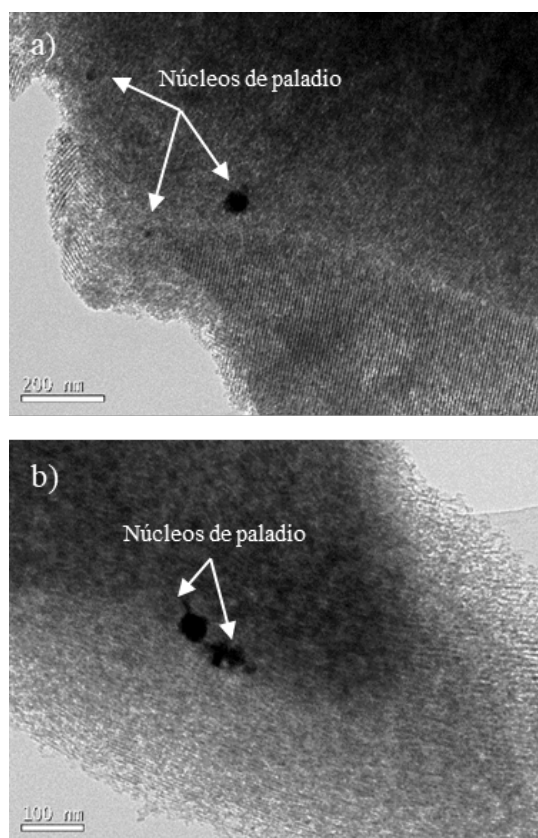


Figura 5.3. Imágenes de TEM de Pd-SBA-15 a (a) 20000 y (b) 30000 aumentos.

5.1.2. INCORPORACIÓN DE LA INTERFASE DE SBA-15 SOBRE LOS SOPORTES OXIDADOS

Las partículas de SBA-15, dopadas y sin dopar, se han depositado mediante inmersión asistida por vacío sobre la superficie externa de los soportes de PSS, previamente oxidados según el procedimiento descrito en el apartado 4.1.2. Con la incorporación de las interfases, se pretende reducir tanto el tamaño de poro en la superficie exterior de los soportes como la rugosidad superficial, para poder depositar capas de paladio más finas que reduzcan los costes y aumenten la capacidad de permeación. Además, la presencia de la interfase evita el contacto entre el Pd y el soporte impidiendo que se den procesos de interdifusión metálica [150,161].

En la presente tesis doctoral, se utilizan soportes de acero inoxidable poroso de grado 0,1 μm oxidados a 600 $^{\circ}\text{C}$, porque se consideran óptimos para la obtención de capas finas de Pd. En la tesis

doctoral presentada por Dra. Laura Furones Martínez [221], desarrollada en el Departamento de Tecnología Química y Energética, Tecnología Química y Ambiental, Tecnología Mecánica y Química Analítica de la Universidad Rey Juan Carlos, se realizó un estudio comparando las interfases de óxidos generadas a temperaturas entre 550 y 700 °C para evaluar cuál permite la obtención de capas densas de Pd con el menor espesor posible. Se observó que a temperaturas mayores de 650 °C la capa de óxidos que se genera reduce drásticamente la permeabilidad de los soportes. Por otro lado, la modificación superficial lograda a 550 °C no cambia significativamente las propiedades del soporte original. Por lo tanto, se decidió que los soportes de grado 0,1 oxidados a 600 °C son adecuados porque la reducción del tamaño de poro permite reducir el espesor de Pd necesario para conseguir una capa de menor espesor al mismo tiempo que el soporte mantiene una permeabilidad adecuada respecto al soporte sin oxidar.

La interfase de SBA-15 se ha depositado sobre los soportes oxidados utilizando suspensiones con contenidos de SBA-15 del 5, 10 y 15 % en peso (soportes modificados PSS-SBA-01, PSS-SBA-02 y PSS-SBA-03, respectivamente). Primero, se utilizó SBA-15 sin dopar para estudiar cómo afecta la carga de la suspensión a la interfase resultante. Las imágenes obtenidas de las superficies de los soportes mediante SEM junto con una imagen de un soporte oxidado a 600 °C se muestran en la Figura 5.4. En la Figura 5.4(a), se muestra la superficie del soporte oxidado en la que se puede apreciar cómo existen poros de distintos tamaños, resultado que coincide con estudios previos en los que se emplea también el mismo tipo de soporte [85,91].

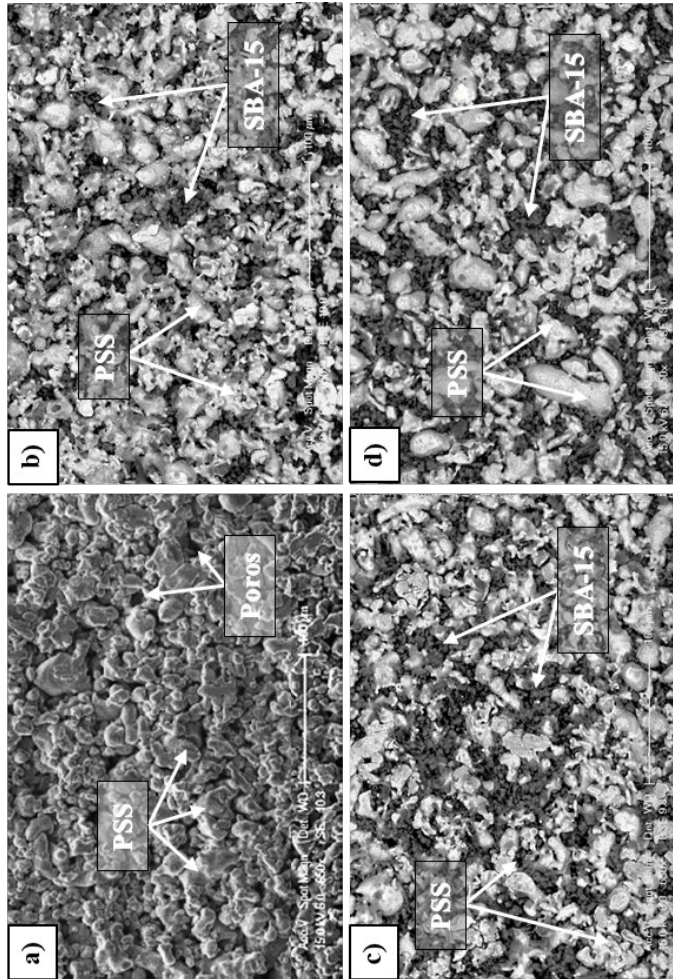


Figura 5.4. Imágenes de SEM de los soportes PSS tras la oxidación (a) con aire a 600 °C y la incorporación de la SBA-15 mediante inmersión asistida por vacío empleando suspensiones con concentraciones de (b) 5 %, (c) 10 % y (d) 15 % de SBA-15 en peso.

Comparando las Figuras 5.4b-d, se observa que, independientemente de cuál sea la concentración de la suspensión, las partículas de SBA-15 se depositan preferentemente en las zonas más profundas de la superficie, donde se encuentran los poros de mayor tamaño. También se aprecia que, al aumentar concentración de la suspensión, se consigue cubrir una superficie mayor con partículas de SBA-15. Para cuantificar el efecto de la concentración de la suspensión sobre el recubrimiento, se analizan las imágenes obtenidas mediante el software Digital Micrograph® que permite determinar la porosidad superficial mediante contraste de grises. Así, se consigue determinar que el recubrimiento medio conseguido es del 47 %, 54 % y 75 % utilizando las suspensiones con concentraciones del 5 %, 10 % y 15%, respectivamente. Hay que destacar que, en ningún caso, se consigue una capa de SBA-15 continua. Este comportamiento, en el que la concentración de la suspensión utilizada para depositar la interfase mediante inmersión asistida por vacío afecta a la cantidad de partículas depositadas, sigue la misma tendencia que la obtenida en otro trabajo desarrollado por nuestro grupo de investigación en el que se empleó la misma metodología para depositar partículas de óxido de cerio como interfase [149]. A pesar de que una mayor cantidad de SBA-15 incorporada en los poros del soporte podría ser beneficiosa para conseguir la incorporación de una capa fina de paladio, también debe tenerse en cuenta la previsible reducción en la capacidad de permeación del soporte modificado. Además, la incorporación de un exceso de interfase no solo afectaría a la permeación, sino que también dificultaría el contacto de las disoluciones durante el proceso de ELP-PP [85].

Por ello, con el objetivo de determinar si las modificaciones de los soportes garantizan una permeación adecuada, se realizaron ensayos de permeación con nitrógeno a temperatura ambiente aplicando fuerzas impulsoras de 0,5 y 1 bar. Los flujos de nitrógeno permeado de los ensayos de los soportes modificados junto con los valores obtenidos para el soporte original y el soporte oxidado se muestran en la Figura 5.5. Además, para evaluar si la caída de permeación de los soportes modificados es elevada, se han añadido los valores de permeación de hidrógeno para membranas densas establecidos por el DOE a fuerzas impulsoras de 0,5 y 1 bar para compararlos con los resultados obtenidos.

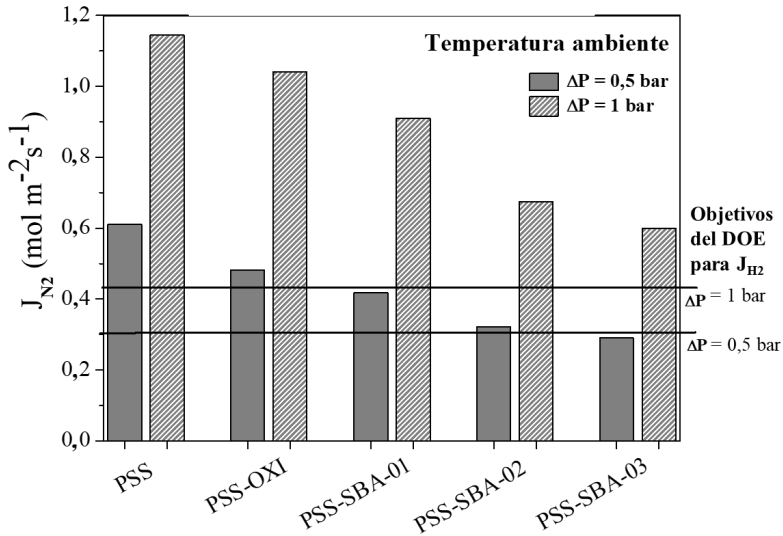


Figura 5.5. Medidas de permeación de N₂ a temperatura ambiente para el soporte PSS original, el soporte oxidado mediante calcinación a 600 °C y los soportes oxidados modificados con SBA-15 incorporada mediante inmersión asistida con vacío utilizando suspensiones con contenidos del 5, 10 y 15 % en peso.

Como puede observarse, la capacidad de permeación disminuye ligeramente al generarse la capa interfase de óxidos y disminuye progresivamente a medida que se incorpora una cantidad mayor de SBA-15. Los flujos de permeado obtenidos se mantienen por encima de los valores marcados por el DOE excepto en un caso, el soporte modificado con la suspensión al 15 % en peso a 0,5 bar queda un 8 % por debajo respecto al del DOE. Hay que señalar que la permeación de los soportes se ha estudiado empleando nitrógeno y que la permeación de hidrógeno a través de ellos sería mayor debido al menor tamaño de la molécula de hidrógeno. En este contexto, se decide utilizar soportes modificados con una suspensión al 15 % p/p de SBA-15 debido a que se logra una mayor modificación superficial, al mismo tiempo que se garantiza que la permeación del soporte es suficiente para lograr los objetivos de permeación establecidos.

Para poder evaluar y comparar cómo se comporta el soporte al depositar la interfase de Pd-SBA-15, se ha seguido el mismo proceso de caracterización realizado con la incorporación del material sin dopar. En primer lugar, en la Figura 5.6, se muestran las imágenes obtenidas por SEM, a 650 aumentos, de la superficie de los soportes modificados con SBA-15 y Pd-SBA-15, empleando una concentración del 15% en la

disolución. En ambos casos, las partículas de interfase se encuentran depositadas en poros más profundos y no se aprecian diferencias significativas entre las superficies. Además, analizando las imágenes con el software Digital Micrograph® se ha obtenido que el recubrimiento alcanzado con Pd-SBA-15 está alrededor del 80 %, valor cercano al 75 % obtenido con SBA-15 original. También hay que señalar que, aunque el material dopado, Pd-SBA-15, contiene aglomeraciones de Pd, tal y como muestran las imágenes de TEM (Figura 5.3), los átomos de Pd no se han podido distinguir con el detector de electrones retrodispersados, provocando que las imágenes de SEM de las interfases (Figura 5.6) sean indistinguibles. Este hecho sugiere que la incorporación del Pd no afecta a la morfología resultante del soporte modificado.

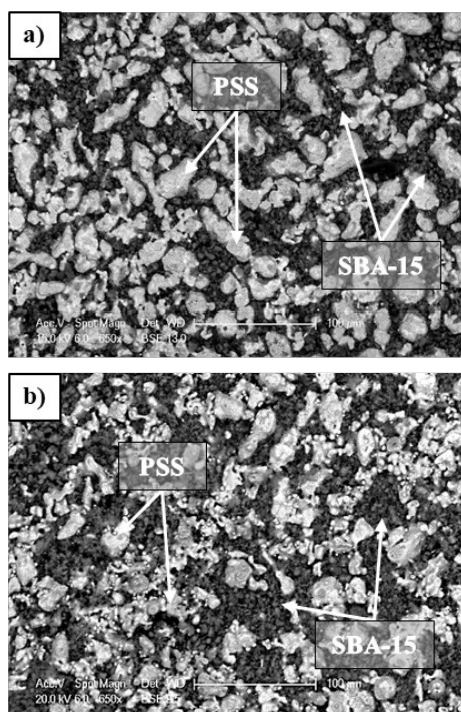


Figura 5.6. Imágenes de SEM de la superficie de los soportes modificados utilizando suspensiones con un 15 % en peso de (a) SBA-15 y (b) Pd-SBA-15.

Para continuar con la comparación de ambas interfases, se realizó un ensayo de permeación con las mismas condiciones utilizadas con la muestra sin dopar. Como resultado se comprobó la interfase Pd-SBA-15 permea alrededor de un 12 % menos que el soporte modificado con la suspensión al 15 % p/p de SBA-15. Al haberse incorporado las partículas mediante el mismo método y haber sido depositadas en las mismas zonas

del soporte en ambos casos, esta variación puede deberse al bloqueo parcial de los poros de las partículas de SBA-15, lo que limita la permeación a través de dichos poros.

Para estudiar más en detalle esta hipótesis, se tomaron unas partículas en polvo de Pd-SBA-15 y se calcinaron en las mismas condiciones que los soportes tras la incorporación de las interfases (500 °C, 5 h) antes de volver a analizar sus propiedades texturales mediante adsorción-desorción de N₂ a 77 K. Las partículas de Pd-SBA-15 calcinadas tienen una superficie específica de 300 m²/g, valor cercano a 345 m²/g obtenido para las partículas Pd-SBA-15 sin calcinar. Teniendo en cuenta que la superficie específica de la sílice SBA-15 original está alrededor de 650 m²/g, se puede concluir que la variación de este parámetro se produce principalmente durante el proceso de dopaje y no durante la calcinación posterior. También se han obtenido unos valores de volumen de poro y diámetro de poro de 0,82 cm³/g y 109 Å, respectivamente, para las partículas de Pd-SBA-15 calcinadas. Estos valores, similares a los obtenidos para las partículas sin calcinar (0,84 cm³/g y 101 Å), refuerzan la conclusión de que la calcinación no afecta significativamente a las propiedades de la interfase. Por lo tanto, se asume que la caída de permeación cercana al 12 % medida con la interfase de las partículas activadas se debe al bloqueo parcial de los poros de las partículas de SBA-15 tras la activación con Pd y no a que la morfología de la interfase se vea afectada por el uso o no de partículas dopadas con Pd.

5.1.3. INCORPORACIÓN DE LA CAPA DE Pd

A continuación, se estudió cómo se produce la deposición de la capa selectiva de paladio mediante el método ELP-PP sobre los soportes modificados con las interfases de SBA-15 y Pd-SBA-15. En la Figura 5.7, se ha representado la variación de peso de cada membrana normalizada con la longitud del tubo diferenciando los ciclos en los que la deposición dura 2 h (naranja) y 7 h (amarillo). Para la membrana modificada con SBA-15 sin dopar (PSS-SBA-03 en el apartado 4.1.4.), se establece como peso de referencia el medido después de la activación de la superficie con los núcleos de Pd, mientras que para la membrana preparada con Pd-SBA-15 (nombrada PSS-SBA-04 en el apartado 4.1.4.), como el material de la interfase ya contiene núcleos de Pd, se toma como referencia el peso tras la deposición de la interfase. En ambos casos, la tendencia observada se corresponde con el comportamiento de otras membranas preparadas

anteriormente mediante ELP-PP, donde la ganancia de peso disminuye progresivamente a medida que se van cerrando los poros, impidiéndose el contacto entre los reactivos, con cada ciclo de deposición realizado [155]. Sin embargo, se aprecia una diferencia significativa en el número de ciclos de ELP-PP requeridos para conseguir una capa densa de Pd entre la membrana SBA-15 y la membrana Pd-SBA-15.

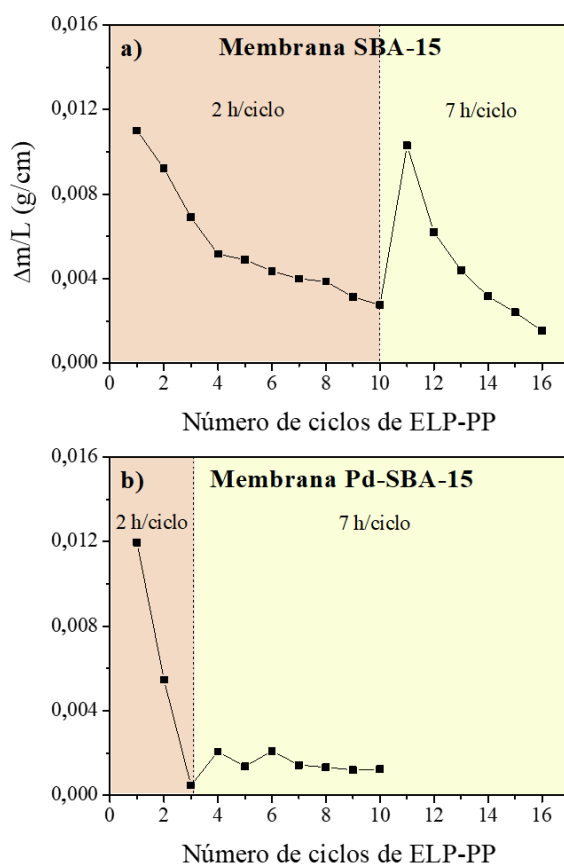


Figura 5.7. Evolución de la masa de Pd depositada durante el proceso de ELP-PP para (a) la membrana SBA-15 y (b) la membrana Pd-SBA-15.

La membrana SBA-15 necesitó 10 ciclos de 2 h de ELP-PP para alcanzar una ganancia de peso reducida (Figura 5.7a). A partir de este punto, el tiempo de cada ciclo se aumentó a 7 h para permitir un tiempo suficiente para que la hidracina difundiera a través de los poros de tamaño reducido resultantes de la deposición del Pd. De este modo, la ganancia de peso vuelve a incrementarse al mismo tiempo que se mantiene la tendencia decreciente de la ganancia de peso con el transcurso de los

ciclos. Se requirieron 5 ciclos de 7 h hasta volver a alcanzar una ganancia de peso cercana a cero. Llegado ese punto, se realizó a la membrana una prueba de fugas con He a temperatura ambiente y aplicando en el retenido una presión de 3 bar. Así, pudo comprobarse la ausencia de fugas de He para la membrana SBA-15 y se estimó mediante análisis gravimétrico que la capa de Pd tenía un espesor medio de 22,2 μm .

Por otro lado, la membrana Pd-SBA-15 requiere un número de ciclos menor para alcanzar una capa densa. En este caso, solo se necesitaron 3 ciclos de 2 h para alcanzar una ganancia de peso baja y al pasar a realizar ciclos de 7 h la ganancia de peso se mantuvo en valores bajos (Figura 5.7b), indicando que la mayor parte de los poros ya se habían cerrado con los ciclos de 2 h. La preparación de la membrana Pd-SBA-15 se concluyó tras 10 ciclos de ELP-PP obteniéndose un espesor estimado de Pd de 7,1 μm , frente a 16 ciclos y 22,2 μm para la membrana con interfase sin dopar. La diferencia de espesor estimada entre ambas membranas es notable y se debe a la forma en la que se deposita el Pd sobre las partículas dopadas previamente. Al utilizar Pd-SBA-15 como interfase, la capa de Pd se empieza a depositar en el interior de los poros del soporte, donde están localizados los núcleos de Pd, de modo que la mayor parte de los poros se cierran durante los primeros ciclos y los ciclos adicionales sirven para cerrar los pequeños poros restantes en los que la difusión de los reactivos es más lenta. Por el contrario, al incorporar la interfase sin dopar, los núcleos de Pd se depositan sobre la superficie externa durante la activación. Como consecuencia, la deposición de la capa de Pd se da principalmente en la superficie exterior, provocando que los poros más grandes requieran de más Pd para cerrarse y, por lo tanto, se requiere de un mayor número de ciclos y una cantidad de Pd superior para lograr incorporar una capa densa.

Las imágenes SEM de la superficie externa de las membranas SBA-15 y Pd-SBA-15 al finalizar la deposición del Pd se muestran en la Figura 5.8. En ambos casos, se observa que se ha depositado una capa de Pd casi continua en la que se observan algunas cavidades externas en zonas puntuales. Esta morfología es similar a la obtenida en otras membranas preparadas en nuestro grupo de investigación mediante el método ELP-PP independientemente de cuál fuese el espesor final de cada membrana [215,225].

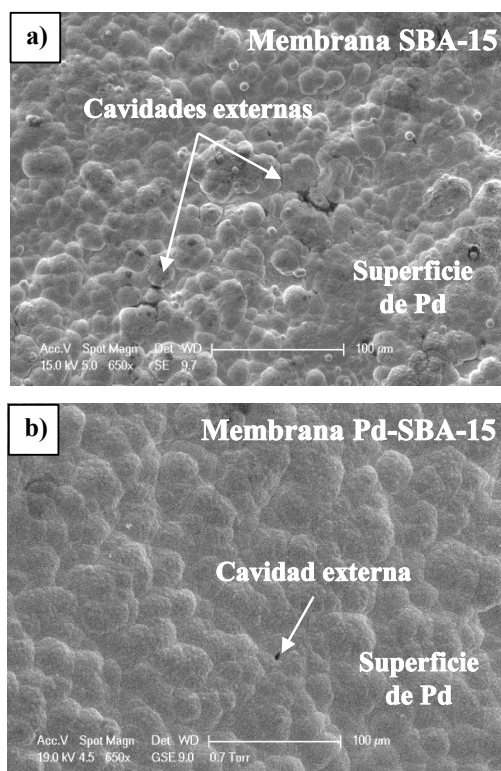


Figura 5.8. Imágenes de SEM de la superficie externa de las membranas (a) SBA-15 y (b) Pd-SBA-15.

5.1.4. ENSAYOS DE PERMEACIÓN

El comportamiento de las membranas se analizó mediante ensayos de permeación con temperaturas entre 350 y 450 °C y diferencias de presión de hasta 3 bares. Durante todos los experimentos, se ha mantenido el lado del permeado a presión atmosférica y sin utilizar gas de arrastre. Se ha llevado a cabo la permeación de gases desde el exterior hacia el interior de la membrana (modo fuera-dentro) y desde el interior hacia el exterior (modo dentro-fuera), alimentando corrientes puras de H₂ y N₂ y con mezclas H₂/N₂ con concentraciones de N₂ de hasta el 30 %.

5.1.4.1. Ensayos de permeación con H₂ puro

El primer paso para realizar los ensayos de permeación consiste en asegurarse de que las membranas han sido montadas correctamente en el reactor y que no existen poros en la capa de paladio. Para ello, se calientan las membranas hasta alcanzar los 400 °C en atmósfera de N₂ para, a continuación, aplicar diferencias de presión de hasta 3 bares. No se

detectó permeación de N_2 para las membranas con interfase de SBA-15 (membrana SBA-15) y SBA-15 dopada con Pd (membrana Pd-SBA-15), verificándose que la capa de Pd sigue siendo densa después de aumentar la temperatura a 400 °C y que el montaje en el reactor es correcto.

Una vez que se ha comprobado que la capa es completamente densa, se realizaron los ensayos de permeación con H_2 puro. En primer lugar, se muestran los resultados a 400 °C aplicando diferencias de presión entre 0,5 y 2,5 bares para determinar cómo afecta el modo de permeación (dentro-fuera o fuera-dentro) al comportamiento de la membrana y comprobar si hay una tendencia lineal del flujo de permeado con la diferencia de presiones elevado a 0,5, como predice la Ley de Sieverts'. En la Figura 5.9, se muestran los resultados de permeación con H_2 puro a 400 °C de las membranas SBA-15 y Pd-SBA-15.

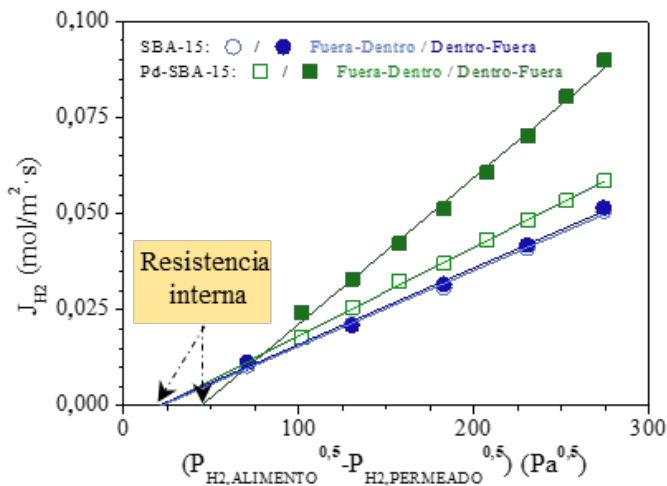


Figura 5.9. Resultados de permeación de H_2 puro a 400 °C de la membrana SBA-15 y Pd-SBA-15.

Para ambas membranas, se obtiene un buen ajuste lineal de los datos experimentales, aunque se puede apreciar que las líneas no tienden a pasar a través del origen (0,0) alejándose del comportamiento teórico descrito por la Ley de Sieverts'. Este comportamiento típico de las membranas preparadas mediante el método ELP-PP ya ha sido observado y discutido en otros trabajos previos de nuestro grupo de investigación [149,165,225]. Este fenómeno se debe a la deposición del Pd mediante el método ELP-PP en el que, al utilizarse las disoluciones de hidracina y paladio en cada lado del soporte, se provoca que la capa de Pd se deposite

parcialmente en el interior de los poros del soporte, generando así una resistencia adicional a la permeación a través de la membrana. Este efecto se ha denominado como una resistencia interna que puede ser cuantificada como la desviación del ajuste lineal de los datos respecto de origen de coordenadas. De esta forma, cuanto mayor sea la penetración de la capa de Pd en los poros, mayor sería esta desviación.

En estas membranas, cuando la permeación se produce desde fuera hacia dentro, se ha observado una resistencia interna similar de aproximadamente $25 \text{ Pa}^{0.5}$. Sin embargo, al comparar los resultados de permeación en el modo dentro-fuera, se observa que la membrana SBA-15 muestra un valor similar de resistencia interna al modo fuera-dentro. Sin embargo, la membrana Pd-SBA-15 operando en el modo dentro-fuera, muestra una resistencia interna mayor, alrededor de $45 \text{ Pa}^{0.5}$. Además, la pendiente de la recta es también mayor. En primer lugar, cuando se realiza la permeación desde fuera hacia dentro, solo se observa una diferencia en la permeabilidad de las membranas, pero no en el valor de la resistencia interna obtenida. Este hecho puede ser explicado porque, en ambos casos, la superficie de contacto entre la capa de Pd y la corriente de alimento es muy similar al tener ambas membranas las mismas dimensiones, por lo que la morfología de la capa de hidrógeno afecta principalmente a la capacidad de permeación de la membrana, mientras que el efecto sobre la resistencia interna es menor en dicho modo de operación. Sin embargo, cuando la corriente de alimento atraviesa en primer lugar los poros del soporte, la cantidad de Pd que haya penetrado en los poros y la forma en la que el Pd se haya depositado sobre la capa de interfase sí afectan a la resistencia interna. Al emplearse una interfase dopada con núcleos de Pd para la membrana Pd-SBA-15, se favorece que la capa de Pd crezca desde los poros de la SBA-15, mientras que en la membrana SBA-15 los núcleos de Pd se depositan sobre la capa interfase y la parte exterior del soporte, provocando que la capa de Pd crezca en menor medida en el interior de los poros de la SBA-15. Por lo tanto, en el caso de la membrana Pd-SBA-15, se forma una capa de Pd más compleja en la zona donde se encuentran las partículas de SBA-15, que deriva en una resistencia adicional a la permeación del H_2 . No obstante, aunque se observe una mayor resistencia interna al emplear SBA-15 dopada con Pd, la reducción de la cantidad de Pd que se consigue al preparar la membrana Pd-SBA-15 conlleva un aumento en la capacidad de permeación de la membrana. Esta hipótesis se comprobó analizando

por microscopía SEM las membranas, realizando unos cortes transversales para observar el detalle de estas capas y el grado de penetración de la capa de Pd en los poros. Los resultados se muestran y comentan con más detalle en el apartado 5.1.5 y permitieron confirmar esta hipótesis.

Con la información mostrada en la Figura 5.9, también se puede analizar en detalle qué efecto tienen los distintos modos de permeación fuera-dentro o dentro-fuera en el comportamiento de las membranas. Para el caso de la membrana SBA-15 (Figura 5.9a), se puede considerar que el efecto del modo de permeación es nulo al haberse obtenido flujos de permeado similares en ambos casos. Sin embargo, para la membrana Pd-SBA-15 (Figura 5.9b), se han obtenido flujos de permeado mayores al permear desde dentro hacia fuera a pesar de que se haya obtenido una mayor resistencia interna en este caso. Hay que tener en cuenta que, para ambos modos de permeación, existe una desviación entre la presión real en ambos lados de la membrana y la presión medida en las corrientes de gases. Este fenómeno ha sido puesto de manifiesto en trabajos anteriores de nuestro grupo de investigación [225]. La presencia de Pd en el interior de los poros del soporte podría causar una variación de las presiones de hidrógeno justo en el contacto del gas con la capa de Pd, a pesar de que la diferencia de presiones medida sea la misma, de modo que la fuerza impulsora real en el modo dentro-fuera sería mayor. No obstante, este efecto no se observa en la membrana SBA-15 debido a que el Pd se ha depositado principalmente sobre el soporte, lo que conlleva que el efecto de la variación de las presiones sea inapreciable.

Al final de los ensayos de permeación a 400 °C, se realizan de nuevo ensayos de permeación con N₂ para comprobar si se mantenía la integridad de la membrana. No se detectó permeación de N₂ en ninguna de las membranas, por lo que se puede afirmar que la selectividad hacia el H₂ de ambas membranas es infinita.

A continuación, se realizaron ensayos de permeación con H₂ para temperaturas entre 350 y 450 °C y diferencia de presiones entre 0,5 y 2,5 bar para cada modo de permeación mostrándose los resultados obtenidos en la Figura 5.10. En ambas membranas, pero sobre todo en la dopada, se observa el comportamiento típico de las membranas de Pd en el cual, al aumentar la temperatura, aumenta el flujo de hidrógeno permeado. Este comportamiento es menos evidente en la membrana SBA-15 debido a su baja capacidad de permeación (Figuras 5.10a-b), pero más adelante, con

los valores de permeanza calculados, se podrá ver mejor. En los resultados obtenidos de la membrana Pd-SBA-15 (Figuras 5.10c-d), sí se aprecia claramente cómo aumenta la capacidad de permeación al aumentar la temperatura para todas las fuerzas impulsoras aplicadas. Además, se mantiene la variación del flujo de H₂ permeado en función del modo de permeación, comentado anteriormente para la Figura 5.9, para todas las temperaturas estudiadas. Finalmente, respecto a las resistencias internas no parecen verse afectadas de forma significativa con la temperatura, obteniéndose prácticamente los mismos valores para todas las temperaturas.

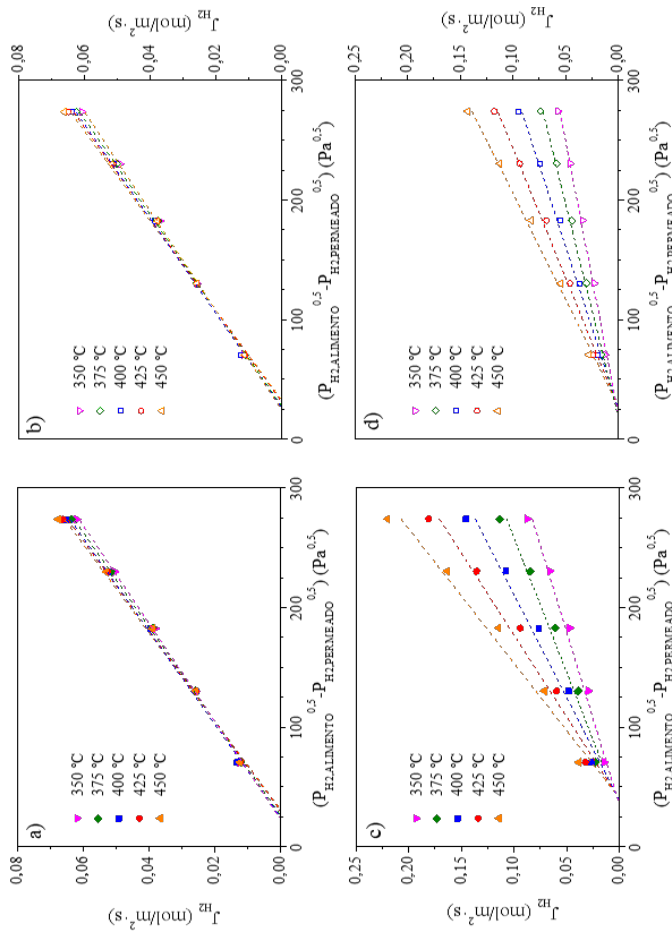


Figura 5.10. Resultados de permeación de H₂ puro para temperaturas entre 350 y 450 °C de la membrana SBA-15 en el modo (a) dentro-fuera y (b) fuera-dentro y la membrana Pd-SBA-15 en el modo (c) dentro fuera y (d) fuera-dentro.

A partir de los resultados de permeación de H₂ para cada temperatura, se puede calcular el valor de la permeancia (k) a partir de la pendiente de los datos de permeación mediante un ajuste de regresión lineal. Los valores de la permeancia de cada membrana para cada temperatura y modo de permeación se recogen en la Tabla 5.2. Se puede comprobar cómo, para una misma temperatura, la permeancia en el modo de permeación dentro-fuera siempre es mayor, siendo el efecto más visible en la membrana dopada, y cómo la membrana Pd-SBA-15 presenta una permeancia mayor en todas las condiciones que la membrana preparada con SBA-15 sin dopar.

Tabla 5.2. Valores de permeancias de las membranas SBA-15 y Pd-SBA-15 para temperaturas entre 350 y 450 °C y ambos modos de permeación.

	Membrana SBA-15		Membrana Pd-SBA-15	
	k (10 ⁻⁴ mol·m ⁻² ·s ⁻¹ ·Pa ^{-0,5})		k (10 ⁻⁴ mol·m ⁻² ·s ⁻¹ ·Pa ^{-0,5})	
Temperatura (°C)	Dentro-Fuera	Fuera-dentro	Dentro-Fuera	Fuera-dentro
350	2,44	2,41	3,58	2,18
375	2,53	2,50	4,44	2,80
400	2,56	2,53	5,81	3,68
425	2,65	2,61	7,28	4,62
450	2,70	2,67	8,88	5,63

Utilizando la ecuación de tipo Arrhenius que relaciona la permeabilidad (Q) con la temperatura (T) (ecuación 13), se puede obtener la energía de activación para el proceso de permeación. Linealizando dicha ecuación se tiene:

$$\ln Q = \ln Q_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Ec. 13})$$

Calculándose la permeabilidad de la membrana como el producto de la permeancia (k) por el espesor de Pd (t), y representando $\ln Q$ frente a $1/T$, se puede obtener el valor de la energía de activación (E_a) a partir del ajuste lineal de los datos. En la Figura 5.11, se muestra la representación de los valores obtenidos experimentalmente para ambas membranas y ambos modos de permeación. Para la membrana SBA-15 se han obtenido unos valores de E_a de 3,7 kJ·mol⁻¹ para ambos modos de permeación, mientras que para la membrana Pd-SBA-15 se han obtenido unos valores de 34,6 y 36,0 kJ·mol⁻¹ operando con los modos dentro-fuera y fuera-dentro, respectivamente.

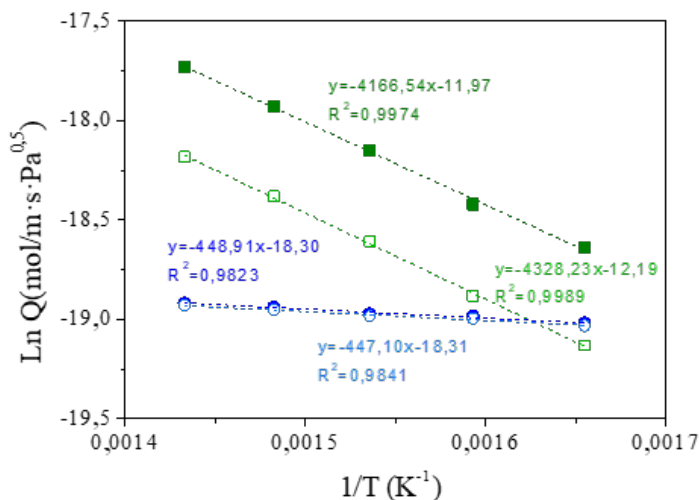


Figura 5.11. Representación logarítmica de la permeabilidad frente al inverso de la temperatura de las membranas SBA-15 (círculos) y Pd-SBA-15 (cuadrados) operando en el modo de permeación dentro-fuera (rellenos) y fuera-dentro (huecos).

El valor de la energía de activación puede proporcionar información sobre la etapa limitante del proceso de permeación. Sin embargo, si la membrana no es completamente selectiva, la interpretación del valor de la energía de activación no explica el comportamiento de la capa de Pd. Para comprobar de nuevo la integridad de la membrana después de los ensayos de permeación de H_2 , se realizan de nuevo ensayos de permeación con N_2 a $400\text{ }^\circ\text{C}$ para analizar la selectividad. En el caso de la membrana SBA-15, aunque inicialmente no se detectaba flujo de N_2 , después de haber transcurrido unas 55 h de ensayos de permeación aproximadamente sí que se detectó, obteniéndose un factor de separación ideal H_2/N_2 de $\alpha_{H_2/N_2} = 15$. Por su parte, para la membrana Pd-SBA-15, no se detectó permeado de N_2 después de aproximadamente 50 h de ensayos de permeación. Por lo tanto, al haberse formado poros en la membrana SBA-15 durante los ensayos de permeación, el valor de la energía de activación obtenido está afectado por la permeación del H_2 a través de los poros y no se puede comparar con el valor obtenido para la membrana Pd-SBA-15. En el caso de la membrana Pd-SBA-15, se ha obtenido un valor de la E_a ligeramente superior al valor típico para las membranas de Pd, que suele estar entre 10 y $30\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [228]. En membranas densas y completamente selectivas, un valor de la energía de activación por debajo de $30\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ indican que los fenómenos superficiales de disociación y recombinación de la molécula de H_2 sobre la superficie de la membrana

no son la etapa limitante del proceso, mientras que para valores mayores se vuelven más relevantes [134,229]. Los valores obtenidos de 34,6 y 36 $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ indican que las etapas superficiales (adsorción y desorción) pueden no ser despreciables en estas membranas y controlar, al menos parcialmente, la velocidad global del proceso. Este hecho podría deberse a la complejidad de la capa de Pd formada en las zonas donde ha sido depositada la SBA-15 dopada con Pd. La formación de la capa de Pd en el interior de las partículas de SBA-15 y alrededor de las mismas podría provocar que la adsorción y desorción del H_2 en esta zona de la membrana sea la que limite el proceso de permeación.

La detección de N_2 en la corriente de permeado en la membrana SBA-15 tras unas 55 h de ensayos también indica la menor resistencia térmica y mecánica que presenta dicha membrana. Se sabe que el coeficiente de dilatación térmica de la sílice difiere significativamente de los coeficientes de dilatación térmica que presentan el acero y el Pd, lo que conlleva que, al aumentar la temperatura de la membrana, la capa de Pd se separe de la SBA-15 depositada y sea más fácil que la capa de Pd se fracture al aplicar una diferencia de presión. Sin embargo, con la membrana Pd-SBA-15 se ha observado cómo la capa de Pd sigue siendo completamente densa, aun siendo considerablemente más delgada, habiendo estado sometida bajo las mismas condiciones de operación durante el mismo tiempo. Como se ha comentado anteriormente, la presencia de núcleos de Pd sobre la superficie de la SBA-15 favorece el crecimiento de la capa de Pd desde las partículas de interfase, lo que mejora la adhesión de la capa de Pd mejorando la resistencia de la membrana.

Por ello, se decidió no llevar a cabo más ensayos de permeación con la membrana SBA-15, ya que la formación de poros y fracturas en la capa de Pd durante los ensayos de permeación hace imposible estudiar el comportamiento de la membrana para la separación de H_2 .

Con los resultados obtenidos de permeación de H_2 puro, se puede comparar el comportamiento de las membranas con los resultados de otras membranas reportados en bibliografía. Para ello, en la Tabla 5.3, se ha recopilado la información de membranas de Pd preparadas sobre distintos soportes y preparadas con distintas interfases que han sido analizadas mediante ensayos de permeación con H_2 . En primer lugar, solo se muestran los datos de membranas compuestas cuya capa selectiva está formada por paladio puro depositado mediante el método ELP o alguna

técnica relacionada. Se puede observar cómo existe un amplio intervalo de condiciones de operación, espesores y permeancias en los datos encontrados en literatura, por lo que no es fácil realizar una comparación rigurosa de las distintas membranas. La membrana preparada con interfase de SBA-15 sin dopar acabó teniendo un espesor aproximado de 22 μm , un valor similar al de otras membranas preparadas con interfases de YSZ o zeolita NaA sobre soportes de PSS y que se puede considerar relativamente elevado en comparación con otras membranas. Sin embargo, aunque el espesor obtenido sea relativamente elevado, se consigue una capa densa que inicialmente solo permite la permeación de H_2 , aunque dicho espesor limita la capacidad de permeación. El espesor de Pd de las membranas preparadas con soportes de alúmina permite alcanzar espesores que, normalmente, están por debajo de los 10 μm debido a la baja rugosidad y a la ausencia de poros de gran tamaño de dichos soportes, incluso sin la presencia de interfase. En las membranas preparadas durante los últimos años sobre soportes de PSS, se ha conseguido alcanzar capas de Pd más finas, en el intervalo de 5-15 μm , debido a los avances logrados en la modificación de las propiedades superficiales de los soportes mediante la deposición de distintas interfases o de los métodos para la deposición de las partículas. Sin embargo, aunque la reducción del espesor favorece la obtención de mayores permeancias, no en todos los casos se consigue una capa densa provocando que la separación del H_2 no sea completa. En este contexto es importante señalar el espesor de 7,1 μm obtenido para la membrana preparada con SBA-15 dopada con Pd, cercano a los valores más bajos reportados para otras membranas, que ha permitido mejorar la capacidad de permeación respecto de la membrana SBA-15 sin afectar negativamente al factor de separación ideal. Además, se ha demostrado como el dopaje de la SBA-15 con Pd antes de su incorporación del soporte mejora la resistencia térmica de la membrana en las condiciones de operación con las que se ha trabajado.

Tabla 5.3. Datos de ensayos de permeación de membranas compuestas de paladio.

Membrana	Método de preparación	Espesor (μm)	T ($^{\circ}\text{C}$)	ΔP (kPa)	Permeanza ($\text{mol/s}\cdot\text{m}^2\cdot\text{Pa}^{0,5}$)	$\alpha_{\text{H}_2/\text{N}_2}$	Referencia
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pd}$	ELP	7–15	400	50-250	$6,99\cdot 10^{-4(a)}$	100-1000	[230]
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pd}$	ELP	7	350-450	200-800	$5,85\cdot 10^{-5(a)}$	7500	[231]
PSS/Pd	ELP	10	400	100-700	$8,69\cdot 10^{-4(a)}$	11800	[231]
PSS/YSZ/Pd	ELP	13,8	350-450	30-250	$2,80-4,75\cdot 10^{-4}$	∞	[164]
PSS/YSZ/Pd	ELP	20	400	0-100	$6,45\cdot 10^{-4(a)}$	340-400	[232]
PSS/NaA/Pd	ELP	19	450	50	$1,1\cdot 10^{-3}$	608	[233]
PSS/CeO ₂ /Pd	ELP	13	500	100-200	$3,38\cdot 10^{-5(a)}$	∞	[67]
PSS/Pd-CeO ₂ /Pd	ELP-PP	9,1	350-450	100-200	$4,46-6,39\cdot 10^{-4}$	∞	[168]
PSS/SBA-15/Pd	ELP-PP	22,2	400	50-250	$1,99\cdot 10^{-4}$	$\infty^{(b)}$	Presente Tesis Doctoral
PSS/Pd-SBA-15/Pd	ELP-PP	7,1	400	50-250	$3,81\cdot 10^{-4}$	$\infty^{(b)}$	Presente Tesis Doctoral

^a Valores de permeanza calculados a partir de los datos originales

^b Valor obtenido al inicio de los experimentos de permeación

5.1.4.2. Ensayos de permeación con mezclas H₂/N₂

Se han llevado a cabo ensayos de permeación con distintas mezclas de H₂ y N₂ para la membrana Pd-SBA-15 para poder comparar cómo se comporta la membrana respecto a los ensayos previos con gases puros. Estos ensayos se han llevado a cabo a 400 °C aplicando diferencias de presión entre 0,5 y 2,5 bar y con contenidos de N₂ entre 0 y 30 % para ambas configuraciones de permeación. En la Figura 5.12, se muestran los resultados obtenidos de permeación para todas las condiciones y mezclas empleadas en los ensayos. Se puede apreciar cómo se reduce el flujo de permeado a medida que aumenta el contenido de N₂ en la corriente de alimento, aun habiéndose representado el flujo de permeado frente a la diferencias de presiones parciales de hidrógeno. El efecto se observa en ambas configuraciones, aunque se produce en mayor medida en la configuración dentro-fuera. Además, también se observa influencia del contenido de N₂ sobre las resistencias internas a la permeación, siendo también más relevante en la configuración dentro-fuera. En concreto, se observa que, al aumentar el contenido de nitrógeno en la alimentación, disminuye el valor de la resistencia adicional, respecto a la permeación con hidrógeno puro, aunque no lo hace siguiendo una tendencia clara. Así, por ejemplo, en la configuración dentro-fuera, con hidrógeno puro se obtuvo una resistencia de 37 Pa^{0,5}, y valores de 1, 10 y 21 Pa^{0,5} para las mezclas de 10%, 20% y 30% de N₂, respectivamente. En el caso de la configuración fuera-dentro, se observa algo similar: 30 Pa^{0,5}, para la corriente de hidrógeno puro, y 14, 21 y 18, Pa^{0,5}, para las mezclas del 10%, 20% y 30% de nitrógeno, respectivamente.

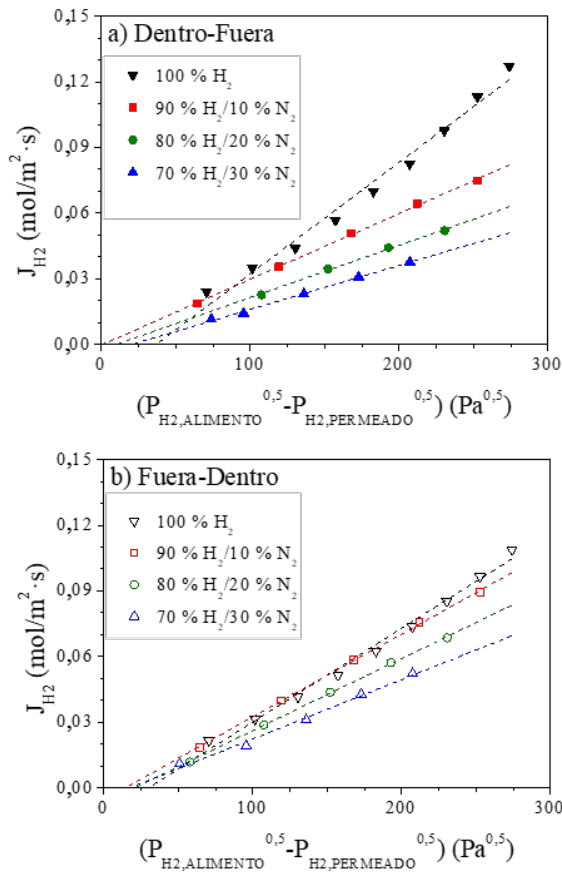


Figura 5.12. Resultados de permeación de H_2 a 400 °C para la membrana Pd-SBA-15 utilizando distintas mezclas de H_2/N_2 y diferencias de presión entre 0,5 y 2,5 bar para la configuración (a) dentro-fuera y (b) fuera-dentro.

Los valores de la permeancia obtenidos mediante el ajuste lineal de los datos experimentales se recopilan en la Tabla 5.4. Para poder cuantificar cómo afecta la configuración del modo de permeación y el contenido de N_2 al comportamiento de la membrana, se ha calculado el valor relativo de la permeancia de cada mezcla respecto al valor de la permeancia con H_2 puro ($k_i/k_{H_2,puro}$). De esta forma, se puede analizar de forma cuantitativa cuál es el efecto del N_2 sobre la permeación, confirmándose que la caída de permeación es mayor al operar en la configuración dentro-fuera. Los datos de la Tabla 5.4 se han representado en la Figura 5.13 en una escala relativa respecto a la permeancia con H_2 puro frente al contenido de N_2 en la corriente de alimento.

Tabla 5.4. Valores de permeanza obtenidos para cada mezcla de H₂/N₂ y valores de permeanza en cada mezcla respecto al valor de permeanza con H₂ puro para ambas configuraciones de permeación.

Mezcla	Fuera-Dentro		Dentro-Fuera	
	k_i (10^{-4} mol·m ⁻² ·s ⁻¹ ·Pa ^{-0,5})	$k_i/k_{H_2 \text{ Puro}}$	k_i (10^{-4} mol·m ⁻² ·s ⁻¹ ·Pa ^{-0,5})	$k_i/k_{H_2 \text{ Puro}}$
100 % H ₂	4,29	1	5,10	1
90 % H ₂ - 10 % N ₂	3,78	0,88	3,00	0,59
80 % H ₂ - 20 % N ₂	3,29	0,77	2,38	0,47
70 % H ₂ - 30 % N ₂	2,72	0,64	2,01	0,39

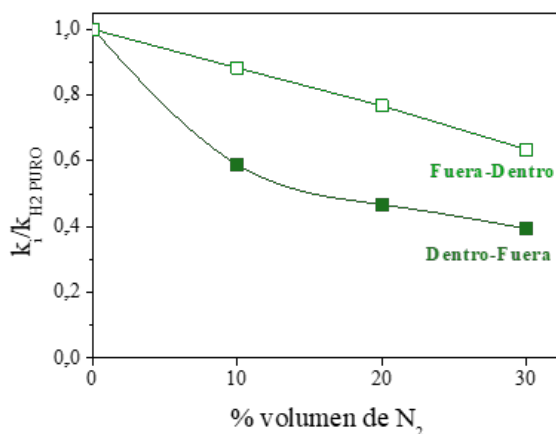


Figura 5.13. Valores de permeanza en una escala relativa respecto del valor de la permeanza con H₂ puro para distintos contenidos de N₂ y ambas configuraciones de permeación de la membrana Pd-SBA-15.

El nitrógeno es un gas inerte en las condiciones de operación en las que se realizan los ensayos de permeación. Sin embargo, su presencia en la corriente de alimento conlleva una caída de la permeación de la membrana provocada por el fenómeno de polarización por concentración, ampliamente discutido en la literatura [135,234]. Este fenómeno se hace más relevante en los experimentos realizados con la configuración de permeación dentro-fuera, a pesar de que la permeanza con H₂ puro es mayor para dicha configuración. Este comportamiento puede explicarse debido al efecto que produce el medio poroso presente en el interior de la membrana, formado por el soporte modificado con la interfase de Pd-SBA-15. En la configuración dentro-fuera, la mezcla de H₂/N₂ debe atravesar los poros del soporte modificado antes de llegar a la capa activa, donde solo el H₂ permea a través del paladio. Como el N₂ no puede

atravesar la capa de Pd, las moléculas de N₂ que permanecen en el interior de los poros provocan el fenómeno de polarización por concentración. Dicho fenómeno consiste en una caída de la fuerza impulsora de la permeación debido a la presencia de especies con una permeabilidad más baja o nula. De esta forma, por la presencia de moléculas de N₂ en el interior de los poros, el transporte de nuevas moléculas de H₂ hacia la capa de Pd se hace cada vez más difícil provocando una caída en la permeancia de H₂. El fenómeno de polarización por concentración es menos relevante para la configuración fuera-dentro, donde la capa de Pd se encuentra en contacto directo con la corriente de alimento y la difusión de H₂ hacia la capa activa es más fácil debido a la ausencia del medio poroso. Además, aunque la permeancia con H₂ puro sea menor para la configuración fuera-dentro, $4,29 \cdot 10^{-4}$ frente a $5,10 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0,5}$ para la configuración dentro-fuera, para contenidos de N₂ en el alimento mayores al 10 %, la permeancia obtenida en la configuración fuera-dentro comienza a ser mayor debido a la menor caída de la permeación para dicha configuración. Por último, hay que destacar cómo el valor de la permeancia con H₂ de la membrana Pd-SBA-15 en el modo fuera-dentro, que fueron realizados después de los del modo dentro-fuera, aumentó respecto al valor obtenido para los primeros ensayos con H₂ puro. Este hecho puede explicarse por la pérdida de selectividad de la membrana, explicada a continuación.

Por último, se llevó a cabo un ensayo de permeación con N₂ a 400 °C, para analizar la selectividad después de haber sido usada unas 150 h en total, y se obtuvo un valor de $\alpha_{\text{H}_2/\text{N}_2}$ entre 82 y 68 para fuerzas impulsoras de 0,5 a 2,5 bar. Por lo tanto, durante los ensayos de permeación, la capa de Pd dejó de ser completamente selectiva, aumentando la cantidad de permeado que pasa al otro lado de la membrana y provocando que el valor de la permeancia, obtenido a partir de los resultados experimentales, también aumente. Como la membrana Pd-SBA-15 también dejó de ser completamente selectiva se procede a caracterizar ambas membranas para comparar el estado de la capa de Pd.

5.1.5. CARACTERIZACIÓN POST-PERMEACIÓN

En primer lugar, aunque no sea una caracterización rigurosa, se compararon visualmente el estado de ambas membranas y se pudieron observar diferencias incluso a simple vista. En la Figura 5.14, se muestra una fotografía de las membranas, donde se puede apreciar cómo han aparecido defectos en la capa de Pd de la membrana SBA-15, mientras

que la superficie de la membrana Pd-SBA-15 no muestra aparentemente ningún signo de deterioro.

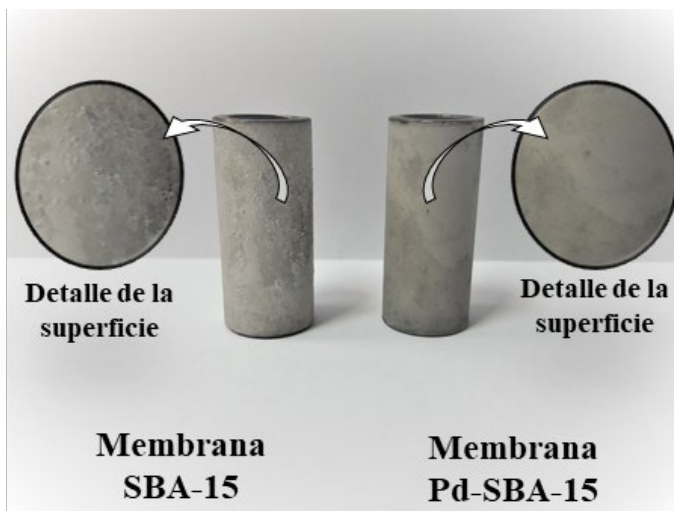


Figura 5.14. Fotografía de las membranas SBA-15 y Pd-SBA-15 tras los ensayos de permeación.

La superficie de las membranas y su sección transversal se analizó mediante SEM para observar la morfología del paladio después de haber sido usadas en los ensayos de permeación. Los resultados de la caracterización se muestran en la Figura 5.15. Cabe destacar que el aspecto de la superficie de ambas membranas antes de realizar los ensayos de permeación (Figura 5.8) era muy similar entre ellas. Sin embargo, después de los ensayos de permeación, se observaron varios defectos en la superficie de la membrana SBA-15 (Figura 5.15a) que no se apreciaron en la membrana Pd-SBA-15 (Figura 5.15b). La aparición de defectos en la membrana SBA-15 puede explicarse por la diferencia del coeficiente de expansión térmica de la SBA-15 (SiO_2) y el resto de componentes de la membrana (Pd y Fe, principalmente). No obstante, estos defectos no se han observado en la membrana Pd-SBA-15 a pesar de que contiene los mismos elementos y ha sido usada durante un mayor número de horas. En este contexto, la resistencia térmica de la membrana preparada con interfase de SBA-15 dopada con núcleos de Pd ha mejorado significativamente. El dopaje de la SBA-15 con Pd favorece el crecimiento de la capa de Pd desde el interior de los poros del soporte, donde se encuentran las partículas de SBA-15, lo que mejora el anclaje de la capa y su estabilidad frente a variaciones de temperatura.

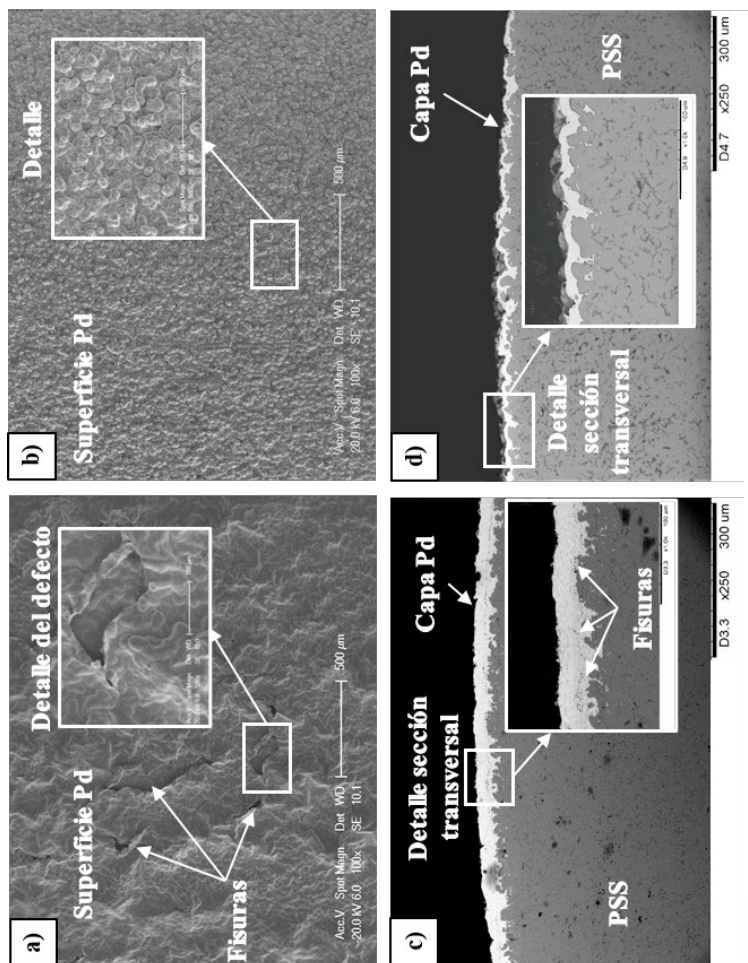


Figura 5.15. Imágenes de SEM de la superficie exterior y del corte transversal tras los ensayos de permeación de las membranas (a,c) SBA-15 y (b,d) Pd-SBA-15.

Observando las imágenes del corte transversal de ambas membranas, también se pueden observar algunos hechos relevantes. En primer lugar, comparando la morfología de la capa de Pd, se observa cómo la capa de la membrana SBA-15 (Figura 5.15c) tiende a formar una superficie plana en el exterior, mientras que la capa de la membrana Pd-SBA-15 (Figura 5.15d) tiende a seguir la morfología del soporte. Este hecho se debe a la notable diferencia de espesor entre ambas capas de Pd depositadas en cada membrana. Los espesores de Pd estimados mediante análisis gravimétricos, previamente mencionados, fueron 22,2 y 7,1 μm para las membranas SBA-15 y Pd-SBA-15, respectivamente. A partir de las imágenes de SEM del corte transversal de cada membrana (Figuras 5.15c y d), se observan espesores ligeramente superiores, alrededor de 29 y 11 μm para las membranas SBA-15 y Pd-SBA-15, respectivamente. La capa de Pd puede llegar a deformarse debido a los ensayos de permeación y la preparación de las muestras para los análisis de SEM. Sin embargo, la menor resistencia térmica de la membrana SBA-15 ha causado la formación de fisuras en la capa delaminándola en algunas zonas. Debido a esta deformación, el espesor observado en las imágenes de SEM es mayor que el estimado mediante la variación de masa durante la deposición del Pd. Esta variación entre ambos valores de espesor no es tan significativa para el caso de la membrana Pd-SBA-15, debido a la ausencia de fisuras. A pesar de la deformación de la capa de Pd durante los ensayos de permeación o la preparación de las muestras, se observa con claridad cómo, al emplear la interfase de Pd-SBA-15, se reduce notablemente el espesor final de la capa. Por último, en ambas membranas se aprecia una penetración similar de la capa de Pd en el interior de los poros del soporte, aunque la formación de la capa ocurre de manera distinta en cada membrana. En el caso de la membrana SBA-15, la capa crece desde los núcleos de Pd localizados en la superficie del soporte y la capa de Pd penetra en los poros debido al método ELP-PP que provoca el contacto de las disoluciones en los poros del soporte. El crecimiento de la capa de Pd en la membrana Pd-SBA-15 se da desde las partículas de Pd-SBA-15 depositadas en los poros del soporte, dando lugar a un mejor anclaje de la capa de Pd que mejora la resistencia de la membrana.

Recopilando toda la información obtenida de los ensayos de permeación y la caracterización de las membranas se pueden extraer varias conclusiones:

-El dopaje de la SBA-15 con núcleos de Pd antes de su incorporación al soporte como interfase ha permitido reducir significativamente, en torno a un 68 %, la masa de Pd necesaria para obtener una capa densa.

-Además esta reducción de Pd no solo ha mejorado la permeación debido al menor espesor de la capa, sino que también ha incrementado la resistencia térmica de la membrana.

-Sin embargo, se detectó en la membrana preparada con Pd-SBA-15 una pérdida de selectividad tras unas 150 h de ensayos de permeación, frente a las 55 h que soportó la membrana SBA-15, aunque dichas pérdidas en la membrana Pd-SBA-15 se deben a la formación de poros que no se han detectado mediante SEM y no por la aparición de fisuras en la capa de Pd.

-Aunque no se haya conseguido una membrana con una buena resistencia térmica, este método de deposición de partículas de interfase previamente dopadas abre una posibilidad a la utilización de nuevos materiales que, a priori, no serían compatibles para la preparación de membranas compuestas de Pd sobre soportes de PSS. Materiales como la SBA-15, con tamaños de poro pequeños y superficies específicas elevadas, podrían añadir una nueva función a la interfase como la de actuar de tamiz molecular para evitar que lleguen especies inhibitoras a la capa de Pd [235,236] o permitir que se produzcan reacciones químicas catalizadas por la propia interfase [72,237].

5.2. MEMBRANAS Pd/PSS PREPARADAS CON INTERFASE DE TiO₂

En el presente apartado, se muestran los resultados obtenidos para las membranas preparadas sobre soportes tubulares de PSS que contienen una capa interfase de TiO₂. En primer lugar, se han estudiado las propiedades superficiales y la capacidad de permeación de soportes PSS modificados con partículas de TiO₂ de distintos tamaños. Posteriormente, entre los soportes modificados con los distintos tamaños de partícula, se ha seleccionado aquel en el que el tamaño de poro del soporte se vio modificado sin reducir excesivamente la capacidad de permeación como el más apropiado para la deposición de la capa de Pd. Por último, se analizan las propiedades superficiales y el comportamiento en purificación de hidrógeno de las membranas compuestas de Pd resultantes con interfase de TiO₂, tanto activada con Pd como sin activación previa.

5.2.1. INCORPORACIÓN DE LA INTERFASE DE TiO₂

5.2.1.1. Selección del tipo de partículas de TiO₂

Como en el caso de la interfase de SBA-15, una vez depositado el TiO₂ sobre el soporte de PSS oxidado, la interfase resultante debe encontrarse principalmente en el interior de los poros de dicho soporte, al mismo tiempo que no se reduzca en exceso la capacidad de permeación. De esta forma, se reduciría la rugosidad y el tamaño de poro de la superficie del soporte para favorecer la deposición de una capa de Pd más fina.

Existe una amplia variedad de tamaños de partículas de dióxido de titanio comerciales disponibles. Además, la titania se puede encontrar con varias formas alotrópicas: anatasa, rutilo y brookita [238]. En este contexto, mientras se logre una capa interfase con las propiedades adecuadas, la forma alotrópica del TiO₂ no sería relevante ya que, en las condiciones de operación empleadas en los ensayos de permeación, no se daría un cambio entre las diferentes formas alotrópicas que pueda afectar a la integridad de la membrana [239].

Se han modificado tres soportes con tres tipos de partículas diferentes. La fase cristalina del TiO₂ se ha determinado mediante difracción de rayos X y el tamaño de partícula ha sido analizado mediante un Particle Size Analyzer NanoPlus-3. Los resultados obtenidos de la

caracterización de las partículas se recogen en la Tabla 5.5. La primera muestra utilizada consistía en una mezcla de 78 % de anatasa, 14 % de rutilo y un 8 % de fase amorfa con un tamaño de partícula medio de 0,2 μm , comúnmente denominada P25. La segunda muestra se trata de partículas de rutilo con un tamaño de partícula entre 0,9 y 1,6 μm . El tercer material utilizado como interfase está formado por partículas de anatasa con un tamaño de partícula de 10 μm .

Tabla 5.5. Resultados de la caracterización de la fase cristalina y el tamaño de partícula de los distintos materiales de TiO_2 utilizados como interfase.

Casa comercial	Composición partículas	Tamaño medio partícula (μm)
Evonik	P25: 78 % anatasa, 14 % rutilo y 8 % fase amorfa	0,2
Alfa-Aesar	100 % rutilo	0,9 - 1,6
GetNanoMaterials	100 % anatasa	10,0

Los soportes han sido modificados siguiendo el mismo método de recubrimiento por inmersión asistido con vacío y bajo las mismas condiciones. En los tres casos, se ha preparado una suspensión del 15 % p/p de TiO_2 y 2 % p/p de PVA, realizando una primera inmersión de 5 minutos sin vacío y una segunda inmersión de 5 minutos con vacío, retirando el material sobrante de la superficie tras la segunda inmersión. El material denominado P25 se utilizó para modificar el soporte PSS-TiO2-01, las partículas de rutilo se incorporaron sobre el soporte PSS-TiO2-02 y las de anatasa sobre el soporte PSS-TiO2-03.

Para conocer cuál es la capacidad de permeación de los soportes modificados con las distintas interfases de TiO_2 , se realizaron ensayos de permeación de N_2 a temperatura ambiente aplicando diferencias de presión de 0,5 y 1 bar. Los resultados obtenidos de estos ensayos de permeación se muestran en la Figura 5.16, junto con los resultados de permeación del soporte PSS original, el soporte PSS oxidado, y el soporte modificado con la capa interfase de SBA-15 usando suspensión del 15 % p/p (PSS-SBA-03), seleccionado en el estudio de interfases de SBA-15 y descrito en el apartado 5.1.2. Como ya se mencionó en el apartado 5.1.2, la oxidación del soporte reduce ligeramente la capacidad de permeación y es al añadir la capa interfase en el interior de los poros cuando se aprecia una caída de permeación significativa. El soporte PSS-TiO2-01, modificado con P25, posee una capacidad de permeación superior a la del

soporte PSS-SBA-03 y por encima de los valores establecidos por el DOE. Por otro lado, los soportes PSS-TiO₂-02 y PSS-TiO₂-03 presentan una caída drástica de la capacidad de permeación respecto al soporte oxidado.

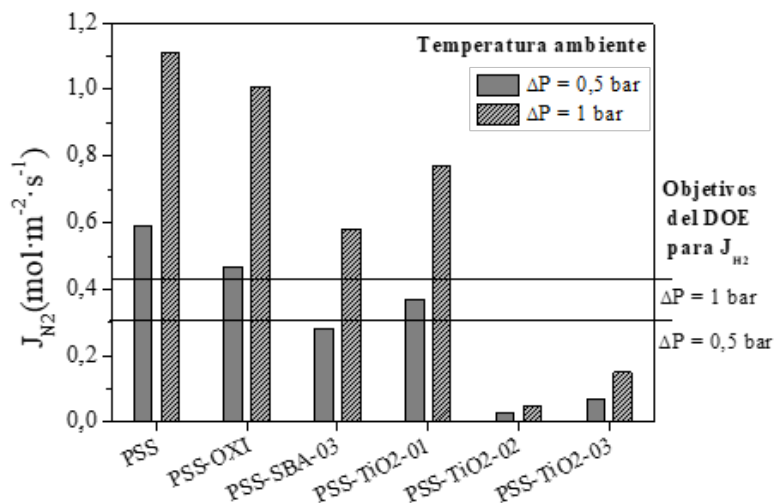


Figura 5.16. Resultados de permeación de N₂ con la configuración fuera-dentro del soporte original, el soporte oxidado y los soportes oxidados modificados con distintas interfases.

Teniendo en cuenta únicamente los valores de permeación obtenidos, parece que el soporte modificado con P25 podría ser el adecuado para preparar las membranas compuestas de Pd. Sin embargo, la forma en la que las partículas se distribuyen sobre los soportes también es relevante. Por ello, los soportes modificados se han analizado mediante SEM para observar la morfología de la capa de interfase. En la Figura 5.17, se muestran las imágenes de SEM obtenidas tras la modificación del soporte PSS oxidado con las distintas partículas de TiO₂, junto con la imagen del soporte oxidado original. Observando la superficie del soporte modificado con P25 (Figura 5.17b), se puede apreciar cómo las partículas de P25 han rellenado por completo los poros y la única porosidad que se aprecia existe en forma de grietas formadas en la capa interfase. A pesar de que el soporte PSS-TiO₂-01 presenta una capacidad de permeación que podría considerarse aceptable, una capa de interfase con grietas en lugar de poros no garantiza que se pueda formar una capa de Pd que recubra por completo el soporte y que posea una superficie suficiente para la permeación del H₂. En el caso de emplear partículas de rutilo (Figura 5.17c), parece que estas partículas tienen a aglomerarse y a formar una

capa densa en el interior de los poros. Este hecho justifica que el soporte PSS-TiO₂-02 presente la capacidad de permeación más baja de los tres analizados (Figura 5.16). Por último, en la superficie del soporte PSS-TiO₂-03 (Figura 5.17d), si bien se puede apreciar también la presencia de las partículas de TiO₂ en el interior de los poros del soporte, se puede observar cierta porosidad en las zonas donde se ha formado la capa interfase. Esto se debe probablemente a que el tamaño de estas partículas es el mayor de las tres muestras que se han analizado. Aunque la capacidad de permeación del soporte PSS-TiO₂-03 no haya sido elevada, es el único que presenta poros entre las partículas de interfase depositadas.

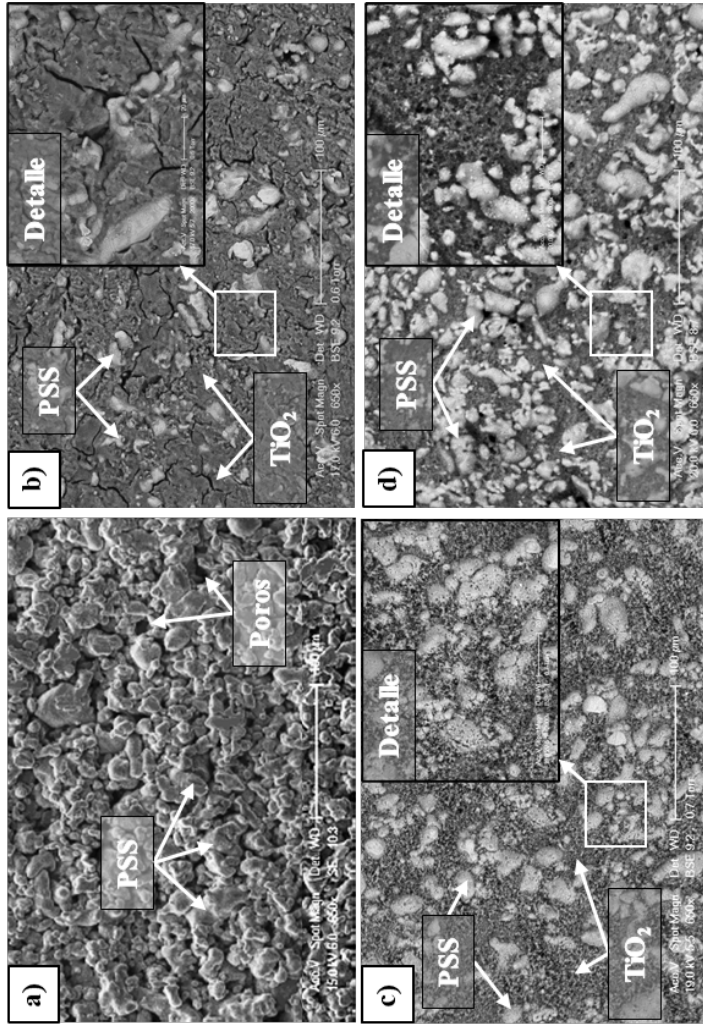


Figura 5.17. Imágenes de SEM del soporte (a) oxidado y de los soportes modificados (b) PSS-TiO₂-01, (c) PSS-TiO₂-02 y (d) PSS-TiO₂-03.

Después de analizar y comparar los resultados de capacidad de permeación y de SEM de los tres soportes modificados, se seleccionan las partículas de anatasa con un tamaño de 10 μm para depositar la capa interfase, al ser la única que presenta poros entre las partículas incorporadas al soporte. Sin embargo, dada la baja capacidad de permeación que presentó el soporte PSS-TiO₂-3 preparado con este material, se consideró necesario modificar el método de deposición de las partículas para depositar una menor cantidad de partículas y que aumentara la capacidad de permeación al mismo tiempo que se redujera el tamaño de los poros del soporte.

5.2.1.2. Optimización del método de deposición del TiO₂

Las propiedades superficiales de la interfase obtenida en la membrana PSS-TiO₂-03 (Figura 5.17d) podrían ser adecuadas para preparar las membranas de Pd. Sin embargo, antes, es necesario encontrar una forma de evitar obstruir los poros del soporte durante la deposición de la interfase.

En primer lugar, se ha seguido un procedimiento similar al utilizado con las partículas de SBA-15 en el que se varía la concentración de la suspensión utilizada para depositar la interfase. Se prepararon los soportes modificados PSS-TiO₂-04 y PSS-TiO₂-05 con suspensiones que contienen un 10 % y un 5 % p/p de TiO₂, respectivamente. Después de analizar y comparar la capacidad de permeación de los soportes, se observó que la variación de este valor respecto del obtenido con el soporte PSS-TiO₂-03 es menor del 5 % en ambos casos. Por lo tanto, en el caso del TiO₂, se puede suponer que habría que ir a concentraciones muy bajas para poder incorporar una menor cantidad de TiO₂. El principal problema de trabajar con concentraciones reducidas sería que un pequeño error en la cantidad de partículas que se añadan para prepararla modificaría de forma significativa el valor de la concentración real respecto del valor deseado. Por este motivo, se decide probar otro procedimiento para reducir la cantidad de partículas depositadas.

Durante la preparación de los soportes modificados con TiO₂, se observó una diferencia respecto de las membranas preparadas con SBA-15. Al retirar los soportes de la suspensión una vez transcurrido el tiempo de inmersión, se observó cómo la cantidad de material sobrante de los soportes modificados con TiO₂ era notablemente mayor, incluso tras la primera inmersión en la que no se aplica vacío. Este hecho da a entender

que la adhesión de las partículas de TiO₂ sobre los soportes metálicos es significativamente mayor que la adhesión de las partículas de SBA-15. Debido a esta observación, se decidió modificar el tiempo durante el que se aplica vacío en la segunda inmersión, manteniendo la concentración de la suspensión en un 15 % p/p. Así, se preparan dos soportes modificados: PSS-TiO₂-06, para el que se aplicó vacío durante los últimos 2 minutos y medio de la segunda inmersión, y PSS-TiO₂-07, para el que se aplicó vacío durante el último minuto de la segunda inmersión, en lugar de los 5 minutos de vacío aplicados en los soportes anteriores.

Los resultados de permeación de N₂ obtenidos con estas muestras se muestran en la Figura 5.18, comparándolos con los resultados obtenidos de otros soportes. Se aprecia cómo, a medida que se reduce el tiempo de vacío aplicado, aumenta la permeabilidad del soporte. Como se verá más adelante mediante la caracterización con SEM, al reducir el tiempo de vacío durante el recubrimiento por inmersión, se depositan una menor cantidad de partículas sobre el soporte. El soporte modificado PSS-TiO₂-07, en el que se aplica vacío durante el último minuto, tiene una capacidad de permeación similar a la del soporte PSS-SBA-03 seleccionado para la preparación de membranas de Pd con interfase de SBA-15. En este contexto, se decidió aplicar vacío solo durante el último minuto de la segunda inmersión empleando suspensiones con una concentración del 15 % p/p de partículas de anatasa con tamaño de partícula de 10 μm para la preparación de membranas compuestas de Pd con interfase de TiO₂. No se ha preparado ningún soporte sin aplicar vacío porque la aplicación de vacío es necesaria para que las partículas de interfase penetren en los poros del soporte en lugar de quedarse únicamente en la superficie externa. Aunque para el soporte modificado PSS-TiO₂-07 no se alcanza el objetivo del DOE para la diferencia de presión de 0,5 bar, para la diferencia de presión de 1 bar sí se supera. Dado que la diferencia de presión es la fuerza impulsora para la permeación en las membranas de Pd, se tiende a trabajar con diferencias de presión alejadas de 0 bar para alcanzar valores de permeación lo más altos posibles [240,241]. Además, como ya se comentó en el apartado 5.1.2., los ensayos de permeación con los soportes modificados se realizan con N₂, que da lugar a una capacidad de permeación menor en comparación con el H₂ debido al mayor tamaño de las moléculas de N₂. En este contexto, no es un problema que no se supere el objetivo de permeación del DOE para 0,5 bar.

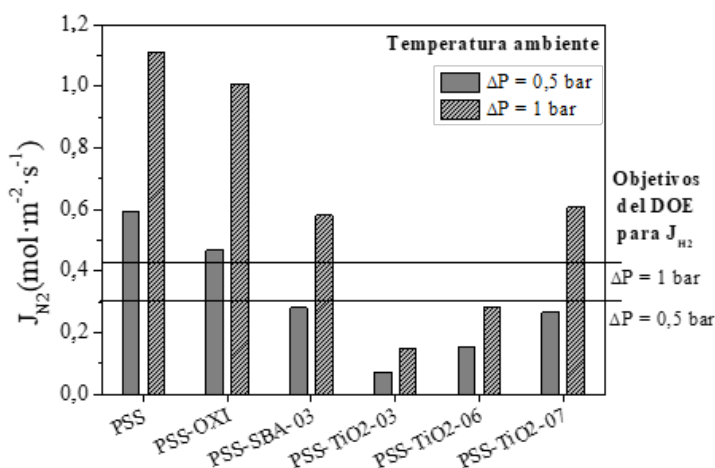


Figura 5.18. Resultados de permeación de N_2 con la configuración fuera-dentro del soporte original, el soporte oxidado y los soportes oxidados modificados con distintos tiempos de vacío durante la segunda inmersión.

Al igual que se hizo con las partículas de SBA-15, se comparó el efecto que tenía el empleo de partículas de TiO_2 con núcleos de Pd sobre la formación de la capa de Pd y el comportamiento de la membrana respecto al uso de partículas de TiO_2 sin dopar. Para ello, se utilizaron únicamente las partículas de anatasa seleccionadas previamente y utilizadas para preparar el soporte PSS-TiO2-07, al ser las únicas de las analizadas que permiten obtener una capa interfase con unas propiedades adecuadas. Para preparar las partículas de TiO_2 dopadas con Pd, se siguió el procedimiento detallado en el apartado 4.1.4.1.

Utilizando las partículas de TiO_2 dopadas con Pd ($Pd-TiO_2$) y siguiendo el mismo procedimiento empleado para la preparación de la membrana PSS-TiO2-07, se obtuvo el soporte modificado PSS-TiO2-08. Se llevó a cabo un ensayo de permeación con N_2 en el que se obtuvo un flujo de permeado sólo un 3,2 % menor respecto del valor medido para el soporte PSS-TiO2-07. Para estudiar con más detalle las propiedades de la capa interfase de $Pd-TiO_2$, se analizó las superficies de ambos soportes mediante SEM, obteniéndose las imágenes de la Figura 5.19. No se aprecia ninguna diferencia significativa entre la morfología de los soportes modificados. Este hecho, junto con el valor de permeación similar, permite afirmar que el proceso de dopaje de las partículas de TiO_2 con Pd no afecta a las propiedades superficiales de la capa interfase.

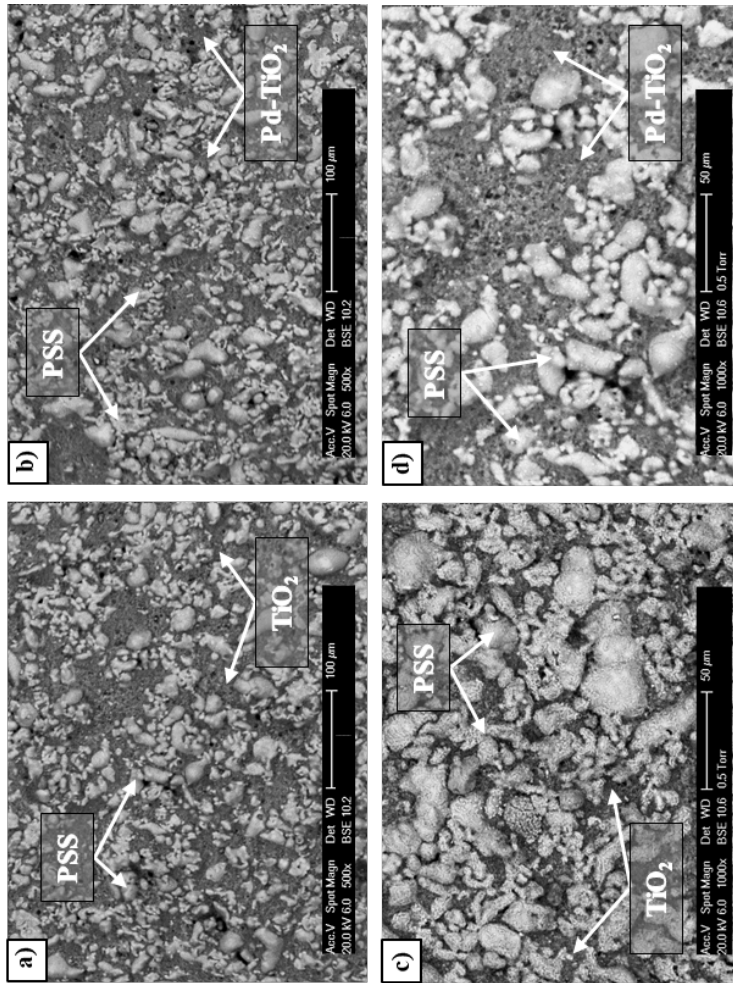


Figura 5.19. Imágenes de SEM después de depositar la capa interfase en los soportes PSS-TiO₂-07 (a, c) y PSS-TiO₂-08 (b, d).

5.2.2. INCORPORACIÓN DE LA CAPA DE Pd

La capa de Pd se depositó mediante el método ELP-PP sobre los soportes PSS-TiO₂-07 y PSS-TiO₂-08 obteniendo las membranas TiO₂ y Pd-TiO₂, respectivamente. El procedimiento seguido para la incorporación de la capa se mantuvo igual al seguido durante la preparación de las membranas con interfase de SBA-15. Durante los primeros ciclos de ELP-PP, la deposición se llevó a cabo durante 2 h y, cuando la ganancia de masa caía notablemente, se realizaron ciclos de 7 h hasta obtener una capa completamente densa. La evolución del incremento de masa con cada ciclo para cada membrana se muestra en la Figura 5.20.

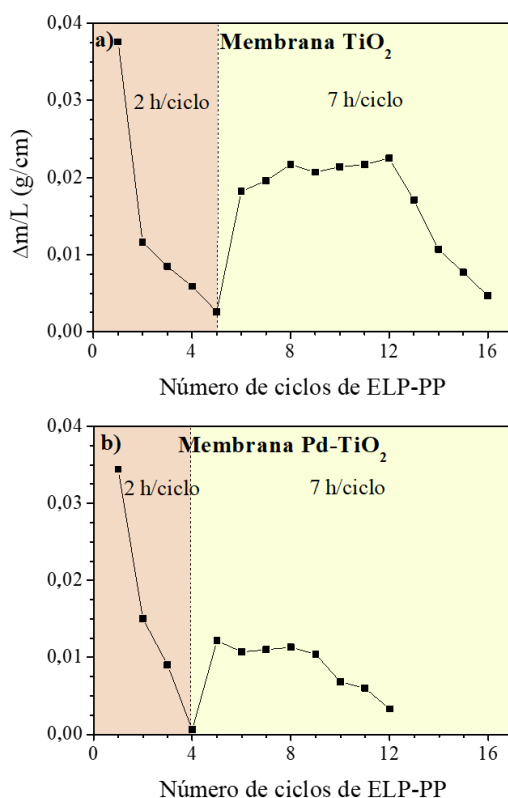


Figura 5.20. Evolución de la masa de Pd depositada durante el proceso de ELP-PP para la membrana preparada con interfase de (a) TiO₂ y (b) Pd-TiO₂.

En la Figura 5.20, se puede observar cómo se necesitan pocos ciclos de 2 h (alrededor de 4 ciclos) en ambos casos para que la ganancia de masa sea baja en comparación con la membrana preparada con SBA-

15 sin dopar (10 ciclos, Figura 5.7). Este hecho podría indicar que, empleando partículas de TiO₂ como interfase, se consigue una mayor reducción de la porosidad que con el material mesoestructurado SBA-15. Al comparar los ciclos con una duración de 7 h, se observa cómo el incremento de masa con las partículas de Pd-TiO₂ es menor y, además, se necesitan menos ciclos para la formación de una capa densa de Pd. Este comportamiento coincide con el observado durante la preparación de las membranas con interfase de SBA-15. El motivo, probablemente, sea el mismo: el uso de partículas de interfase que contienen núcleos de Pd y su incorporación en el interior de los poros del soporte favorecería la formación de la capa de Pd desde el interior de los poros. Esto, a su vez, permite que los poros se cierren con una cantidad de Pd menor de la que se necesitaría depositando una capa externa alrededor del soporte. En ambas membranas se asegura que la capa de Pd es completamente densa mediante una prueba de fugas con He a 3 bar y se estimó, mediante análisis gravimétrico, que el espesor de las membranas TiO₂ y Pd-TiO₂ es de 19,4 μm y 9,7 μm, respectivamente. En el caso de las membranas con interfase de SBA-15, se obtuvieron espesores estimados de 22,2 μm y 7,1 μm para las membranas con interfase de SBA-15 y Pd-SBA-15, respectivamente. El espesor estimado de las membranas resultantes con ambas interfases, SBA-15 y TiO₂, disminuye notablemente al utilizar partículas dopadas con Pd.

La superficie externa de las membranas se observó mediante SEM y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.21. Como se puede observar, la superficie de la capa de Pd exhibe una buena continuidad y homogeneidad, en ambas membranas. También se aprecian cavidades externas típicas de las membranas preparadas mediante ELP-PP, que aparecieron también en las membranas con interfase de SBA-15 (Figura 5.8) y cuya presencia puede explicarse por la amplia variedad de diámetros de poro del soporte, que deriva en estas irregularidades puntuales sobre la capa de Pd [242].

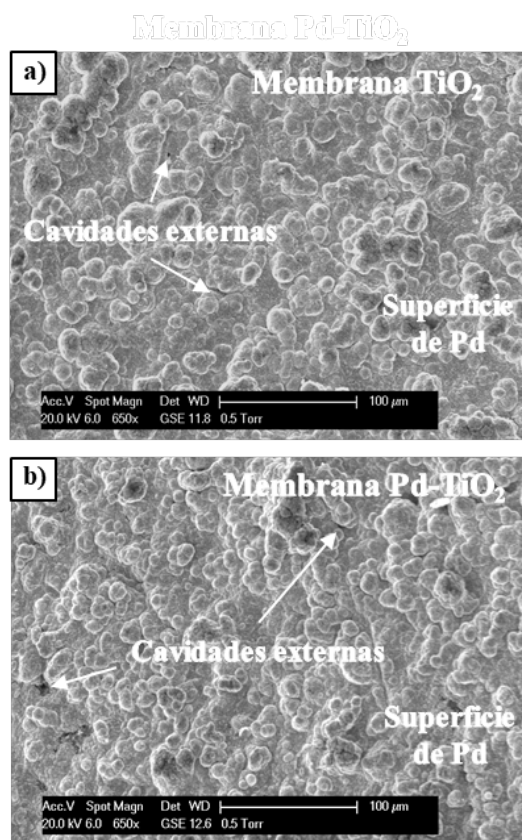


Figura 5.21. Imágenes de SEM de la superficie externa de las membranas (a) TiO_2 y (b) Pd-TiO_2 .

Antes de iniciar los ensayos de permeación con hidrógeno, es necesario asegurarse de que no existen poros en la capa de Pd de las membranas con interfase de TiO_2 y Pd-TiO_2 . Para comprobarlo se calienta la membrana a $400\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de nitrógeno y, posteriormente, se alimenta el gas solo por uno de los lados de la membrana con una diferencia de presión de 3 bar. De esta forma, pudo verificarse la estanqueidad de ambas membranas al no detectarse caudal de N_2 en el lado del permeado. Por lo tanto, las membranas fueron estables durante el aumento de temperatura y las capas de Pd depositadas permanecían siendo densas.

5.2.3. ENSAYOS DE PERMEACIÓN

El comportamiento de las membranas con interfase de TiO_2 se analizó mediante ensayos de permeación con temperaturas entre 350 y

450 °C y diferencias de presión de hasta 3 bares. Durante todos los experimentos, se mantiene el lado del permeado a presión atmosférica y, en algunos experimentos, se ha utilizado N₂ como gas de arrastre. Se ha llevado a cabo la permeación de gases desde el exterior hacia el interior de la membrana (modo fuera-dentro) y desde el interior hacia el exterior (modo dentro-fuera), alimentando corrientes de H₂ y N₂ puras y mezclas H₂/N₂ con concentraciones de N₂ de hasta el 30 %.

5.2.3.1 Ensayos de permeación con H₂ puro

En primer lugar, se llevaron a cabo ensayos de permeación alimentando H₂ puro a 400 °C sin utilizar gas de arrastre en la zona de permeado y aplicando diferencias de presión entre 0,5 y 2,5 bar con ambos modos de permeación dentro-fuera y fuera-dentro. Los resultados de dichos ensayos de permeación de las membranas TiO₂ y Pd-TiO₂ se muestran en la Figura 5.22.

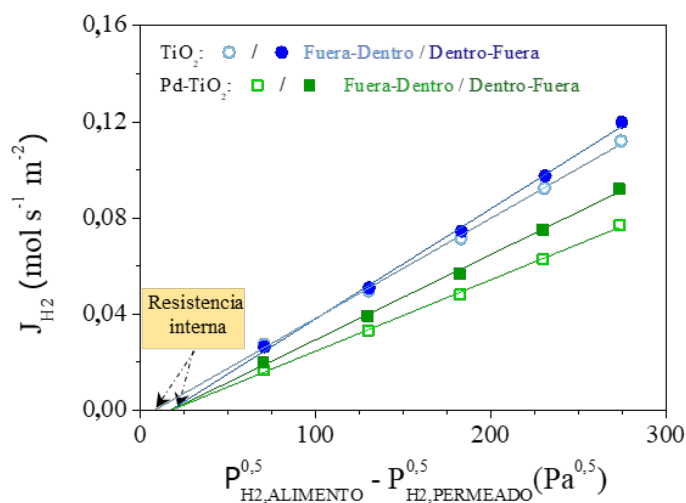


Figura 5.22. Resultados de permeación de H₂ puro a 400 °C de las membranas (a) TiO₂ y (b) Pd-TiO₂.

En la Figura 5.22, se observa un buen ajuste lineal de los datos obtenidos, aunque también se aprecia una desviación respecto del origen de ordenadas que predice la Ley de Sieverts. Como se ha mencionado en el apartado 5.1.4.1, las membranas de Pd preparadas mediante el método ELP-PP presentan este tipo de comportamiento debido a la deposición parcial de paladio en los poros del soporte [149,165,225]. A partir de esta desviación respecto del origen de coordenadas (0,0), se pueden obtener

unos valores de la resistencia interna a la permeación de la membrana TiO_2 de unos 8 y 15 $\text{Pa}^{0.5}$ para los modos de permeación fuera-dentro y dentro-fuera, respectivamente. Para la membrana Pd- TiO_2 , se ha obtenido un valor de la resistencia interna alrededor de 18 $\text{Pa}^{0.5}$ para ambos modos. En todos los casos, estas resistencias son menores que las obtenidas con las membranas con interfase de SBA-15 (sin dopar: 25 $\text{Pa}^{0.5}$, para ambos modos de operación y dopada: 25 $\text{Pa}^{0.5}$ para fuera-dentro y de 45 $\text{Pa}^{0.5}$ en el modo dentro-fuera). Al emplearse como interfase partículas de TiO_2 activadas con núcleos de Pd para preparar la membrana Pd- TiO_2 , se favorece la deposición de Pd en el interior de los poros del soporte, donde se encuentran dichas partículas, lo que deriva en una mayor resistencia interna a la permeación de H_2 . La membrana Pd-SBA-15, analizada en el apartado 5.1.4.1., en la que se consiguió una mayor penetración de la capa de Pd en los poros del soporte respecto a la interfase sin dopar, también presentó valores de resistencia interna más altos que la membrana homóloga con interfase de SBA-15 sin dopar.

En la Figura 5.22, también se puede analizar la influencia de la configuración de permeación sobre la capacidad de permeación de la membrana. Cuando se opera en el modo dentro-fuera, se obtiene una permeación mayor en ambas membranas, comportamiento que se detecta por una mayor pendiente en los resultados y que coincide con el observado en las membranas con interfase de SBA-15. La explicación a este fenómeno ha sido detallada en el apartado 5.1.4.1. Brevemente, este fenómeno se ha detectado en otros estudios con membranas preparadas mediante ELP-PP [225] y puede explicarse por una diferencia entre la presión medida y la real, provocada por la presencia de Pd en los poros. De esta forma, aunque se trabaje con la misma diferencia de presión en ambos modos de permeación, la presión real en cada lado de la capa de Pd sería distinta a la medida y estaría afectada por la cantidad de Pd en los poros del soporte. En la membrana Pd- TiO_2 , se puede observar una variación de la permeación al cambiar el modo mayor que la observada en la membrana TiO_2 . El corte transversal de cada membrana mediante SEM para conocer la morfología de cada capa de Pd se mostrará en el apartado 5.2.4. observándose que la membrana Pd- TiO_2 contiene una mayor cantidad de Pd en los poros del soporte y su comportamiento observado es coherente con la hipótesis anterior.

Por último, hay que destacar que la membrana TiO_2 presenta una capacidad de permeación mayor, a pesar de haber requerido una cantidad

de Pd mayor para su preparación que la membrana preparada con partículas de Pd-TiO₂. Dicho comportamiento es el contrario al observado en las membranas preparadas con interfase de SBA-15 (Figura 5.9). En este sentido, hay que tener en cuenta que la formación de la capa de Pd depende de las propiedades superficiales de los soportes de PSS modificados con la interfase. Aunque la permeación de N₂ de los soportes modificados con partículas de SBA-15 y TiO₂ sean parecidas (Figura 5.18), la superficie exterior del soporte puede no serlo, debido a que, en un caso, se utilizan partículas porosas de unos 0,6 μm (SBA-15) y, en el otro, partículas no porosas de unos 10 μm (TiO₂).

Para seleccionar la capa interfase adecuada, se han caracterizado los soportes mediante SEM y ensayos de permeación con N₂ centrándose en la capacidad de permeación del soporte modificado, pero estas técnicas no proporcionan información que permita comparar de forma detallada las propiedades de cada capa interfase. Por lo tanto, en este caso, es complicado proporcionar una explicación detallada del fenómeno observado. Sin embargo, con las imágenes de las membranas con interfase de TiO₂, que se mostrarán en el apartado 5.2.4, sí se puede concluir que, en el caso de emplear partículas de TiO₂ dopadas con Pd, la deposición de Pd en el interior de los poros del soporte se encuentra más favorecida que en el caso en el que se emplean las partículas de TiO₂ sin dopar. Al depositarse una mayor cantidad de Pd en los poros del soporte con interfase de Pd-TiO₂, aumentaría el espesor real de la capa y, por tanto, la permeación es menor que la observada en la membrana TiO₂ donde se ha empleado una mayor cantidad de Pd pero que resulta en un menor espesor al depositarse principalmente sobre la superficie.

Tras los ensayos con H₂ puro a 400 °C, se llevaron a cabo de nuevo ensayos de permeación con N₂ a 400 °C aplicando diferencias de presión de hasta 3 bar con ambas membranas. No se detectó caudal de permeado en ninguno de los casos, confirmando que las membranas eran estables a las condiciones de operación utilizadas y completamente selectivas hacia el hidrógeno. A continuación, se llevaron a cabo ensayos de permeación a temperaturas entre 350 y 450 °C con diferencias de presión entre 0,5 y 2,5 bar, trabajando con ambos modos de permeación, y los resultados obtenidos se recogen en la Figura 5.23. Se obtuvo un buen ajuste lineal de los resultados experimentales para todas las condiciones. También se observó el comportamiento esperado de las membranas de Pd en el que el flujo de H₂ aumenta con el incremento de temperatura.

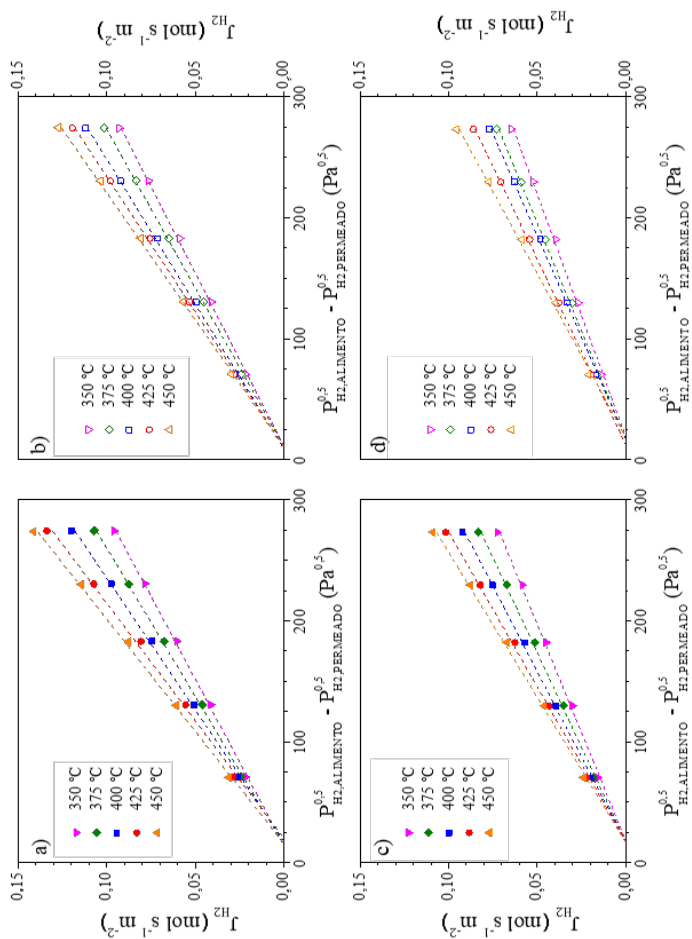


Figura 5.23. Resultados de permeación de H₂ puro para temperaturas entre 350 y 450 °C de la membrana TiO₂ en el modo (a) dentro-fuera y (b) fuera-dentro y la membrana Pd-TiO₂ en el modo (c) dentro fuera y (d) fuera-dentro.

Mediante el ajuste lineal de los datos experimentales, se pudo obtener el valor de la permeancia a cada temperatura y modo de permeación, que se recogen en la Tabla 5.6. Observando los resultados mostrados en la Figura 5.23 y comparando los valores de permeancia obtenidos en la Tabla 5.6, se aprecia el mismo comportamiento de las membranas que el observado a 400 °C: la capacidad de permeación de la membrana TiO₂ es mayor y el caudal de permeado aumenta al operar en el modo dentro-fuera. Comparando con las membranas de SBA-15, la influencia del modo de operación es similar, siendo mayores las permeancias en el modo dentro-fuera que en el modo fuera-dentro, pero cambia si se comparan los resultados con las membranas dopadas y sin dopar. Como se explico en detalle al comentar la Figura 5.22, en el caso del TiO₂, las permeancias de la membrana con interfase dopada son menores que con la interfase sin dopar, mientras que en el caso de la SBA-15, con la interfase dopadas eran mayores.

Tabla 5.6. Valores de permeancias de las membranas TiO₂ y Pd-TiO₂ para temperaturas entre 350 y 450 °C y ambos modos de permeación.

	Membrana TiO ₂		Membrana Pd-TiO ₂	
	k (10 ⁻⁴ mol·m ⁻² ·s ⁻¹ ·Pa ^{-0,5})		k (10 ⁻⁴ mol·m ⁻² ·s ⁻¹ ·Pa ^{-0,5})	
Temperatura (°C)	Dentro-Fuera	Fuera-Dentro	Dentro-Fuera	Fuera-Dentro
350	3,64	3,49	2,90	2,49
375	4,06	3,80	3,19	2,80
400	4,59	4,17	3,55	2,97
425	5,13	4,46	3,91	3,27
450	5,38	4,75	4,17	3,70

A partir de la permeancia obtenida a cada temperatura y empleando la ecuación de tipo Arrhenius linealizada (ecuación 13) descrita en el apartado 5.1.4.1, se puede obtener el valor de la energía de activación para cada membrana. La representación de los datos experimentales de cada membrana y cada modo de permeación siguiendo la ecuación de tipo Arrhenius linealizada se muestra en la Figura 5.24. Los valores de la energía de activación obtenidos para la membrana TiO₂ en el modo fuera-dentro y dentro-fuera han sido 11,7 y 15,3 kJ·mol⁻¹, respectivamente, mientras que para la membrana Pd-TiO₂ han sido de 14,0 y 14,1 kJ·mol⁻¹. Los valores obtenidos para ambas membranas se encuentran entre 10 y 30 kJ·mol⁻¹, que es el intervalo típico reportado en bibliografía [228].

Comparando con los valores obtenidos para SBA-15, lo más destacable es que, en este caso, la energía de activación de las dopadas son menores, cuando con SBA-15 eran superiores a 30 kJ mol⁻¹, lo que indicaba una posible influencia en el control de la velocidad del proceso de la etapas superficiales, fenómeno que con las de TiO₂ no parece darse.

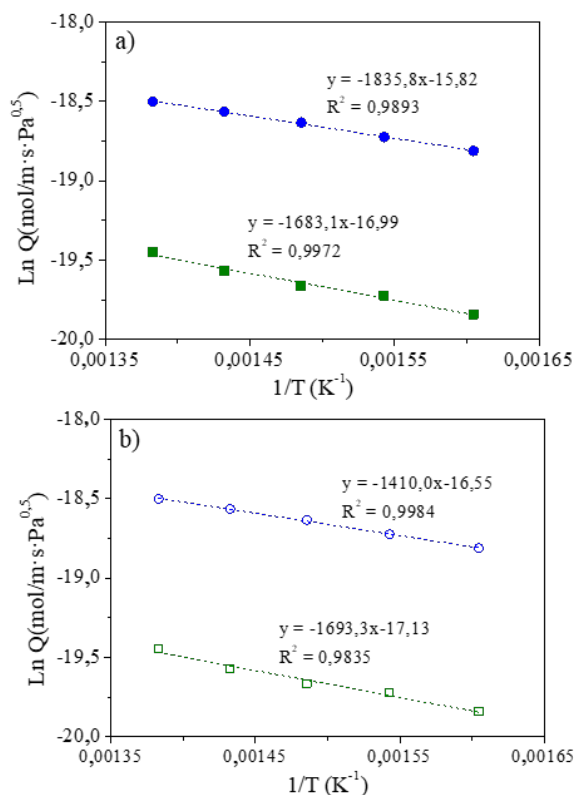


Figura 5.24. Representación del logaritmo neperiano de la permeabilidad frente al inverso de la temperatura para las membranas TiO₂ (círculos) y Pd-TiO₂ (cuadrados) operando en el modo de permeación (a) dentro-fuera y (b) fuera-dentro.

Al finalizar los ensayos de permeación a distintas temperaturas, se midió de nuevo la permeación de N₂ a 400 °C aplicando hasta 3 bar de diferencia de presión. No se observó caudal de permeado de N₂ para ninguna de las membranas. Por lo tanto, se puede afirmar que el valor de α_{H_2/N_2} infinito hacia el H₂ se ha mantenido tras los ensayos y que ambas membranas son estables a todas las temperaturas estudiadas.

Con la información obtenida de los ensayos de permeación con H₂ puro de las membranas preparadas con las interfases de TiO₂, se puede

comparar su comportamiento con otras membranas. En la Tabla 5.7 se recoge información de otras membranas soportadas de Pd preparadas mediante deposición no electroquímica sobre soportes de alúmina o PSS que contienen distintas interfases. Como ya se comentó en el apartado 5.1.4.1 al comparar las membranas con interfase de SBA-15 con otras membranas, una comparación rigurosa de las membranas es complicada debido a las diferentes propiedades morfológicas de los soportes empleados, las múltiples condiciones de operación estudiadas y la formación o no de una capa de Pd completamente densa. De forma resumida, los soportes de alúmina tienen una rugosidad y un tamaño de poro menor que los soportes PSS, por lo que dan lugar a capas de Pd más finas, incluso sin una capa interfase. Por otro lado, una capa de Pd gruesa suele dar lugar a selectividades hacia el H₂ completas, mientras que para espesores bajos no todas las membranas poseen una selectividad completa. Si se comparan los resultados de las membranas con interfase de TiO₂ de la presente tesis doctoral con las publicadas en literatura, se aprecia que el espesor de Pd se encuentra dentro del intervalo típico para las membranas de Pd preparadas sobre soportes PSS. Respecto al valor de la permeanza, se han reportado membranas con valores de permeanza mayores, aunque con selectividades que no son completas. Comparando los valores de permeanza de las membranas con una selectividad completa, las membranas con interfase de TiO₂ presentan valores dentro del intervalo típico.

Con los datos obtenidos, también se puede comparar el comportamiento de las membranas con interfase de SBA-15 y de TiO₂. En primer lugar, cabe destacar que debido a la baja estabilidad de las membranas de SBA-15, en la Tabla 5.7, solo se muestran las permeanzas a 400 °C de las membranas de SBA-15 que fueron medidas cuando las membranas presentaron una selectividad completa. Con ambas interfases, se obtiene una reducción del espesor de Pd estimado al utilizar las partículas de interfase dopadas con Pd. Comparando el comportamiento de las membranas con la interfase sin dopar, la membrana de TiO₂ presentó una permeanza mayor que la membrana SBA-15. Este comportamiento se explica porque, en ambos casos, la capa de Pd se deposita mayoritariamente sobre la superficie externa del soporte PSS y, en el caso de la membrana TiO₂, el espesor de esta capa es 2,8 μm menor. Respecto al comportamiento de la membrana Pd-TiO₂, la comparación con el resto de las membranas requiere de conocer algún dato adicional

sobre dicha membrana. Como se analizará en el apartado 5.2.4., la capa de Pd en la membrana Pd-TiO₂ penetró más en los poros que la capa formada en el resto de las membranas. Por este motivo, el espesor total del Pd que tiene que recorrer el H₂ para atravesar la membrana es mayor y la permeación se ve reducida respecto a la membrana TiO₂. A pesar de la menor capacidad de permeación para la membrana Pd-TiO₂, el intervalo de permeancias de la membrana Pd-TiO₂ incluye el valor de permeancia de la membrana Pd-SBA-15 a 400 °C.

Tabla 5.7. Datos de ensayos de permeación de membranas compuestas de paladio con interfases cerámicas.

Membrana	Método de preparación	Espesor (μm)	T (°C)	ΔP (kPa)	Permeanza (mol/s·m ² ·Pa ^{0,5})	α _{H2/N2}	Referencia
Al ₂ O ₃ /Pd	ELP	7-15	400	50-250	6,99·10 ^{-4(e)}	100-1000	[230]
Al ₂ O ₃ /Pd	ELP	7	350-450	200-800	5,85·10 ^{-5(e)}	7500	[231]
PSS/Pd	ELP	10	400	10-700	8,69·10 ^{-4(e)}	11800	[231]
PSS/YSZ/Pd	ELP	13,8	350-450	30-250	2,80-4,75·10 ^{-4(e)}	∞	[164]
PSS/YSZ/Pd	ELP	20	400	0-100	6,45·10 ^{-4(e)}	340-400	[232]
PSS/NaA/Pd	ELP	19	450	50	1,1·10 ⁻³	608	[233]
PSS/CeO ₂ /Pd	ELP-PP	13	500	100-200	3,38·10 ^{-5(e)}	∞	[243]
PSS/Pd-CeO ₂ /Pd	ELP-PP	9,1	350-450	100-200	4,46-6,39·10 ⁻⁴	≥10000	[168]
PSS/SBA-15/Pd	ELP-PP	22,2	400	50-250	1,99·10 ^{-4(b)}	∞ ^(b)	Presente Tesis Doctoral
PSS/Pd-SBA-15/Pd	ELP-PP	7,1	400	50-250	3,81·10 ^{-4(b)}	∞ ^(b)	Presente Tesis Doctoral
PSS/TiO ₂ /Pd	ELP-PP	19,4	350-450	50-250	3,64-5,38·10 ⁻⁴	∞ ^(b)	Presente Tesis Doctoral
PSS/Pd-TiO ₂ /Pd	ELP-PP	9,7	350-450	50-250	2,80-4,17·10 ⁻⁴	∞ ^(b)	Presente Tesis Doctoral

^a Valores de permeanza calculados a partir de los datos originales

^b Valor obtenido al inicio de los ensayos de permeación

5.2.3.2. Ensayos de permeación con mezclas H₂/N₂

Con el objetivo de estudiar cómo afectan distintas mezclas a la capacidad de permeación de las membranas, se llevaron a cabo ensayos de permeación a 400 °C, variando el contenido de N₂ en la corriente de alimento entre el 0 y el 30 % y aplicando diferencias de presión entre 0,5 y 2,5 bar. Los resultados obtenidos para cada membrana y cada modo de operación se muestran en la Figura 5.25.

En ambas membranas, se observa la tendencia esperada en la que, al aumentar la cantidad de N₂ en el alimento, disminuye la difusión del H₂ desde la corriente de alimento hasta la superficie del Pd que conlleva una reducción del flujo de H₂ permeado. Además, se mantiene que la membrana TiO₂ tiene una capacidad de permeación mayor en todas las condiciones estudiadas que la membrana preparada con las partículas de interfase dopadas con Pd. Respecto a las resistencias iniciales, en la Tabla 5.8, se resumen los valores de las resistencias internas durante los ensayos de permeación con distintas mezclas H₂/N₂ para las dos membranas de TiO₂. Con fines comparativos se incluyen también los valores de la membrana de SBA-15 dopada, comentados en el apartado 5.1.4.2.

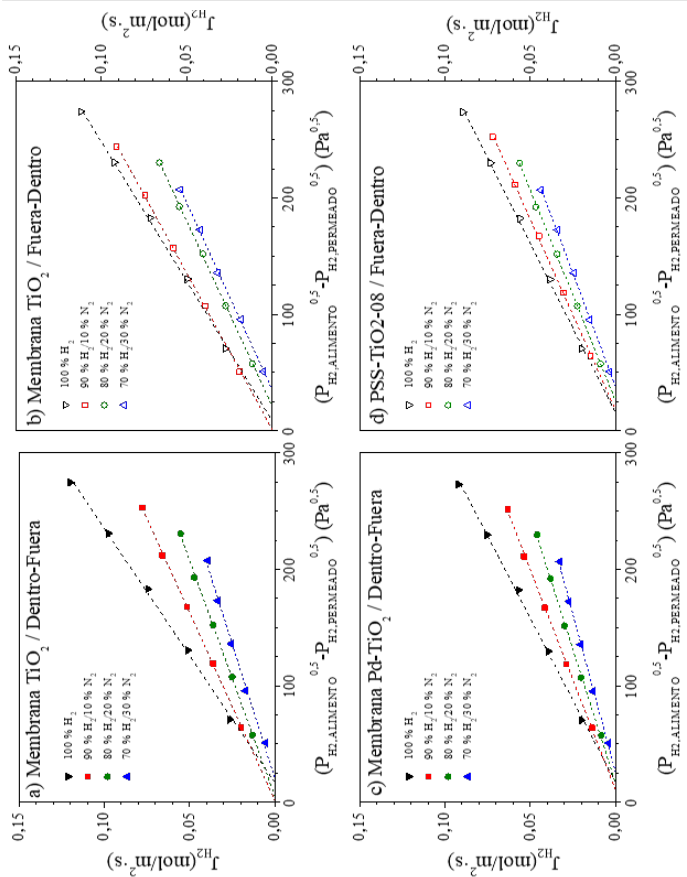


Figura 5.25. Resultados de permeación de H₂ utilizando distintas mezclas de H₂/N₂, fuerzas impulsoras entre 0,5 y 2,5 bar y para las configuraciones dentro-fuera y fuera-dentro para las membranas (a,b) TiO₂ y (c,d) Pd-TiO₂.

Tabla 5.8. Resistencias internas en ensayos de permeación con mezclas H₂/N₂ de las membranas de Pd con interfases de Pd-SBA, TiO₂ y Pd-TiO₂.

Membrana	Dentro-Fuera				Fuera-Dentro			
	H ₂ puro	10 % N ₂	20 % N ₂	30 % N ₂	H ₂ puro	10 % N ₂	20 % N ₂	30 % N ₂
Pd-SBA-15	37	1	10	21	30	14	21	18
TiO ₂	17	2	5	21	8	1	21	35
Pd-TiO ₂	17	11	17	26	15	18	26	38

En primer lugar, se observa que para las membranas con TiO₂, al igual que las de SBA-15, al introducir N₂ en la corriente, la resistencia interna inicialmente disminuye (para 10% N₂) y luego comienza a aumentar, según aumente el contenido en N₂, para ambos modos de operación. La diferencia entre las membranas con diferente interfase es que, en el caso de las de TiO₂, con la mezcla de un 30% de nitrógeno, la resistencia supera incluso a la de la corriente de H₂ puro, mientras que en el caso de la SBA-15, no llegaba a ocurrir. Con lo cual, parece que este efecto es más importante en el caso de las membranas de SBA-15 que en las de TiO₂, aunque se ha encontrado una explicación que pueda justificarlo. Para lograr una mayor comprensión de la variación del valor de la resistencia interna, sería necesario un diseño de experimentos que permita estudiar en mayor profundidad este fenómeno.

Para cada una de las condiciones estudiadas, se obtuvo el valor de la permeanza a partir del ajuste lineal de los datos experimentales. Con estos valores, se calculó la ratio entre la permeanza para cada una de las corrientes de alimento (k_i) y la permeanza obtenida cuando se alimenta hidrógeno puro ($k_{H_2 \text{ puro}}$). Los valores de la permeanza de cada caso junto con la ratio ($k_i/k_{H_2 \text{ puro}}$) obtenido se recogen en la Tabla 5.9.

Tabla 5.9. Valor de la permeanza a 400 °C y del ratio de permeanzas calculado para distintas mezclas de H₂/N₂ de las membranas con interfase de TiO₂.

Membrana	Mezcla	Fuera-Dentro		Dentro-Fuera	
		k_i (10 ⁻⁴ mol·m ⁻² · s ⁻¹ ·Pa ^{-0,5})	k_i/k_{H_2} Puro	k_i (10 ⁻⁴ mol·m ⁻² · s ⁻¹ ·Pa ^{-0,5})	k_i/k_{H_2} Puro
TiO ₂	100 % H ₂	4,166	1	4,586	1
	90 % H ₂ - 10 % N ₂	3,721	0,893	3,100	0,676
	80 % H ₂ - 20 % N ₂	3,146	0,755	2,467	0,538
	70 % H ₂ - 30 % N ₂	3,112	0,747	2,165	0,472

	100 % H ₂	3,424	1	3,550	1
Pd-TiO ₂	90 % H ₂ - 10 % N ₂	3,047	0,890	2,642	0,744
	80 % H ₂ - 20 % N ₂	2,763	0,807	2,172	0,612
	70 % H ₂ - 30 % N ₂	2,568	0,750	1,847	0,520

Además, en la Figura 5.26, se ha representado el valor de la ratio de las permeancias en función de la mezcla de alimento para cada membrana.

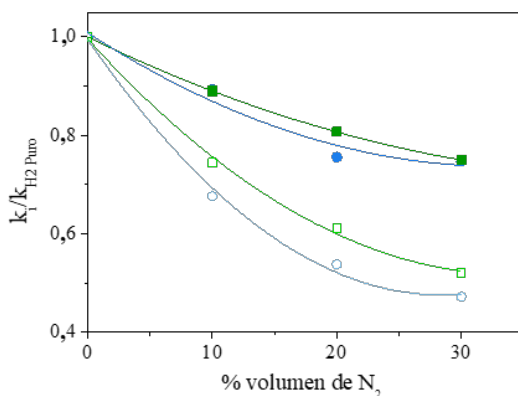


Figura 5.26. Valores de $k_i/k_{H_2 \text{ puro}}$ para distintos contenidos de N₂ de las membranas TiO₂ (círculos) y Pd-TiO₂ (cuadrados) en el modo de permeación fuera-dentro (rellenos) y dentro-fuera (huecos).

El comportamiento obtenido para ambas membranas es el mismo que el observado en el mismo tipo de ensayo para la membrana Pd-SBA-15 (apartado 5.1.4.2). La presencia de nitrógeno en el alimento provoca una caída de permeación debido al fenómeno denominado polarización por concentración [135,234]. Este fenómeno se vuelve más relevante en el modo dentro-fuera por la presencia del medio poroso en el lado del alimento. Las moléculas de N₂ presentes en el interior de los poros que no pueden atravesar la capa de Pd incrementan el efecto de dicho fenómeno provocando una caída significativa en la capacidad de permeación. Cuando se lleva a cabo la permeación en el modo fuera-dentro la difusión del H₂ desde la corriente de alimento hasta la capa de Pd es más fácil y, por tanto, el efecto de la polarización por concentración es menor en este caso. También se observa, en la Figura 5.26, que la tendencia a medida que aumenta el contenido de N₂ para ambas membranas es similar. Por lo tanto, se puede afirmar que la caída de permeación al alimentar mezclas de gases está relacionada con la

configuración de la permeación y la estructura de la membrana, mientras que el espesor de la capa de Pd no tiene tanta influencia en dicha caída de permeación. Respecto a las diferentes interfases, se ve que las permeancias de la membrana con la interfase sin dopar, son mayores que la dopada, lo que es coherente con los resultados en los experimentos de permeación con H₂ puro.

De la misma forma que al finalizar los ensayos anteriores, se lleva a cabo un ensayo de permeación con N₂ a 400 °C aplicando una diferencia de presión de hasta 3 bar. Hasta este punto, cada membrana ha estado sometida durante unas 120 h a las distintas condiciones de operación de los ensayos de permeación. La membrana Pd-TiO₂ mantiene la selectividad infinita hacia el H₂, mientras que, para la membrana TiO₂, el valor de α_{H_2/N_2} a 2,5 bar desciende en torno a 400. Por lo tanto, se puede concluir que la activación previa a la incorporación en el soporte de las partículas de TiO₂ usadas como interfase aumenta la estabilidad de las membranas compuestas de Pd preparadas mediante ELP-PP. Debido a la caída de selectividad observada en la membrana TiO₂, aunque el valor total de flujo permeado es mayor, para el resto de los ensayos de permeación se llevan a cabo solo para la membrana Pd-TiO₂.

5.2.3.3. Ensayos de permeación con gas de arrastre

Es interesante estudiar el efecto sobre la permeación de una corriente de gas de arrastre en el lado del permeado, debido a que es una de las posibles formas de incrementar el flujo de permeado de las membranas de Pd. Emplear un gas de arrastre podría ayudar a trabajar con presiones menores sin perder capacidad de permeación, pero para obtener H₂ puro sería necesario una etapa adicional para separar el H₂ del gas de arrastre [188]. Por tanto, el gas de arrastre debe ser fácilmente separable del H₂ para permitir la obtención de H₂ de elevada pureza sin un coste elevado. En este contexto, el vapor de agua se plantea como una buena opción porque puede ser eliminado fácilmente por condensación. No obstante, en las investigaciones publicadas, se suele utilizar nitrógeno porque requiere de instalaciones más sencillas y evita los costes de generar vapor de agua.

Por ello, en esta investigación se han llevado a cabo ensayos de permeación con la membrana que contiene la interfase de Pd-TiO₂ empleando N₂ como gas de arrastre. Al emplear un gas de arrastre, se disminuye la presión parcial de H₂ en el lado del permeado, lo que permite

trabajar con una fuerza impulsora mayor sin modificar las condiciones en el lado del retenido. Los ensayos se han llevado a cabo a 400 °C para las configuraciones de permeación dentro-fuera y fuera-dentro, alimentando 250 Nml·min⁻¹ de H₂ puro como alimento y caudales de gas de arrastre entre 0 y 260 Nml·min⁻¹ de N₂. En la Figura 5.27, se recogen los resultados obtenidos de dichos ensayos tras aplicar diferencias de presión entre el lado del retenido y del permeado entre 1 y 2 bar. El resultado de la permeación aparece expresado como la ratio entre el caudal de H₂ permeado medido con el gas de arrastre ($Q_{H_2}^*$) y el caudal de H₂ permeado sin gas de arrastre (Q_{H_2}).

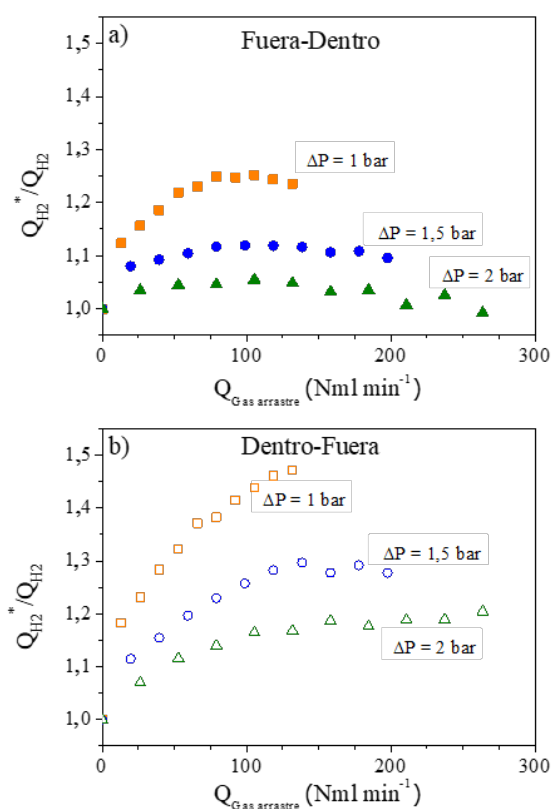


Figura 5.27. Resultados de permeación a 400 °C con distintos caudales de N₂ como gas de arrastre y distintas fuerzas impulsoras para la membrana Pd-TiO₂ en el modo de configuración (a) fuera-dentro y (b) dentro-fuera.

En general, se observa cómo la permeación aumenta a medida que se alimenta un mayor caudal de gas de arrastre, salvo para los caudales de N₂ más altos de los que se han ensayado en cada caso, donde tiende a

estabilizarse. Para una presión constante en el lado del retenido, un incremento del caudal de gas de arrastre provoca una dilución del H_2 en el permeado, reduciendo su presión parcial y, como consecuencia, incrementando la fuerza impulsora del proceso. Cuando el caudal de gas de arrastre es elevado, el H_2 del permeado se encuentra muy diluido y la contribución del gas de arrastre para diluciones mayores es limitada. Además, en el modo fuera-dentro la influencia del gas de arrastre está limitada por la presencia del medio poroso, ya que el gas de arrastre solo afecta a la retirada del H_2 cerca de la boca de los poros, mientras que en el resto del poro hasta la capa de Pd el H_2 apenas se encontrará diluido, limitando el efecto del gas de arrastre en este caso [143]. Por ello, el incremento de la permeación en esta configuración es menor y se alcanza la estabilización para caudales de gas de arrastre más bajos.

También se puede apreciar en la Figura 5.27 cómo, al reducir la diferencia de presión, el efecto del gas de arrastre es mayor. Para estudiar con más detalle este fenómeno, se ha calculado cuál es la presión parcial media de H_2 en el lado del permeado en cada uno de los experimentos a partir del caudal de N_2 alimentado y del caudal de H_2 permeado. En la Figura 5.28, se representa cual ha sido el incremento de la fuerza impulsora para cada uno de los experimentos con gas de arrastre, tomando como referencia la permeación de H_2 sin gas de arrastre. El flujo de H_2 que puede atravesar la membrana está limitado por las propiedades de la capa selectiva y del medio poroso. Al aumentar la diferencia de presión en los ensayos, aumenta el flujo de H_2 permeado y el posible margen de mejora que se puede conseguir con el gas de arrastre es menor. En este contexto, el uso de un gas de arrastre estaría favorecido en procesos en los que se opere a presiones relativamente bajas. En el diseño de un reactor de membrana, hay que tener en cuenta que trabajar a presiones altas aumentaría la capacidad de permeación, pero podría comprometer la durabilidad de la membrana. Por último, el incremento de la fuerza impulsora estimado en la configuración fuera-dentro al usar gas de arrastre es mayor que para el modo dentro-fuera porque, en el segundo caso, la permeación de H_2 es mayor y, por tanto, la diferencia de presiones parciales de H_2 entre ambos lados de la membrana es menor. Al finalizar los ensayos de permeación con mezclas, después de 160 h de ensayos de permeación en total, se comprobó de nuevo la estanqueidad de la membrana Pd-TiO₂ alimentando N_2 con una diferencia de presión de 3 bar. No se detectó N_2 en el permeado, por lo que la membrana Pd-TiO₂

mantuvo una selectividad completa hacia el H₂. Debido a la estabilidad demostrada por la membrana, se decidió continuar la caracterización de la membrana mediante ensayos de estabilidad.

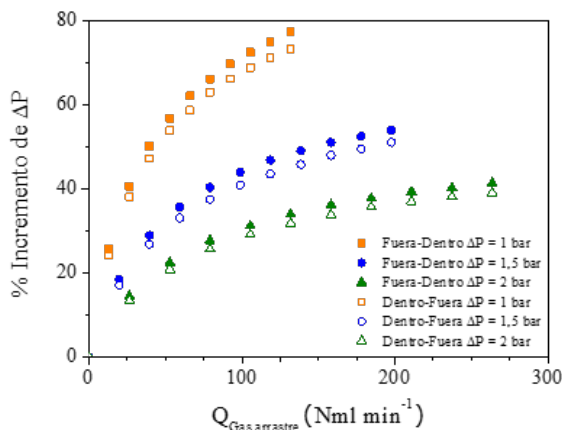


Figura 5.28. Incremento de la fuerza impulsora para cada caudal de gas de arrastre en la membrana Pd-TiO₂ a 400 °C.

5.2.3.4. Ensayos de estabilidad con H₂ puro

Con objeto de analizar la estabilidad de la membrana, se llevó a cabo un ensayo de permeación durante 950 de horas con la membrana Pd-TiO₂, aplicando una diferencia de presión constante de 1 bar y variando la temperatura entre 400 y 450 °C con el modo de permeación fuera-dentro. Se utilizó dicho modo de permeación para evitar que la membrana pueda romperse por el efecto de la presión desde el interior de la membrana, y que la estabilidad de la membrana estuviera principalmente influenciada por la permeación y no tanto por su resistencia mecánica. La Figura 5.29 muestra la evolución del flujo de H₂ permeado bajo las distintas condiciones del ensayo.

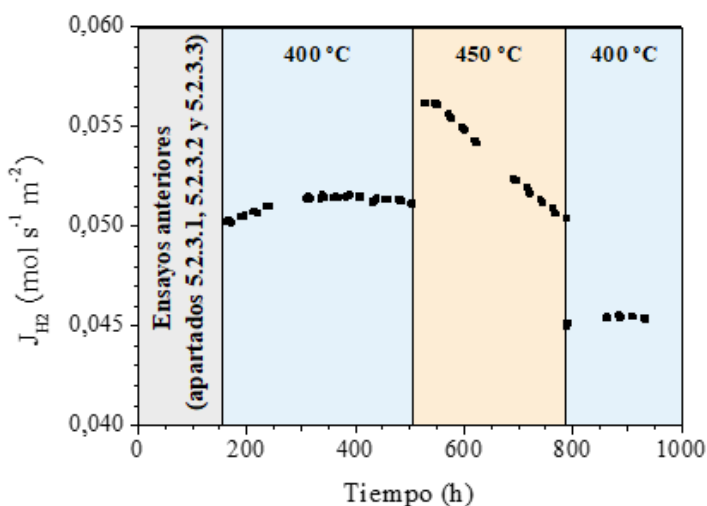


Figura 5.29. Flujo de H₂ permeado por la membrana Pd-TiO₂ durante el ensayo de estabilidad.

Es importante destacar que, mediante ensayos de permeación con N₂ al inicio y final del ensayo de estabilidad, en los que no se detectó la permeación de N₂, se puede afirmar que la selectividad hacia el H₂ fue completa durante todo el ensayo, por lo que la integridad mecánica de la membrana se mantuvo estable. Las primeras 160 h de ensayos con la membrana se dedicaron a realizar los ensayos anteriores con gases puros y mezclas de gases descritos hasta ahora en los apartados 5.2.3.1, 5.2.3.2 y 5.2.3.3. A continuación, se mantiene la membrana a 400 °C durante unas 200 h obteniéndose un flujo de permeado estable alrededor de 0,051 mol·s⁻¹·m⁻². Se puede apreciar un ligero aumento del flujo permeado durante las primeras 50 h del primer tramo a 400 °C, a pesar de haber realizado ensayos de permeación previos, posiblemente debido a un reacondicionamiento de la membrana. Posteriormente, se incrementó la temperatura a 450 °C y la membrana se mantuvo en estas condiciones entre las horas 525 y 790. En este caso, el flujo de permeado comenzó a disminuir unas 50 h después de haber incrementado la temperatura a 450 °C, por lo que la estabilidad de la membrana parece ser dependiente de la temperatura. A partir de la hora 790, se volvió a reducir la temperatura del ensayo a 400 °C para comprobar si la membrana dejaba de ser estable incluso a esta temperatura. Sin embargo, el flujo de permeado se mantuvo estable unas 150 h a esa temperatura, aunque la capacidad de permeación inicial de la membrana no se recuperó. Este comportamiento sugiere que,

al trabajar a la temperatura de 450 °C, se puede producir algún tipo de degradación irreversible en la membrana, que provoca una cierta caída de la permeación a pesar de mantenerse una selectividad completa hacia el H₂. Sin embargo, esto no ocurre a 400 °C. La degradación no puede ser por interdifusión metálica entre los componentes del soporte y el Pd debido a la presencia de la capa interfase de óxidos metálicos, como se ha demostrado en otros trabajos bajo condiciones análogas [244]. De esta forma, la pérdida de capacidad de permeación podría darse debido a una interacción entre la capa interfase de TiO₂ y la capa de Pd al operar a 450 °C.

Algunos autores han sugerido que es posible una aleación entre el titanio y el paladio bajo ciertas condiciones de operación. Dicha aleación podría afectar negativamente al comportamiento de la membrana. Huang y Dittmeyer [150] reportaron la difusión de Pd hacia la capa interfase de TiO₂ de una membrana, que provocó un descenso en la capacidad de permeación. En el mismo trabajo, prepararon otras membranas con distintos materiales cerámicos como capa interfase que dieron lugar a membranas estables. En un estudio más reciente, Fernández y cols. [245] observaron un descenso significativo en la permeación de H₂ de una membrana de PdAg depositada sobre soportes tubulares de alúmina. La membrana de PdAg fue utilizada en un reactor de lecho fluidizado que contenía partículas de catalizador principalmente compuestas de TiO₂. Debido al contacto entre el TiO₂ del catalizador y la capa de PdAg en el lecho fluidizado se dio una interacción química que redujo la capacidad de permeación. En este contexto, Arratibel y cols. [246] incorporaron un recubrimiento mesoporoso de YSZ/ γ -Al₂O₃ sobre la membrana de Al₂O₃/PdAg, protegiendo la superficie de PdAg contra el contacto con las partículas del lecho fluidizado y evitando la degradación de la membrana. Por otro lado, Wei y cols. [163] prepararon una membrana de Pd con interfase de TiO₂ sobre soportes de PSS que mantuvo una permeación de H₂ estable durante 100 h a 450 °C. Por lo tanto, parece que el comportamiento de estas membranas depende de las propiedades de la propia membrana y de las condiciones de operación, por lo que decidió no descartar el uso de TiO₂ para preparar la interfase.

En este contexto, en el caso de las membranas con interfase de TiO₂, se llevó a cabo una caracterización posterior a todos los ensayos de permeación que se han descrito para cada una de ellas, con el fin de conocer con mayor grado de detalle las propiedades de las membranas,

para poder comprender su comportamiento durante los ensayos de permeación.

5.2.4. CARACTERIZACIÓN POST-PERMEACIÓN

Después de llevar a cabo los ensayos de permeación con las membranas preparadas con las capas interfase de TiO_2 y Pd-TiO_2 , se cortó un tramo de cada membrana para observar el corte transversal mediante SEM. Las imágenes de SEM obtenidas para cada membrana se muestran en la Figura 5.30. Se aprecia claramente cómo la capa de Pd se ha formado de distinta manera en cada membrana. En la membrana TiO_2 (Figura 5.30a y b) se observan zonas en las que el TiO_2 se encuentra rellenando la boca de los poros y cómo el Pd se ha depositado principalmente sobre la superficie exterior del soporte. Por otro lado, en la membrana Pd-TiO_2 (Figura 5.30c y d), también se observan las partículas de interfase en el interior de los poros, pero debido a que han sido activadas previamente, una cantidad significativa de Pd se encuentra en los poros alrededor de dichas partículas. Al formarse la capa selectiva desde el interior de los poros, se consigue una capa densa requiriendo una cantidad menor de Pd y con un espesor en la zona exterior mucho menor. Sin embargo, aunque la cantidad de Pd y el grosor de la capa de Pd sobre la superficie del soporte se reduzcan notablemente para la membrana Pd-TiO_2 , el espesor de Pd total que debe atravesar el H_2 durante la permeación (teniendo en cuenta el interior de los poros), aumenta respecto a la membrana TiO_2 .

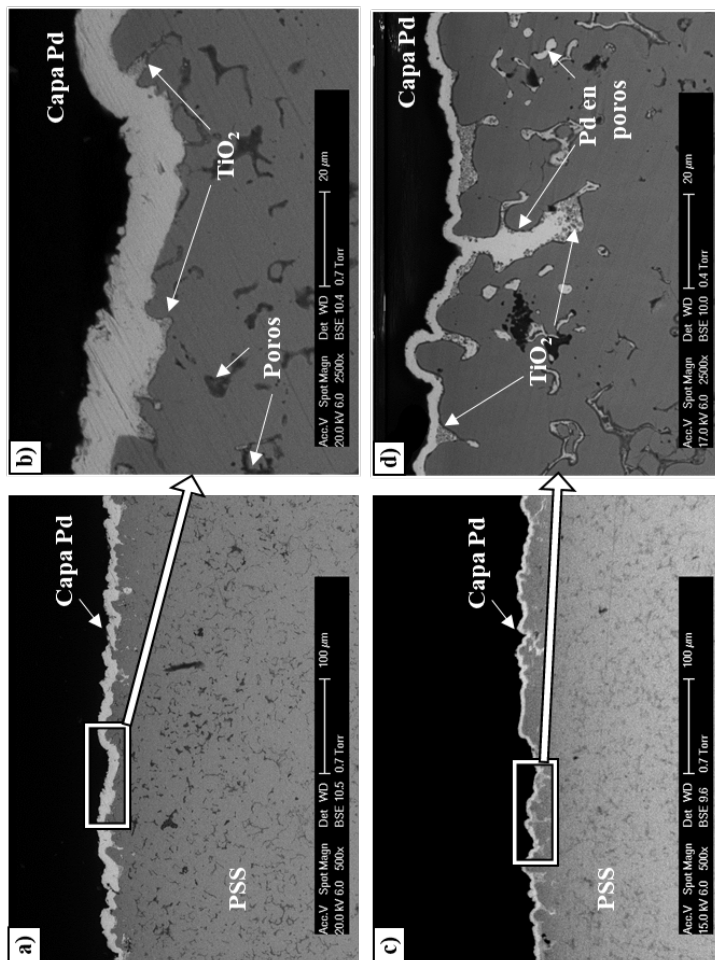


Figura 5.30. Imágenes de SEM de la sección transversal de las membranas (a,b) TiO₂ y (c,d) Pd-TiO₂.

Una vez observada la morfología de cada capa, se puede discutir en más detalle el comportamiento que las membranas presentaron durante los diferentes ensayos de permeación. En el apartado 5.2.3.1, se estudió la capacidad de permeación de las membranas mediante ensayos con H₂ puro y se obtuvo que la membrana Pd-TiO₂ permeaba menos H₂, a pesar de haber requerido menor cantidad de Pd para su preparación. Al emplear partículas de interfase activadas con Pd, se pretende que la capa de Pd crezca desde el interior de los poros del soporte. Sin embargo, en la membrana Pd-TiO₂, se ha detectado Pd a una distancia mayor de 20 μm desde la superficie del soporte de PSS, lo que limita la capacidad de permeación. Sin embargo, como efecto positivo, dicha membrana también ha demostrado ser estable durante casi 950 h de operación. El uso de partículas de interfase dopadas con Pd mejora el anclaje de la capa selectiva, aumentando la resistencia mecánica de la membrana. Este comportamiento ya se observó con las membranas con interfase de SBA-15 presentadas en el apartado 5.1, aunque se ha conseguido una membrana estable durante más tiempo (no se llegó a detectar degradación de la misma en ensayos a 400 °C) con la interfase de TiO₂.

Respecto a la interacción entre el Pd y el Ti, según la cual parece que disminuye la capacidad de permeación con el tiempo, en la Figura 5.30, se aprecia cómo hay zonas en ambas membranas en las que la capa de Pd se encuentra en contacto con la capa interfase. Sin embargo, solo se ha podido apreciar la caída de permeación en la membrana Pd-TiO₂, dado que la membrana TiO₂ sólo se sometió a una temperatura de 450 °C durante unas 4 horas (en la membrana Pd-TiO₂ la pérdida de estabilidad se detectó tras 50 horas a 450 °C). Además, debido a la deposición del Pd en el interior de los poros, la superficie de contacto entre ambas capas es mayor en este caso, facilitando que pueda darse una mayor interacción entre ambos elementos. Aunque la morfología de cada capa es importante para poder explicar el comportamiento de las membranas compuestas de Pd, por sí sola, no puede usarse para explicar la interacción entre el Pd y el Ti. Por ello, se han llevado a cabo análisis adicionales que permitan dar una explicación a dicha interacción.

Por un lado, se ha conseguido desprender una lámina de Pd de la membrana Pd-TiO₂ tras fragilizar la capa con H₂ a temperatura ambiente. Se analizó la cara de la lámina que estaba en contacto con la interfase y el soporte mediante DRX para determinar si había presencia de Ti o Fe en la capa selectiva de Pd que pudiera justificar la caída de permeación.

Por otro lado, se analizó la sección transversal de la membrana mediante SEM combinado con EDS para obtener un perfil de composición a lo largo de la capa.

El difractograma de rayos X obtenido de la cara interior de la lámina de Pd se muestra en la Figura 5.31. Solo pudieron detectarse señales correspondientes a la presencia de Pd en la lámina. Dicho resultado solo permite suponer que la difusión de Ti o Fe hacía la capa de Pd es muy limitada o que es el Pd el que difunde hacia capa interfase o el soporte.

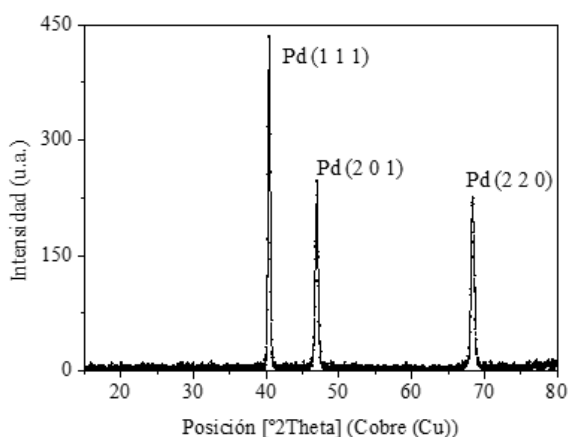


Figura 5.31. Difractograma de rayos X de la cara interior de una lámina de Pd extraída de la membrana Pd-TiO₂.

Como ya se ha comentado anteriormente, la microscopía electrónica de barrido permite obtener imágenes detalladas de la superficie de una muestra. Además, a los microscopios electrónicos de barrido se les puede acoplar un detector de rayos X que puede utilizarse para conocer la composición química de la zona observada. Mediante esta técnica, se analizó la presencia de Pd y Ti recorriendo la distancia desde la capa selectiva de Pd hasta el soporte de PSS. Para poder estudiar cómo afectan los ensayos de permeación a la estructura de la membrana, con el fin de tener la caracterización de la membrana antes de ser usada, se preparó una membrana de Pd siguiendo el mismo procedimiento que el empleado que el utilizado para obtener la membrana Pd-TiO₂. Esta nueva membrana, membrana Pd-TiO₂*, tenía un espesor de Pd medio de 9,6 μm (el espesor de la membrana Pd-TiO₂ fue de 9,7 μm) y su sección transversal fue analizada sin haberse sometido a ensayos de permeación.

De esta forma, se puede comparar el perfil de composición del Pd y el Ti en la zona de contacto entre la capa de Pd y la capa interfase antes (membrana Pd-TiO₂*) y después (membrana Pd-TiO₂) de llevar a cabo los ensayos de permeación. En la Figura 5.32, se muestran las imágenes SEM, en las que se señala la zona analizada. También se incluye la segunda derivada de la intensidad medida para cada átomo frente a la posición de las membranas membrana Pd-TiO₂* (Figura 5.32a-d, antes de los ensayos de permeación) y Pd-TiO₂ (Figura 5.32e-h, tras los ensayos de permeación). Se ha optado por estudiar la segunda derivada de la intensidad para analizar cómo de rápida es la variación de la intensidad medida para cada átomo. Así, un cambio notable en el valor de la segunda derivada indicaría que las capas se encuentran separadas, mientras que una variación pequeña de la segunda derivada indicaría que no hay un cambio marcado del paso de una capa a otra. En el segundo caso, aplicado al estudio de las membranas, indicaría que una capa ha difundido sobre la otra.

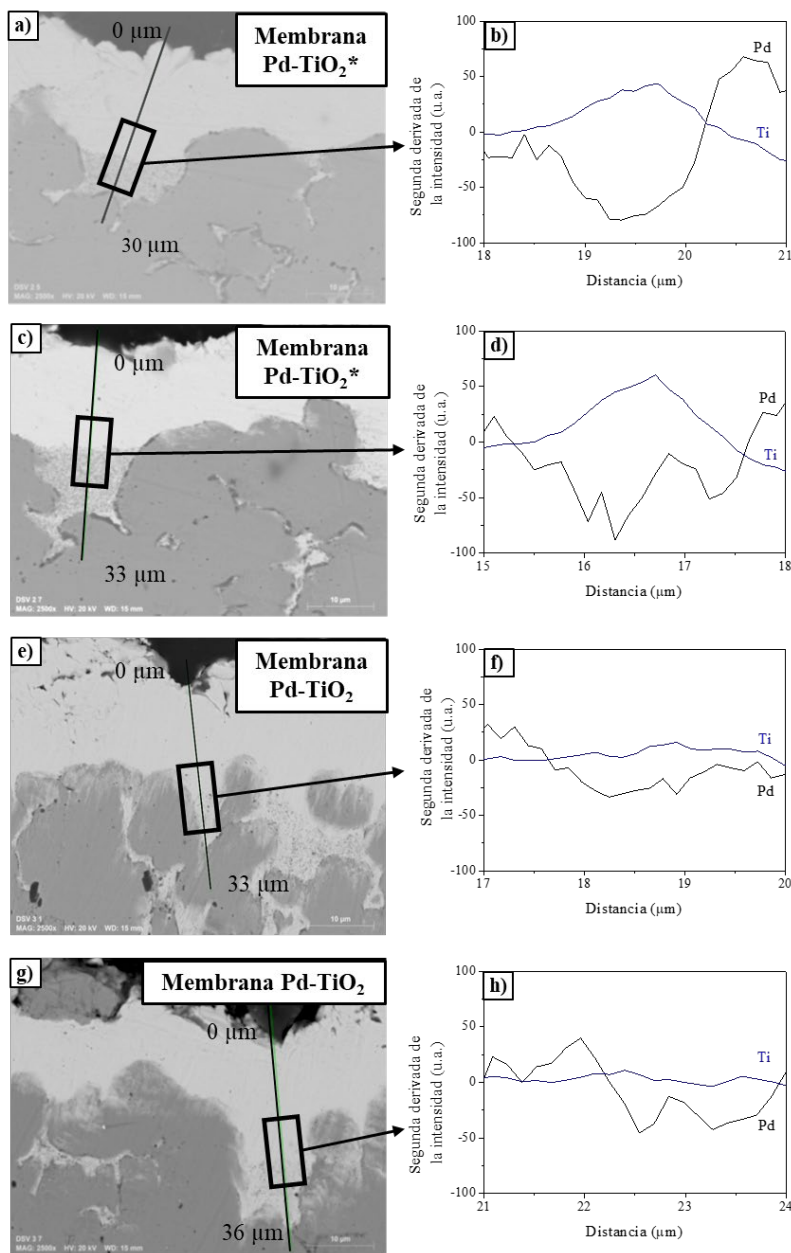


Figura 5.32. Imágenes de SEM y representación de la segunda derivada de la intensidad medida mediante EDS frente a la posición en la zona de contacto del Pd con la interfase para las membranas (a-d) Pd-TiO₂* y (e-h) Pd-TiO₂.

El análisis de composición mediante EDS se ha realizado a lo largo de una distancia de unos 30-36 μm. No obstante, para estudiar la interacción entre el Pd y el Ti, hay que centrarse en la zona de contacto

entre la capa de Pd y la capa interfase, que se corresponde con una región de unos 4 μm de longitud. Al llegar al punto donde se encuentran las partículas de interfase, la señal de Pd comienza a disminuir mientras que la de Ti aumenta, lo que provoca que el valor de la segunda derivada para cada caso tome valores negativos y positivos, respectivamente. Cuando la señal detectada proviene solo de la zona donde se encuentran depositadas las partículas de interfase, la variación de la composición es muy pequeña y el valor de ambas derivadas tiende a 0. Se aprecia una clara diferencia entre la señal obtenida a partir de la membrana que ha sido utilizada para los ensayos de permeación (membrana Pd-TiO₂) y la que no (membrana Pd-TiO₂*). En el caso de la membrana que no ha sido sometida a ensayos de permeación, el valor absoluto de la segunda derivada para cada compuesto alcanza valores mayores que los de la membrana con la que se ha trabajado durante unas 950 h. Esta diferencia permite afirmar que, durante los ensayos de permeación a 450 °C, existe cierta interacción entre el Pd y el Ti que afecta a la capa de Pd y reduce la capacidad de permeación.

En resumen, al emplear partículas dopadas con Pd como material para preparar la capa interfase, se favorece la deposición de Pd en el interior de los poros del soporte, permitiendo que se reduzca la cantidad de Pd necesaria para formar una capa densa y, con ello, su coste de fabricación. Además, se mejora el anclaje de la capa al soporte, aumentando la resistencia mecánica de las membranas compuestas de Pd. No obstante, en el caso particular de las membranas con interfase de Pd-TiO₂, se ha obtenido una membrana con una capacidad de permeación inferior a la obtenida para una membrana con interfase sin dopar, debido a la notable cantidad de Pd presente en el interior de los poros. Por otro lado, dicha membrana ha demostrado ser estable durante al menos 950 h en las condiciones de los ensayos de permeación realizados. Por tanto, dado que la membrana Pd-TiO₂ ha demostrado ser estable en ensayos de larga duración, se seleccionó dicha membrana para preparar una membrana homóloga de mayor tamaño que pueda ser utilizada en un reactor de membrana para la producción de H₂ de elevada pureza a partir de reformado con vapor de ácido acético como compuesto modelo de la fracción acuosa de bio-oil.

5.3. REFORMADO CON VAPOR DE ÁCIDO ACÉTICO EN REACTOR DE MEMBRANA

En el presente apartado, se muestran los resultados obtenidos al utilizar una membrana de Pd preparada con una capa interfase de Pd-TiO₂, debido a los prometedores resultados obtenidos con dicha membrana, en un reactor de membrana para la producción de H₂ ultrapuro. Como se mencionó en la introducción, el proceso de pirólisis de biomasa puede ser interesante para la producción de H₂ de forma sostenible. En la pirólisis de la biomasa, se obtiene un líquido viscoso marrón que puede separarse en dos fracciones: una insoluble en agua y una fase acuosa. La fase insoluble puede emplearse como combustible o como materia prima en otros procesos, mientras que para la fase acuosa residual se están investigando posibles aplicaciones para su valorización. Una de ellas consiste en realizar un reformado con vapor para producir H₂. La fase acuosa suele contener entre un 19 y un 25 % en peso de ácidos, entre un 12 y un 20 % en peso de cetonas y entre un 1 y un 5 % de fenoles, por lo que pueden emplearse, ácido acético, hidroxiacetona o fenol, respectivamente como compuestos modelo representativos de dicha fracción acuosa [25]. En esta tesis, se ha seleccionado el ácido acético como compuesto modelo de dicha fase acuosa, dado que es el compuesto claramente mayoritario en la composición de fracciones acuosas procedentes de diversas materias primas [237,247,248].

Primero, se ha estudiado la reacción en lecho fijo sin membrana con el fin de seleccionar unas condiciones de trabajo adecuadas para la reacción y que, además, permitieran la operación en el intervalo de temperaturas y presiones empleados en los ensayos de permeación con las membranas de Pd. Además, con estos resultados, se podrán comparar las ventajas de usar un reactor de membrana, respecto a uno de lecho fijo. A continuación, se han realizado las reacciones de reformado en un reactor de membrana con una membrana de Pd modificada con una interfase de Pd-TiO₂.

5.3.1. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR Ni/SBA-15

La descomposición térmica del ácido acético puede darse de forma espontánea a temperaturas elevadas, pero es necesaria la presencia de un catalizador que permita romper los enlaces C-C y C-H para que las reacciones de reformado acaben produciendo hidrógeno [249]. Se sabe que los catalizadores que contienen metales nobles, como Rh, Ru, Pd o

Pt, normalmente dan lugar a un mejor rendimiento de la reacción y minimizan la formación de coque. Sin embargo, una parte importante de la investigación en esa área se centra en el desarrollo de catalizadores que utilicen metales de bajo coste y den lugar a resultados similares que los metales nobles, como es el caso de los catalizadores que contienen Ni [250]. Por otro lado, la elección del soporte empleado para la preparación del catalizador también tiene gran influencia en el rendimiento del catalizador. Algunos de los soportes utilizados están formados por Al_2O_3 o MgO , aunque pueden dar lugar a problemas como la formación de agregados o *clusters* metálicos al depositar la fase activa o desactivación del material por la sinterización de las partículas de fase activa en las condiciones de reacción [251,252]. Estos problemas pueden evitarse con un soporte que posea una elevada superficie específica y una estructura ordenada que garantice una buena dispersión de la fase activa [253]. En este contexto, para la presente tesis doctoral se utiliza como soporte del catalizador SBA-15 por ser un material mesoestructurado que posee una porosidad y una superficie BET elevadas [250].

El catalizador de Ni/SBA-15 fue sintetizado en el laboratorio siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 4.3.1. Primero se obtuvo el material en polvo, con un contenido nominal de Ni del 10 % en peso, y se caracterizó mediante espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES), fisisorción de gases y reducción a temperatura programada (TPR). A continuación, se aglomeró el catalizador en partículas cilíndricas de 2 a 3 mm de longitud y 3 mm de diámetro, para poder utilizarlo en el reactor, sin que sea arrastrado por las corrientes de gases ni genere pérdida de carga, y se caracterizaron estas partículas mediante ICP-AES y fisisorción de gases. Los resultados del contenido de Ni y las propiedades texturales del catalizador en polvo y aglomerado se muestran en la Tabla 5.10, junto con las propiedades texturales del material SBA-15 de partida. En primer lugar, en el material en polvo, se determinó que el contenido de níquel fue de un 9,7 % en peso, valor cercano al objetivo del 10 % que se pretendía depositar. Por la adición de bentonita para la obtención de las partículas aglomeradas, el contenido final de Ni disminuyó al 7,1 %. Respecto a las propiedades texturales, la superficie BET y el volumen de poro disminuyen tras la incorporación del níquel, mientras que el diámetro de poro aumenta ligeramente por la incorporación del Ni a la estructura del soporte. Tras aglomerar el catalizador, la superficie BET y el volumen de poro

disminuyen por el uso de la bentonita empleada para conformar los pellets.

Tabla 5.10. Resultados de la caracterización del catalizador Ni/SBA-15 mediante ICP y fisisorción de gases.

Muestra	Ni (% p/p)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{poro} (cm ³ g ⁻¹)	D _{poro} (Å)
SBA-15	-	650	0,94	77
Ni/SBA-15 (Polvo)	9,7	521	0,77	83
Ni/SBA-15 (Aglomerado)	7,1	339	0,50	81

Antes de poder utilizar las partículas aglomeradas preparadas en el laboratorio como catalizador es necesario reducir el Ni, que se encuentra como NiO tras la calcinación, hasta Ni⁰. La reducción del catalizador se llevó a cabo en el propio reactor haciendo pasar una corriente de H₂ puro a 450 °C. Para definir esta temperatura de reducción, el catalizador se analizó previamente mediante reducción a temperatura programada de la muestra en polvo. En la Figura 5.33, se muestra el consumo de H₂ de la muestra a medida que se va aumentando la temperatura, como consecuencia de la reacción $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}^0 + \text{H}_2\text{O}$. Como se puede observar, el níquel se reduce entre 200 y 500 °C, con un perfil que sugiere la presencia de varios picos de reducción, con máximos localizados a temperaturas aproximadas de 290, 345 y 450 °C. Por ello, se decidió que la temperatura para reducir el catalizador fuera de 450 °C, debido a que es la temperatura a la que se detecta el máximo de la última banda de consumo de H₂ y se garantizaría que todo el NiO queda reducido si se mantiene esa temperatura durante un tiempo prolongado. Además, como las membranas no han sido probadas a más de 450 °C no sería conveniente superar dicha temperatura para poder garantizar la resistencia mecánica de la membrana.

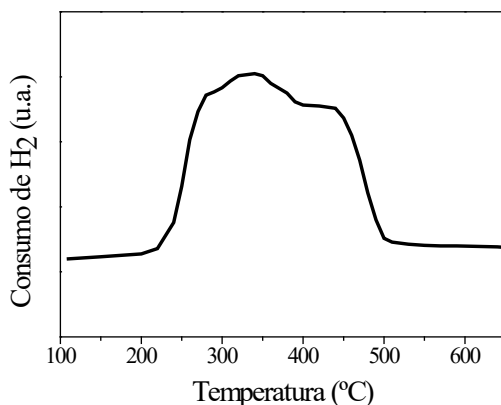


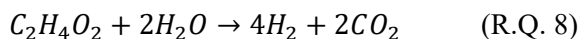
Figura 5.33. Consumo de H₂ en función de la temperatura de la muestra en polvo de Ni/SBA-15 calcinada.

Una de las ventajas de los reactores de membrana es su capacidad de mejorar el rendimiento de la reacción mediante la retirada de uno o varios productos lo que generalmente permite aumentar la conversión. Para determinar cuál es la mejora obtenida al emplear un reactor de membrana, hay que comparar los resultados con los de la misma reacción llevada a cabo en un reactor de lecho fijo, por lo que, en primer lugar, se llevó a cabo una tanda de experimentos en este tipo de reactor. Con el objetivo de poder operar posteriormente con la membrana sin poner en riesgo su resistencia mecánica, las reacciones se llevaron a cabo en las mismas condiciones de operación empleadas para los ensayos de permeación. Sin embargo, la reacción de reformado con vapor de lecho fijo suele realizarse a temperaturas mayores de 450 °C, por lo que antes de trabajar con el reactor de membrana, se seleccionarán las condiciones de operación en lecho fijo en los mismos intervalos de temperatura y presión utilizados para los ensayos de permeación.

5.3.2. REFORMADO EN LECHO FIJO

Se ha analizado el comportamiento de la reacción de reformado con vapor de ácido acético en lecho fijo variando la velocidad espacial, la temperatura, la presión y la relación agua/ácido acético (H₂O/AcOH). Para trabajar en las mismas condiciones que las estudiadas en los ensayos de permeación, se limitaron los valores de temperatura entre 350 y 450 °C y las presiones entre 0 y 2,5 barg. Respecto a la velocidad espacial del gas (*gas hour space velocity*, GSHV), para su cálculo se ha tenido en cuenta que el volumen que ocupa el catalizador en el interior de un tubo

denso del mismo diámetro que las membranas de Pd es de unos 3,5 mL. Para el caso particular del reactor utilizado en la presente tesis doctoral, se ha observado que, para valores bajos de los caudales de alimento, correspondientes a GHSV de 2000 h⁻¹ o inferiores, no se pueden alcanzar con facilidad presiones de 2 barg en un tiempo razonable. Por ello, se decidió trabajar con valores de 2500, 3500 y 4500 h⁻¹, compensando el previsible bajo rendimiento a H₂ derivado de las bajas temperaturas de reacción empleadas [247] Respecto la relación H₂O/AcOH, un aumento de dicha relación aumenta la conversión, la selectividad hacia el H₂ y reduce la formación de coque. Esto se debe a que la mayor presencia de moléculas de agua facilita que se produzca la ruta completa de la reacción y favorece que se produzca la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGSR) [247,254]. Sin embargo, una mayor cantidad de agua provoca la dilución del H₂, reduciendo la fuerza impulsora de la permeación a través de la membrana. Por lo tanto, existe un compromiso entre aumentar la relación H₂O/AcOH para mejorar el rendimiento de la reacción o reducirla para disminuir la dilución del H₂ en el lado del retenido, aunque la cantidad de H₂ producida también sea menor. Teniendo en cuenta que la relación estequiométrica de H₂O/AcOH para la reacción es de 2 (R.Q. 8), se fijó un valor de dicha relación molar de 4 como punto inicial para el estudio de la influencia de velocidad espacial, temperatura y presión en la reacción de reformado con vapor de ácido acético en lecho fijo.



5.3.2.1. Efecto de la velocidad espacial y la presión

Para cada temperatura a la que se estudia la reacción, se llevaron a cabo experimentos con cada uno de los valores de la GHSV a 0, 1 y 2 bar de presión relativa, sustituyendo el catalizador por muestra fresca al cambiar de GHSV. Sin embargo, con una relación molar de H₂O/AcOH de 4, solo se han podido obtener resultados experimentales operando a 450 °C. Para temperaturas de 425 °C o inferiores, el coque generado durante la reacción produjo el taponamiento del lecho, impidiendo que se pudiera continuar con el ensayo. Por ello, en el presente apartado solo se muestran resultados obtenidos a una temperatura de 450 °C

En la Figura 5.34, se muestran los resultados de la conversión de ácido acético obtenidos a 450 °C. Se observa cómo al aumentar la velocidad espacial del gas, disminuye la conversión en todas las presiones estudiadas. Efectivamente, un aumento de la GHSV implica una

disminución del tiempo de residencia del ácido acético en el lecho, con lo que se dificulta el contacto de las moléculas de reactivo con la fase activa del catalizador, dando lugar a una menor conversión. Respecto al efecto de la presión sobre la conversión, se observa cómo trabajando a 0 barg (presión atmosférica), se obtuvieron conversiones alrededor del 90 %, mientras que al aumentar la presión a 1 y 2 barg la conversión decreció significativamente hasta valores entre 70 y 55 %. Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción ($\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2$) y el principio de Le Châtelier, al haber un mayor número de moles de gas en los productos que en los reactivos, la conversión se ve desfavorecida al aumentar la presión. No obstante, para poder operar en el reactor de membrana, es necesaria cierta presión para que exista una fuerza impulsora que permita la separación del H_2 . Por ello, esta será una variable para analizar en el reactor de membrana.

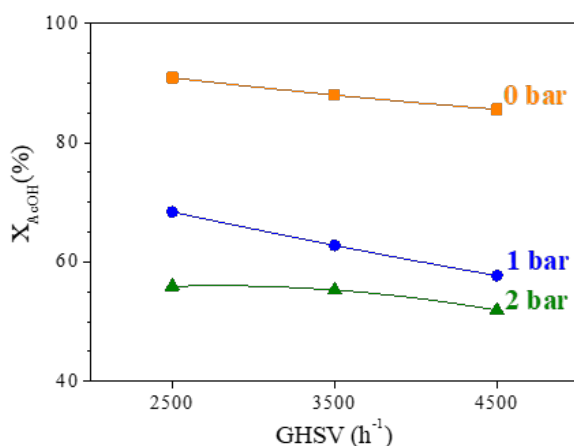
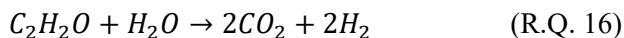
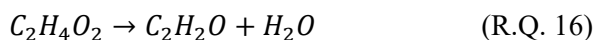
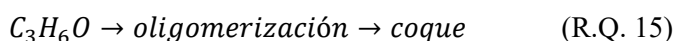
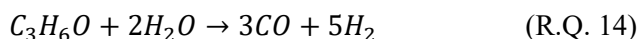
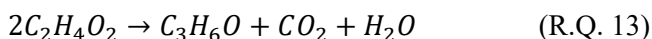
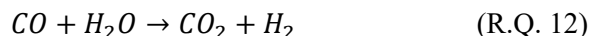
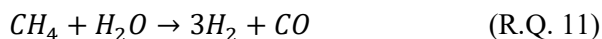
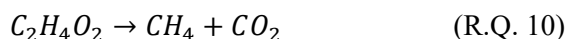
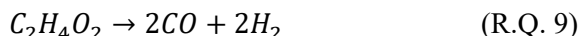


Figura 5.34. Conversión de ácido acético en función de la velocidad espacial de gas a 450 °C y relación $\text{H}_2\text{O}/\text{AcOH} = 4$ para presiones de 0, 1 y 2 bar.

El mecanismo de la reacción de reformado con vapor de ácido acético se compone de distintas reacciones: descomposición de AcOH (R.Q. 9), descarboxilación de AcOH (R.Q. 10), reformado con vapor de metano (R.Q. 11), WGS (R.Q. 12), cetonización de AcOH (R.Q. 13), reformado con vapor de acetona (R.Q. 14), polimerización de acetona (R.Q. 15), deshidratación de AcOH (R.Q. 16) y reformado con vapor de cetena (R.Q. 17) [250]. La ruta que puedan seguir las moléculas de ácido acético convertidas depende tanto de las condiciones en las que se dé la

reacción (temperatura, presión, ratio $H_2O/AcOH$, GHSV) como del catalizador utilizado.



La distribución de productos obtenida en la corriente gaseosa, representada en la Figura 5.35, permite entender cómo afecta el cambio de presión y de GHSV en las reacciones producidas en el lecho. No se muestra la cantidad de productos presentes en la corriente de condensables porque solo se detectó acetona en una cantidad que se consideró despreciable. Para cada una de las GHSV estudiadas, al aumentar la presión en el interior del reactor se reduce la concentración de H_2 obtenido ya que la conversión total conversiones de ácido acético. Además, al aumentar la presión aumenta también la cantidad de CH_4 en los gases. Como se ha comentado, debido a la estequiometría de la reacción y al principio de Le Châtelier, un aumento de presión perjudica la obtención de hidrógeno como producto final de la reacción y da lugar a que se obtenga mayor concentración de CH_4 como compuesto intermedio, al no descomponerse por completo el ácido acético (R.Q. 10). Observando las concentraciones de CO y CO_2 , no se aprecian variaciones significativas de la concentración al modificar la presión entre 0 y 2 barg. Respecto al efecto de la GHSV, no hay una tendencia clara. La GHSV afecta al mecanismo de reacción, pero, como el mecanismo de reacción es más o menos complejo y los productos de reacción detectados pueden provenir de distintas rutas, no se puede determinar que reacciones se dan para cada GHSV.

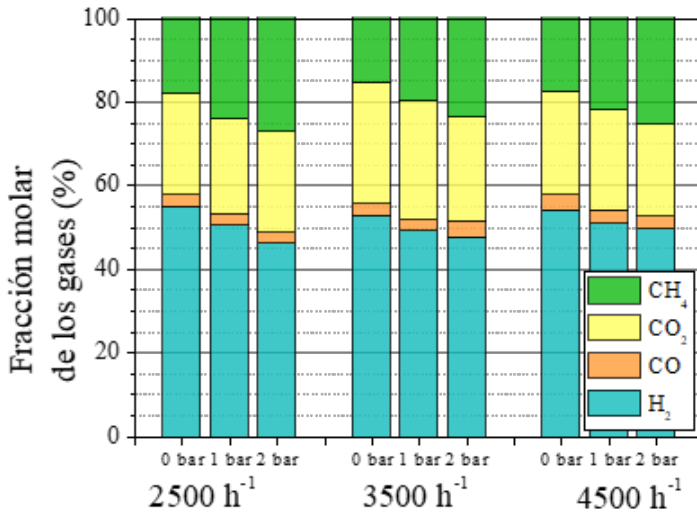


Figura 5.35. Distribución de productos en la corriente gaseosa a 450 °C con una relación $H_2O/AcOH$ de 4 para presiones de 0, 1 y 2 bar respecto a la presión atmosférica.

Otro de los subproductos de la reacción es el coque, que no ha podido ser cuantificado con precisión al encontrarse repartido entre la fase líquida, el lecho catalítico y las conducciones entre el lecho y la zona de recogida de la fase líquida. Por ello, se decidió centrar el análisis en la cantidad de H_2 producida para cada una de las condiciones de operación, teniendo en cuenta que una mayor cantidad de H_2 supone la obtención de menos subproductos. De esta forma, el estudio se enfocó en la comparación del H_2 producido en el reactor convencional de lecho fijo y en el reactor de membrana a distintas condiciones.

Por último, se calculó el rendimiento a H_2 de la reacción para cada una de las condiciones. En la Figura 5.36, se representa el rendimiento a H_2 (Y_{H_2}) para cada una de las condiciones ensayadas. Al aumentar la presión o la GHSV, se aprecia el mismo efecto observado al analizar la conversión de la reacción (Figura 5.34). Un aumento de la presión no solo disminuye la conversión de la reacción, sino que, además, disminuye la cantidad de H_2 producido por cada mol de ácido acético convertido para las GHSV ensayadas. Por otro lado, un aumento de la GHSV también disminuye el rendimiento a hidrógeno por la reducción del tiempo de residencia, que dificulta que se complete la reacción de reformado del ácido acético, obteniéndose intermedios de reacción.

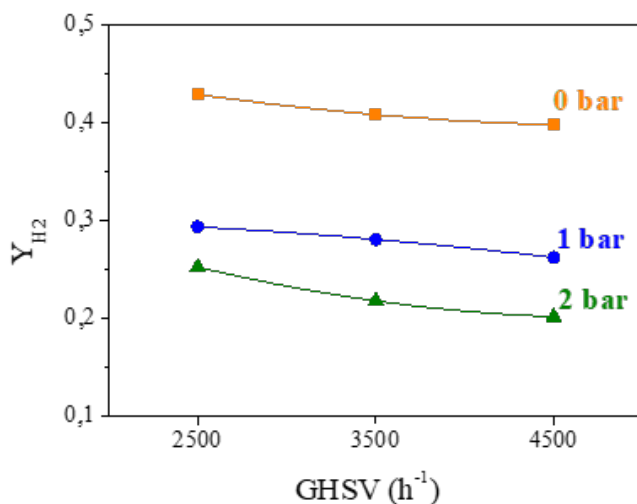


Figura 5.36. Rendimiento a H₂ en función de la velocidad espacial del gas del reformado con vapor de ácido acético a 450 °C y H₂O/AcOH = 4 para presiones de 0, 1 y 2 bar.

Por lo tanto, para una relación de agua y ácido acético que corresponde al doble de la cantidad estequiométrica se han obtenido conversiones cercanas al 90 % y rendimientos ligeramente superiores al 40 % al trabajar a presión atmosférica y 450 °C. En el apartado 5.2.3.4, se mostró en el ensayo de estabilidad para la membrana con interfase de Pd-TiO₂, que se mantuvo estable a la temperatura de 400 °C, pero al aumentar a 450°C, la capacidad de permeación disminuyó significativamente. En el siguiente apartado, se estudiará el reformado de ácido acético a 400 °C, empleando mayores relaciones H₂O/AcOH que permitan limitar la formación de coque, que se encuentra favorecida a esa temperatura, analizando su efecto sobre la producción de hidrógeno.

5.3.2.2. Efecto de la relación molar agua/ácido acético

Como se ha comentado en el apartado anterior, la cantidad de coque formada a 400 °C con una relación de H₂O/AcOH de 4 es suficiente para obturar el lecho e impedir que se lleve a cabo la reacción. Para reducir la formación de coque, se llevó a cabo la reacción manteniendo las mismas condiciones de presión y velocidad espacial del gas, pero aumentando la relación de H₂O/AcOH a 6 y 8, que se corresponden con tres y cuatro veces la cantidad estequiométrica, respectivamente.

En la Figura 5.37, se recogen las conversiones obtenidas para cada relación de H₂O/AcOH operando a 400 °C. Se observa claramente cómo

un aumento de la concentración de agua en el alimento provoca un aumento de conversión, debido a que se incrementa la probabilidad de que las moléculas de agua y ácido acético entren en contacto. Respecto al efecto de la presión y la GHSV sobre la conversión, se mantiene la misma tendencia observada en el apartado 5.3.2.1, donde un aumento de la presión o de la GHSV tiene como consecuencia una reducción de la conversión.

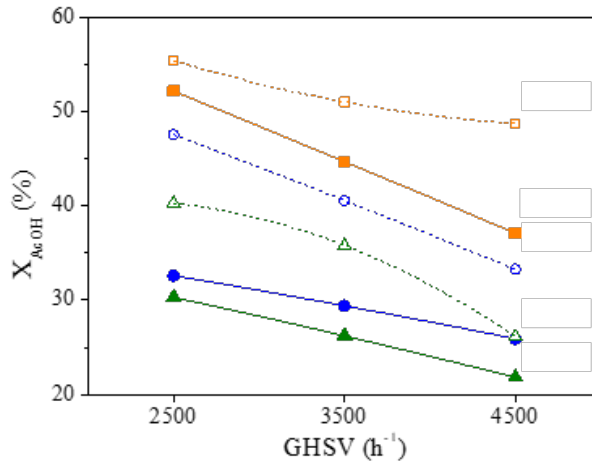


Figura 5.37. Conversión de ácido acético a 400 °C en función de la velocidad espacial del gas a una presión de 0 (cuadrados), 1 (círculos) y 2 (triángulos) bar y a una relación de H₂O/AcOH de 6 (rellenos) y 8 (huecos).

Sin embargo, los valores de conversión obtenidos a 400 °C para relaciones de H₂O/AcOH de 6 y 8 son menores que los valores obtenidos con la relación de 4 a 450 (Figura 5.34) debido al mayor efecto de la temperatura en la conversión que la relación H₂O/AcOH, al menos en el intervalo experimental utilizado.

Por otro lado, se calculó el rendimiento a H₂ y los valores obtenidos se muestran en la Figura 5.38. Para el caso en el que la concentración de agua en el alimento es mayor (Figura 5.38b), el rendimiento a H₂ aumenta debido a la mayor presencia de vapor de agua, que permite la descomposición completa de un mayor número de moléculas de ácido acético y otros subproductos como el CH₄ (R.Q. 10) o el CO (R.Q. 12). Del mismo modo que ocurre con la conversión, si se comparan los resultados con los obtenidos operando a 450 °C (Figura 5.36) se aprecia la misma tendencia en la que el aumento de la presión y de la GHSV da lugar a una disminución del rendimiento a H₂.

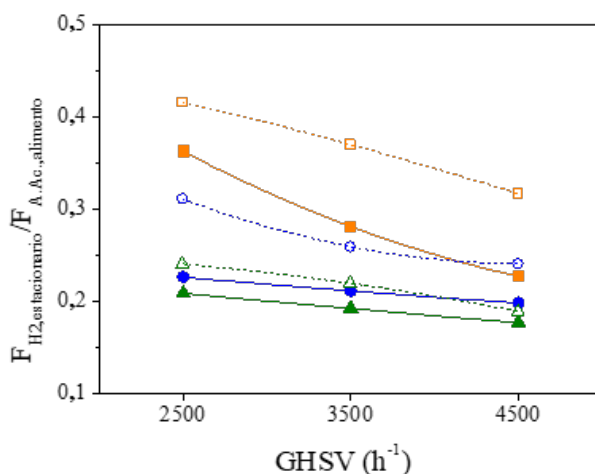


Figura 5.38. Rendimiento a H₂ operando a 400 °C en función de la velocidad espacial del gas a una presión de 0 (cuadrados), 1 (círculos) y 2 (triángulos) bar y a una relación de H₂O/AcOH de 6 (rellenos) y 8 (huecos).

Sin embargo, a diferencia de los resultados obtenidos para la conversión, el rendimiento a H₂ para la relación de H₂O/AcOH de 8 alcanza valores similares al rendimiento obtenido a 450 °C y una relación de 4. A pesar de que se convierte menos ácido acético al disminuir la temperatura a 400 °C, el aumento de la relación de H₂O/AcOH incrementa la selectividad hacia el H₂ al mismo tiempo que evita el taponamiento del lecho por la formación de coque.

Al igual que ocurrió con la relación de H₂O/AcOH de 4, las cantidades de acetona medidas en la corriente de condensados se consideró despreciable. En la Figura 5.39 se muestra la distribución de productos en la corriente gaseosa de las reacciones con relaciones de H₂O/AcOH de 6 y 8. El efecto observado al variar la presión o la GHSV es el mismo que el explicado en el apartado 5.3.2.1. para la relación de H₂O/AcOH de 4. El aumento de la presión disminuye la concentración de H₂ debido al principio de Le Châtelier y da lugar a la formación de una mayor cantidad de CH₄ como intermedio. Además, no se observaron cambios significativos en la concentración de CO y CO₂ como consecuencia de la variación de presión. Por otro lado, no hay una tendencia clara para el cambio de la GHSV. Algunas de las reacciones del mecanismo de reacción comparten los productos de la reacción. Aunque la variación de la GHSV provoque que una de las reacciones ocurra en

menor medida, este hecho puede que no derive en una variación de los productos si ocurren otras reacciones que den lugar a dichos productos.

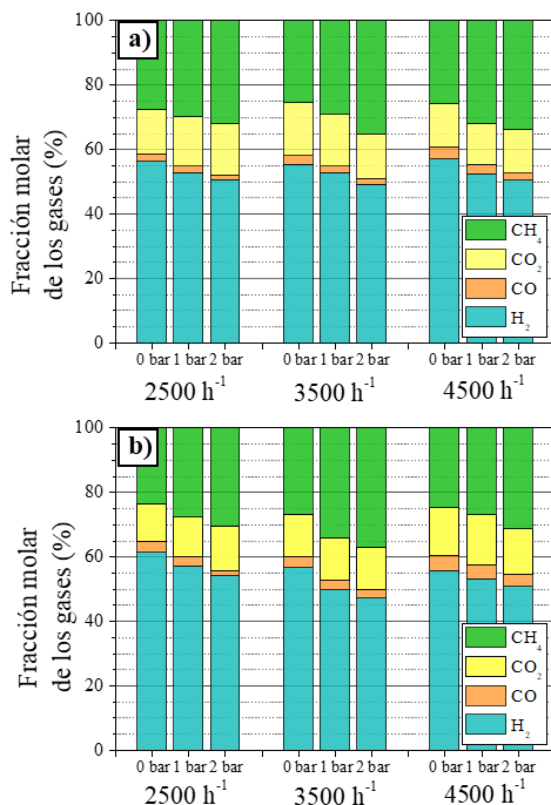


Figura 5.39. Distribución de productos en la corriente gaseosa a 400 °C para una relación de H₂O/AcOH de (a) 6 y (b) 8.

En resumen, al aumentar la relación de H₂O/AcOH a valores superiores a 6, se reduce la formación de coque permitiendo realizar la reacción de reformado con vapor del ácido acético a 400 °C, temperatura a la que la membrana de Pd con capa interfase de Pd-TiO₂ ha demostrado ser estable durante unas 950 h. Por otro lado, aunque los mayores rendimientos a H₂ se hayan obtenido a presión atmosférica, en el reactor de membrana es necesario trabajar con cierta presión que actúe como fuerza impulsora para la permeación. Por lo tanto, en el reactor de membrana, se trabajó a 400 °C con presiones de 1 y 2 barg y con relaciones H₂O/AcOH de 6 y 8 mol/mol.

5.3.3. REACCIÓN EN REACTOR DE MEMBRANA

En el presente apartado, se exponen los resultados obtenidos a partir de los ensayos en el reactor de membrana. En primer lugar, se muestran los resultados obtenidos de la reacción de reformado con vapor del ácido acético en el reactor de membrana y, posteriormente, se comparan los resultados con los obtenidos para las mismas condiciones en un reactor convencional del lecho fijo. Finalmente se presenta el estudio de la capacidad de permeación del reactor de membrana utilizado, antes y después de las distintas reacciones, mediante ensayos con gases puros y mezclas.

Dado que la instalación usada para realizar las reacciones, tanto del reactor convencional como del reactor de membrana, es distinta a la utilizada en los ensayos de permeación de las membranas empleadas para optimizar el método de preparación (apartados 5.1.y 5.2.), la membrana empleada para su integración en el reactor requiere de una longitud de capa de Pd mayor, en concreto de 50 mm, si bien tiene el mismo diámetro (12,9 mm). A esta membrana se le sueldan dos tramos de tubo de acero denso, a cada lado, de 30 mm cada uno. La interfase de TiO₂ (anatasa) con un tamaño de partícula de 10 µm dopada con núcleos de Pd se preparó y depositó de la misma manera que se hizo para la membrana Pd-TiO₂ (PSS-TiO₂-08). El espesor final de esta nueva membrana larga (PSS-TiO₂-10) fue de 8,8 µm, ligeramente menor que su membrana corta homóloga con un espesor de 9,7 µm. Debido a la longitud total de la membrana (110 mm), no es posible introducirla en el microscopio electrónico de barrido para analizar su superficie mediante SEM.

Los diferentes ensayos se llevaron a cabo durante dos semanas manteniendo siempre el mismo catalizador en el sistema de reacción-permeación y sin dejarlo enfriar a temperatura ambiente. El catalizador se situó en el lado interior de la membrana, en la zona intermedia donde se encuentra el tramo poroso con la capa de Pd ocupando aproximadamente 30 mm de longitud. Todos los experimentos, tanto de reacción como de permeación, se realizaron con la configuración dentro-fuera. La corriente de alimento era la mezcla H₂O/AcOH en N₂ como gas portador durante los ensayos de reacción y distintas mezclas de H₂/N₂ o H₂ puro durante los ensayos de permeación. En ambos tipos de ensayos, permeación y reacción, se mantuvo el lado del permeado a presión atmosférica y, para los ensayos de reacción, se alimentaron 180 mL/min de N₂ como gas de arrastre. Antes de realizar los primeros ensayos de

reacción, la membrana se mantuvo tres días a 400 °C alimentando H₂ puro y manteniendo el lado del permeado a presión atmosférica para su acondicionamiento. En el cuarto día, se realizaron ensayos de permeación para conocer la capacidad de permeación de la membrana antes de los ensayos de reacción.

La Figura 5.40 muestra de forma simplificada la secuencia de ensayos de reacción en el reactor de membrana, realizados a 400°C. Los días en los que se realizaron reacciones de reformado, se llevaron a cabo las reacciones a las distintas condiciones de operación de forma ininterrumpida y los ensayos de permeación se realizaron antes y después de dichas reacciones. Para no sustituir el catalizador entre los distintos ensayos de reacción, y evitar que la membrana se viese afectada por los enfriamientos y calentamientos necesarios para manipular el reactor y sustituir el catalizador, después de algunas de las reacciones se aumentó la temperatura a 450 °C y se alimentó una corriente de aire durante 15 minutos para regenerar el lecho. En la primera tanda de reacciones, se mantuvo el lado del alimento a 1 barg mientras se realizaron las reacciones con valores de GHSV de 2500, 3500 y 4500 h⁻¹, primero para el alimento con una relación de H₂O/AcOH de 6 y, luego, de 8 mol/mol. El día después de acabar la primera tanda, se regeneró el lecho con aire. Al día siguiente, se realizó la segunda tanda de reacciones a 2 barg con una relación de H₂O/AcOH de 6 y GHSV de 3500 y 4500 h⁻¹. Después de la segunda tanda, se regeneró el lecho con aire. Además, para analizar la estabilidad del catalizador y de la membrana tras las reacciones de reformado, en la tercera y cuarta tanda de reacciones se repitieron algunas de las condiciones ya ensayadas en la primera tanda. El catalizador se regeneró después de la tercera tanda, pero no después de la cuarta para poder observar la formación de coque en el interior del reactor al acabar los experimentos.

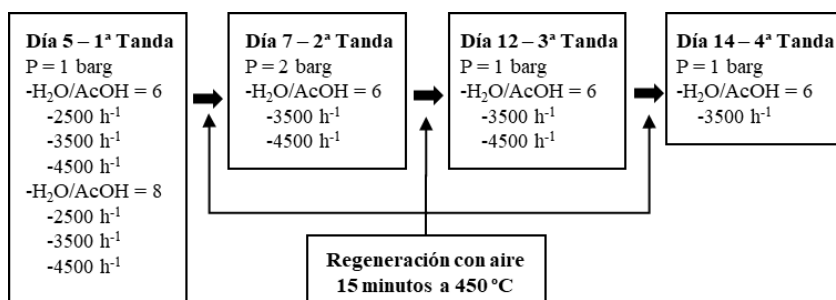


Figura 5.40. Condiciones de las reacciones de reformado con vapor de ácido acético a 400°C realizadas en el reactor de membrana por orden cronológico.

5.3.3.1. Comparación de la reacción en lecho fijo y en reactor de membrana

En el presente apartado, se muestran los resultados obtenidos de la reacción de reformado con vapor de ácido acético en el reactor de membrana para las condiciones de operación ensayadas y discutidas para el reactor sin membrana en el apartado 5.3.2.2. La única diferencia es que no se trabajó a presión atmosférica en el lado de la reacción, para que exista fuerza impulsora con la zona de permeación (a presión atmosférica) que permita la permeación. Además, teniendo en cuenta que la presión parcial de hidrógeno en el retenido es baja debido, a la presencia del resto de moléculas de productos formados y reactivos no convertidos, en la zona de permeado, se trabajó con un caudal de gas de arrastre de nitrógeno de 180 mL/min para mantener la presión parcial de H_2 en esta zona lo más baja posible. Para la obtención de H_2 de elevada pureza, lo más adecuado es utilizar algún gas que permita una fácil separación del hidrógeno permeado. Normalmente se utiliza vapor de agua como gas de arrastre por su fácil separación del H_2 . No obstante, en los ensayos de investigación suelen usar N_2 porque requiere una instalación más sencilla y por el coste de la generación de una corriente de vapor de agua [188].

Para comenzar los ensayos, se monta la membrana en el reactor junto con el catalizador y se calienta hasta 400 °C bajo atmósfera de N_2 . Una vez alcanzada la temperatura, se lleva a cabo un primer ensayo de permeación con N_2 puro y una diferencia de presión de 3 bar para garantizar que no hay fugas ni por la membrana ni por las juntas.

Durante las dos semanas de ensayos con el reactor de membrana, se llevaron a cabo reacciones de reformado con distintas condiciones de operación (Figura 5.40). Los resultados obtenidos de conversión y

rendimiento a H_2 con el reactor convencional de lecho fijo y el reactor de membrana se muestran en la Tabla 5.11. En primer lugar, hay que comentar que, para que sean comparables los resultados realizados en ambos sistemas, se repitieron algunos de los ensayos del apartado 5.3.2.2 en un reactor convencional, pero sin sustituir el catalizador, operando de manera ininterrumpida tal y como se hizo en la instalación del reactor de membrana. Concretamente, se llevaron a cabo reacciones a 1 barg para GHSV de 2500, 3500 y 4500 h^{-1} con una relación de $H_2O/AcOH$ en el alimento de 6 primero y de 8 a continuación. Posteriormente, se regeneró el catalizador y se repitieron las reacciones a 2 barg para GHSV de 3500 y 4500 h^{-1} con una relación de $H_2O/AcOH$ de 6. De esta forma, primero se pueden comparar los experimentos en reactor de lecho sin membrana, renovando o no el catalizador (columnas de catalizador fresco o reutilizado, respectivamente), para analizar la pérdida de actividad tras varios ensayos de reacción. Después, se comparan los resultados obtenidos en el reactor convencional y el reactor de membrana para un catalizador sometido a las mismas condiciones para observar el efecto de la membrana.

Por un lado, comparando las reacciones en el reactor convencional, se observa una pérdida de actividad en la tanda de reacciones en la que no se sustituye el catalizador respecto a las reacciones llevadas a cabo con catalizador fresco, llegando a reducirse la conversión alrededor de un 4 % absoluto respecto al valor del catalizador fresco. Lo mismo ocurre para el rendimiento a hidrógeno, aunque en menor extensión, siendo la caída hasta de un 3 % absoluto para las últimas reacciones de la tanda a 1 barg. Esta pérdida de actividad, respecto al catalizador fresco, se debe principalmente a la formación de coque durante la reacción.

Respecto a los resultados en el reactor de membrana, no solo se aprecia una mejora en el comportamiento de la reacción comparándolos con el reactor convencional sin sustituir el catalizador, sino que fueron incluso mejores que los obtenidos en el reactor convencional con catalizador fresco. En el reactor de membrana, se lograron conversiones y rendimientos a H_2 entre el 2 y 8 % (valores absolutos) mayores que en el reactor convencional, incluso comparando los resultados con el catalizador fresco. También puede analizarse el efecto de la GHSV sobre la conversión y el rendimiento en el reactor de membrana. Al incrementar la GHSV, se obtienen valores más bajos de conversión y rendimiento debido al menor tiempo de residencia, como ya se explicó para el reactor

convencional. Sin embargo, la diferencia entre los valores de conversión y rendimiento para las GHSV de 2500 y 4500 h⁻¹ en el caso del reactor de membrana son más pequeñas que las obtenidas en el reactor convencional. Por tanto, la presencia de la membrana evita que la reducción de la conversión y el rendimiento se produzca en la misma proporción que en el reactor convencional. El mismo efecto se observa al comparar los resultados para distintas relaciones de H₂O/AcOH, donde el incremento de la conversión y el rendimiento al pasar de la relación de 6 a 8 es mayor en el reactor de membrana que en el reactor convencional. Por último, se puede analizar el efecto de la presión sobre el comportamiento de la reacción, teniendo en cuenta que se realizó una regeneración entre las reacciones a 1 y 2 barg para las columnas de catalizador reutilizado. Aunque la conversión en el reactor de membrana disminuye al aumentar la presión, el rendimiento a H₂ aumenta para la reacción con la GHSV de 3500 h⁻¹, debido a la retirada de H₂ del medio de reacción que minimiza la cantidad de intermedios de reacción obtenidos. Sin embargo, esto no ocurre así para la segunda reacción con la GHSV de 4500 h⁻¹, donde probablemente el coque formado haga disminuir la conversión y el rendimiento, a pesar de la presencia de la membrana. Por lo tanto, en las condiciones estudiadas, el uso de la membrana permitió un incremento de la conversión y el rendimiento a H₂ en comparación con el reactor convencional, superando incluso en algunos casos los resultados obtenidos con catalizador fresco.

Se ha calculado también el porcentaje de H₂ recuperado en la corriente de permeado respecto del total producido durante la reacción. Comparando los resultados para una misma presión, se observa cómo el porcentaje de H₂ recuperado es mayor para los valores de GHSV más bajos, alcanzando casi el 50%. Esta recuperación es un valor añadido del reactor de membrana respecto al convencional, puesto que además de presentar mayor conversión y rendimiento de hidrógeno, una gran parte del hidrógeno producido ya está separado del medio de reacción. El aumento de la recuperación para bajas velocidades espaciales es coherente con el aumento del H₂ producido para tiempos de residencia mayores, ya que, al aumentar la conversión y contenido en hidrógeno, da lugar a presiones parciales de H₂ más altas y, por tanto, a una mayor permeación a través de la membrana. Por otro lado, si se compara el H₂ recuperado para las reacciones de 1 y 2 barg, se observa que, a la menor velocidad espacial (mayor tiempo de residencia), la recuperación

disminuye al aumentar la presión y, sin embargo, a la mayor velocidad espacial, la recuperación aumenta con la presión. Este resultado, que en principio podría parecer anómalo puesto que a mayor presión debería permear más, se puede explicar teniendo en cuenta que la fuerza impulsora de la permeación es la diferencia de presión parcial de hidrógeno, no la presión total. Y la presión parcial se ve afectada tanto por el mayor o menor valor de conversión (que depende de la velocidad espacial y la presión) y de la producción de hidrógeno. En este sentido, por un lado, el aumento de la presión favorece la permeación, pero, por otro lado, dicho aumento de presión reduce la conversión y la cantidad de H_2 producido. Aunque la presión total sea mayor, si se produce menos H_2 la presión parcial de H_2 se ve reducida. Al producirse la combinación de ambos efectos es complicado sacar una tendencia clara y la presión de trabajo debería ser objeto de optimización.

A continuación, en el siguiente apartado se estudiará la estabilidad de la membrana durante los ensayos realizados.

Tabla 5.11.- Resultados obtenidos en reactor convencional y reactor de membrana en el reformado con vapor de ácido acético a 400 °C.

P (barg)	GHSV (h ⁻¹)	Rel. H ₂ O/AcOH	Conversión (%)			Rendimientos H ₂ (%)			H ₂ permeado (%)
			Reactor convencional (catalizador fresco)	Reactor convencional (catalizador reutilizado)	Reactor membrana (catalizador reutilizado)	Reactor convencional (catalizador fresco)	Reactor convencional (catalizador reutilizado)	Reactor membrana (catalizador reutilizado)	
1	2500		32,6	32,1	40,4	22,6	23,0	30,6	40,5
	3500	6	29,4	29,6	35,8	21,1	20,0	23,3	31,4
	4500		25,9	23,0	33,0	19,8	19,4	22,9	21,5
	2500		47,5	43,7	49,2	31,1	25,7	29,5	45,8
	3500	8	40,5	37,5	43,3	25,9	23,1	29,4	28,7
	4500		33,2	30,3	38,1	24,1	21,9	26,8	23,0
	3500	6	26,2	25,5	29,5	19,2	14,5	26,0	26,2
	4500		21,8	19,9	23,5	17,7	13,7	17,7	25,0

5.3.3.2. Permeación y estabilidad de la membrana

Como se comentó anteriormente, durante las dos semanas de ensayos con el reactor de membrana, también se estudió la permeación de la membrana con N₂ puro y con distintas mezclas de H₂/N₂ a 400 °C y presiones en el retenido entre 0 y 2 barg, manteniendo siempre presión atmosférica en el permeado.

Antes de iniciar los ensayos, se comprobó la estanqueidad de la membrana alimentando N₂ con una diferencia de presión de hasta 3 bar, asegurando que la membrana estaba bien sellada. A continuación, se alimentó H₂ puro y se dejó a 400 °C durante un fin de semana para acondicionar la membrana y garantizar que el flujo de permeado se estabilizara. Una vez estabilizada la permeabilidad de la membrana, se llevaron a cabo ensayos de permeación con mezclas H₂/N₂. Para un contenido de N₂ del 10 y del 30 % se obtuvieron permeancias de $2,8 \cdot 10^{-4}$ y $2,1 \cdot 10^{-4}$ mol·m⁻²·s⁻¹·Pa^{-0,5}, respectivamente. En el caso de la membrana homóloga de 30 mm de longitud con interfase de Pd-TiO₂, se obtuvieron unas permeancias para las mismas mezclas alimentadas de $2,6 \cdot 10^{-4}$ y $1,8 \cdot 10^{-4}$ mol·m⁻²·s⁻¹·Pa^{-0,5}. Por lo tanto, se puede asumir que la membrana instalada en el reactor de membrana se comportaría de forma similar a la membrana Pd-TiO₂ (PSS-TiO₂-08), caracterizada en el apartado 5.2.3 en ensayos de permeación con H₂ puro o a distintas temperaturas. Los ensayos de permeación posteriores en el reactor de membrana se utilizaron con objeto de determinar la estabilidad de la membrana de Pd al estar sometida a las condiciones de la reacción de reformado con vapor de ácido acético, comparando los resultados con los obtenidos inicialmente antes de dichos ensayos de reacción.

La permeabilidad de la membrana durante los ensayos de reacción puede disminuir principalmente por dos motivos. El primero consiste en la deposición de coque generado durante la reacción en el soporte de la membrana reduciendo el tamaño de los poros u obstruyéndolos. El segundo motivo es el envenenamiento de la membrana por la presencia principalmente de CO [126,138]. Respecto al envenenamiento por CO, en trabajos anterior con membranas preparadas mediante ELP-PP se observó que la inhibición por CO no era significativa, mientras que la formación de coque con este catalizador sí es relevante. Por ello, el estudio se centró en la formación y posterior eliminación del coque mediante regeneraciones con aire a 450 °C. De esta forma, se puede

estudiar la posibilidad de recuperar la permeación y la actividad del catalizador iniciales tras cada regeneración del lecho.

En el reactor de membrana, se alimenta H_2 puro durante todo el tiempo que no se realizan reacciones o ensayos de permeación para que la permeabilidad de la membrana no se vea afectada por falta de acondicionamiento. Los ensayos de permeación se llevaron a cabo antes y después de las reacciones de reformado y tras cada regeneración con aire. En la Figura 5.41, se muestra el flujo de permeado obtenido para una diferencia de presión de 1 bar alimentando mezclas de H_2/N_2 con contenidos de N_2 del 10 y 30 %. Además de los ensayos de permeación con mezclas, se realizaron ensayos de permeación con N_2 puro y una diferencia de presión de 2 bar. Durante las 2 semanas de ensayos, no se detectó permeación de N_2 , por lo que la membrana mantuvo la selectividad completa hacia el H_2 durante los distintos ensayos de permeación y reacciones de reformado. En el día 15 de los ensayos, tras unas 360 h de uso en distintas condiciones, se detectó permeación de N_2 a través de la membrana y se detuvieron los ensayos.

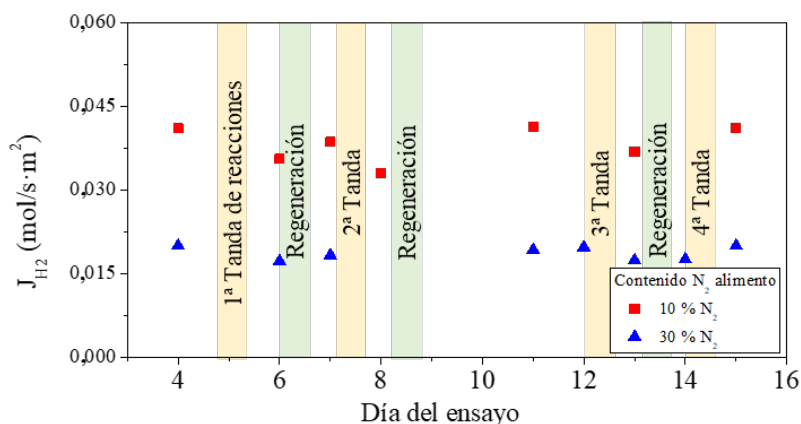


Figura 5.41. Flujo de hidrógeno permeado durante los ensayos en el reactor de membrana a 400 °C y 1 bar de diferencia de presión.

En la Figura 5.41 se observa un comportamiento que se repite después de cada tanda de reacciones. Por ejemplo, tras la primera tanda de reacciones, que es la más larga de todas las que se han realizado (Figura 5.40), los flujos de H_2 medidos cayeron alrededor del 14 % respecto a los valores iniciales de 0,041 y 0,020 mol·s⁻¹·m⁻² medidos con las corrientes de alimento con un 10 y 30 % de N_2 , respectivamente. Tras regenerar con aire el lecho, el flujo de H_2 aumentó y se quedó un 6 y un

9 % por debajo del valor inicial para las corrientes con un 10 y un 30 % de N_2 , respectivamente. Esto indica que el procedimiento de regeneración empleado permite recuperar la capacidad de permeación de la membrana, al menos, parcialmente. En las tandas de reacciones posteriores, el flujo de H_2 permeado también desciende después de cada tanda de reacciones, aunque se recupera, o incluso supera, tras la regeneración posterior, indicando que sí es posible recuperar la capacidad de permeación eliminando el coque formado. En el apartado 5.3.2.1 se analizó la distribución de productos de la reacción y se observó que la concentración de CO en la corriente de gases está alrededor del 2 %. Hay que tener en cuenta que, en el interior del reactor, dicha concentración es menor por la presencia del ácido acético y del vapor de agua. Por lo tanto, al observar que la capacidad de permeación recupera valores cercanos al inicial tras cada regeneración con aire, se puede afirmar que la caída de permeación se debe principalmente a la presencia de coque y no al envenenamiento de la capa de Pd por la presencia de CO .

Hasta el día 15, donde se detectaron fugas de N_2 , el flujo de H_2 permeado por la membrana a $400\text{ }^\circ\text{C}$ varió entre el 80 y el 99 % respecto del valor inicial para la corriente de alimento con 10 % de N_2 y entre el 87 y 99 % para la corriente con 30 % de N_2 . Este mismo comportamiento se observó en el ensayo de estabilidad realizado para la membrana homóloga de 30 mm (membrana $Pd-TiO_2$) en el apartado 5.2.3.4. Por lo tanto, se puede afirmar que la membrana PSS- TiO_2 -10, utilizada en el reactor de membrana, fue estable un periodo de 15 días durante la reacción de reformado con vapor de ácido acético a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y una diferencia de presión de 1 bar.

6. CONCLUSIONES

Tras realizar la presente investigación, cuyo principal objetivo es la obtención de membranas densas de paladio sobre soportes tubulares de acero inoxidable poroso (PSS) que demuestren ser estables durante su implantación en un reactor de membrana para la obtención de hidrógeno, se pueden obtener las siguientes conclusiones:

1. Se han depositado dos capas de interfase distintas, una de SBA-15 y otra de dióxido de titanio (anatasa), sobre soportes tubulares de PSS, que poseen una primera capa de interfase compuesta por óxidos mixtos de Fe-Cr, mediante el método de recubrimiento por inmersión asistida por vacío. Se han ajustado las condiciones del método hasta conseguir un compromiso adecuado entre la disminución del tamaño de poro en la superficie del soporte y la reducción de la capacidad de permeación de los soportes modificados. La deposición del Pd sobre los soportes modificados permite obtener una capa densa de paladio con un espesor menor que el obtenido sin la capa de interfase.
2. La variación de la etapa de activación del método *Electroless Pore-Plating* (ELP-PP) para conseguir la incorporación de los núcleos de paladio sobre el material utilizado para la capa interfase, antes de su incorporación al soporte, no afecta negativamente a las propiedades texturales del soporte modificado. La presencia de dichos núcleos de Pd sobre las partículas de interfase permite la obtención de una capa densa de Pd reduciendo la cantidad de Pd necesaria y el tiempo de preparación necesarios.
3. Se ha obtenido una membrana densa de Pd utilizando una capa interfase de SBA-15 dopada con Pd que posee un espesor de la capa externa de Pd de 7,1 μm , frente a los 22,2 μm obtenidos al depositar la misma capa interfase sin dopar. Inicialmente, la membrana muestra una selectividad completa hacia el hidrógeno y una permeanza de $3,81 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-0,5}$ a 400 °C. Tras 55 horas de ensayos de permeación, la membrana con la interfase de SBA-15 sin dopar deja de tener una selectividad completa, mientras que la membrana preparada con SBA-15 dopada mantiene una selectividad completa hasta las 150 horas. Aunque se consigue mejorar las propiedades de la capa selectiva de Pd y la resistencia de la membrana empleando una capa de interfase de SBA-15 dopada con Pd, no se logra obtener una membrana que sea estable durante largos periodos de operación.

4. La membrana densa preparada con una capa interfase de dióxido de titanio dopada con Pd posee un espesor de la capa externa de 9,7 μm , mientras que empleando la misma capa interfase sin dopar se obtiene un espesor de 19,4 μm . Ambas membranas exhiben inicialmente una selectividad completa hacia el hidrógeno. La permeanza de las membranas preparadas con partículas de TiO_2 sin dopar y dopadas con Pd a 400 $^\circ\text{C}$ es de $4,59 \cdot 10^{-4}$ y $3,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-0,5}$, respectivamente. La capacidad de permeación de la membrana con la interfase sin dopar es mayor a pesar de tener un espesor mayor de Pd. Sin embargo, la selectividad de la membrana con las partículas sin dopar deja de ser completa tras 120 horas de ensayos. El uso de partículas de TiO_2 dopadas con Pd ha dado lugar a una membrana de Pd que ha demostrado un comportamiento estable durante al menos 950 horas operando a 400 $^\circ\text{C}$.
5. Se ha detectado cierta interacción entre la capa interfase formada por partículas de TiO_2 dopadas con Pd y la capa selectiva de Pd al operar a una temperatura de 450 $^\circ\text{C}$. En dicha interacción se da cierta difusión entre ambas capas que provoca una caída de la permeación, aparentemente irreversible.
6. Es posible realizar la reacción de reformado con vapor de ácido acético en lecho fijo con un catalizador de Ni/SBA-15 en un intervalo de condiciones de operación que coincida con el utilizado para las membranas de Pd, temperaturas entre 400 y 450 $^\circ\text{C}$ y presiones entre 0 y 2 bar sobre la atmosférica, de tal forma que se produzca hidrógeno. Para una temperatura de 400 $^\circ\text{C}$, en la que la membrana con la capa de interfase de TiO_2 dopada con Pd es estable, es necesario que la corriente alimento tenga una relación molar de agua y ácido acético de, al menos, 6 para evitar la formación excesiva de coque durante la reacción.

Se ha llevado a cabo la reacción bajo las mismas condiciones de operación instalando una membrana de Pd con capa interfase de TiO_2 dopada con Pd. Tras comparar los resultados obtenidos en el reactor convencional de lecho fijo y en el reactor de membrana se concluye que la membrana produce una mejora de la conversión y el rendimiento a H_2 al mismo tiempo que reduce la formación de coque. Además, la membrana preparada ha demostrado una capacidad de

permeación estable a 400 °C y una diferencia de presión de 1 bar bajo las condiciones de la reacción, aunque requiere la eliminación del coque formado para recuperar las condiciones iniciales.

7. RECOMENDACIONES

Considerando los resultados obtenidos y las conclusiones alcanzadas en la presente tesis doctoral, se proponen las siguientes recomendaciones:

1. La incorporar de materiales distintos como capa interfase que permitan obtener recubrimiento mayor del soporte de acero inoxidable poroso al mismo tiempo que se mantiene o supera la capacidad de permeación, facilitando la deposición de capas de paladio más finas sin limitar capacidad de permeación.
2. Variar la cantidad de Pd depositada en las partículas de interfase durante su activación, optimizando el procedimiento de dopaje de las partículas de interfase para evitar una penetración excesiva del Pd en el interior de los poros del soporte PSS.
3. Preparar un diseño de experimentos que permita estudiar en detalle la resistencia interna a la permeación de las membranas preparadas mediante el método ELP-PP bajo distintas condiciones de operación.
4. Realizar ensayos de permeación con diferencias de presiones mayores que permitan evaluar el comportamiento de las membranas de Pd, en términos de capacidad de permeación y resistencia, bajo condiciones más severas.
5. Aumentar el número de ciclos de reacción y regeneración con aire para el catalizador Ni/SBA-15, analizando en mayor profundidad la pérdida de actividad del catalizador tras ensayos de larga duración.
6. Realizar las reacciones de reformado con vapor de ácido acético con otros catalizadores para un intervalo de temperaturas entre 350 y 450 °C, buscando minimizar la formación de coque y optimizando la conversión y el rendimiento a hidrógeno.
7. Realizar la reacción de reformado con vapor añadiendo otros compuestos a la corriente de alimento, asemejándola

a la corriente real obtenida del proceso de pirólisis de biomasa, para estudiar la compatibilidad de las membranas de Pd en dicho proceso.

1. Volotkovskaya, Y.; Volotkovskaya, N.; Semenov, A.; Semkova, A.; Fedorov, O.; Vladimirov, O. Analysis of the Global Energy Resource Market. *E3S Web of Conferences* **2020**, *178*, 1–4, doi:10.1051/e3sconf/202017801058.
2. Matuszewska-Janica, A.; Żebrowska-Suchodolska, D.; Alakarvia, U.; Hozer-Koćmiel, M. Changes in Electricity Production from Renewable Energy Sources in the European Union Countries in 2005–2019. *Energies (Basel)* **2021**, *14*, 1–27, doi:10.3390/en14196276.
3. Nalley, S.; Larose, A. *International Energy Outlook 2021*; 2021;
4. Zheng, X.; Streimikiene, D.; Balezentis, T.; Mardani, A.; Cavallaro, F.; Liao, H. A Review of Greenhouse Gas Emission Profiles, Dynamics, and Climate Change Mitigation Efforts across the Key Climate Change Players. *Journal of Cleaner Production* **2019**, *234*, 1113–1133, doi:10.1016/j.jclepro.2019.06.140.
5. *ONU World Population Prospects 2019*; 2019;
6. Höök, M.; Tang, X. Depletion of Fossil Fuels and Anthropogenic Climate Change—A Review. *Energy Policy* **2013**, *52*, 797–809, doi:10.1016/j.enpol.2012.10.046.
7. Gao, Y.; Gao, X.; Zhang, X. The 2 °C Global Temperature Target and the Evolution of the Long-Term Goal of Addressing Climate Change—From the United Nations Framework Convention on Climate Change to the Paris Agreement. *Engineering* **2017**, *3*, 272–278, doi:10.1016/J.ENG.2017.01.022.
8. Jacobs, M. Reflections on COP26: International Diplomacy, Global Justice and the Greening of Capitalism. *Political Quarterly* **2021**, *2020*, 1–8, doi:10.1111/1467-923X.13083.
9. Mazloomi, K.; Gomes, C. Hydrogen as an Energy Carrier: Prospects and Challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, *16*, 3024–3033, doi:10.1016/j.rser.2012.02.028.
10. Basit, M.A.; Dilshad, S.; Badar, R.; Sami ur Rehman, S.M. Limitations, Challenges, and Solution Approaches in Grid-Connected Renewable Energy Systems. *International Journal of Energy Research* **2020**, *44*, 4132–4162, doi:10.1002/er.5033.

11. Impram, S.; Varbak Nese, S.; Oral, B. Challenges of Renewable Energy Penetration on Power System Flexibility: A Survey. *Energy Strategy Reviews* **2020**, *31*, 100539, doi:10.1016/j.esr.2020.100539.
12. Nazir, H.; Louis, C.; Jose, S.; Prakash, J.; Muthuswamy, N.; Buan, M.E.M.; Flox, C.; Chavan, S.; Shi, X.; Kauranen, P.; et al. Is the H2 Economy Realizable in the Foreseeable Future? Part I: H2 Production Methods. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 13777–13788, doi:10.1016/j.ijhydene.2020.03.092.
13. Sazali, N. Emerging Technologies by Hydrogen: A Review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 18753–18771, doi:10.1016/j.ijhydene.2020.05.021.
14. Verhelst, S.; Wallner, T. Hydrogen-Fueled Internal Combustion Engines. *Progress in Energy and Combustion Science* **2009**, *35*, 490–527, doi:10.1016/j.pecs.2009.08.001.
15. Manoharan, Y.; Hosseini, S.E.; Butler, B.; Alzahrani, H.; Senior, B.T.F.; Ashuri, T.; Krohn, J. Hydrogen Fuel Cell Vehicles; Current Status and Future Prospect. *Applied Sciences (Switzerland)* **2019**, *9*, doi:10.3390/app9112296.
16. Sharaf, O.Z.; Orhan, M.F. An Overview of Fuel Cell Technology: Fundamentals and Applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2014.
17. Yáñez, M.; Relvas, F.; Ortiz, A.; Gorri, D.; Mendes, A.; Ortiz, I. PSA Purification of Waste Hydrogen from Ammonia Plants to Fuel Cell Grade. *Separation and Purification Technology* **2020**, *240*, 116334, doi:10.1016/j.seppur.2019.116334.
18. Abe, J.O.; Popoola, A.P.I.; Ajenifuja, E.; Popoola, O.M. Hydrogen Energy, Economy and Storage: Review and Recommendation. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 15072–15086, doi:10.1016/j.ijhydene.2019.04.068.
19. Abdin, Z.; Zafaranloo, A.; Rafiee, A.; Mérida, W.; Lipiński, W.; Khalilpour, K.R. Hydrogen as an Energy Vector. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2020**, *120*, doi:10.1016/j.rser.2019.109620.

20. Chaubey, R.; Sahu, S.; James, O.O.; Maity, S. A Review on Development of Industrial Processes and Emerging Techniques for Production of Hydrogen from Renewable and Sustainable Sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, *23*, 443–462, doi:10.1016/j.rser.2013.02.019.
21. da Silva Veras, T.; Mozer, T.S.; da Costa Rubim Messeder dos Santos, D.; da Silva César, A. Hydrogen: Trends, Production and Characterization of the Main Process Worldwide. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 2018–2033, doi:10.1016/j.ijhydene.2016.08.219.
22. Aziz, M.; Darmawan, A.; Juangsa, F.B. Hydrogen Production from Biomasses and Wastes: A Technological Review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 33756–33781, doi:10.1016/j.ijhydene.2021.07.189.
23. Wang, G.; Dai, Y.; Yang, H.; Xiong, Q.; Wang, K.; Zhou, J.; Li, Y.; Wang, S. A Review of Recent Advances in Biomass Pyrolysis. *Energy and Fuels* **2020**, *34*, 15557–15578, doi:10.1021/acs.energyfuels.0c03107.
24. Patel, M.; Kumar, A. Production of Renewable Diesel through the Hydroprocessing of Lignocellulosic Biomass-Derived Bio-Oil: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *58*, 1293–1307, doi:10.1016/j.rser.2015.12.146.
25. Wang, S.; Wang, Q.; Jiang, X.; Han, X.; Ji, H. Compositional Analysis of Bio-Oil Derived from Pyrolysis of Seaweed. *Energy Conversion and Management* **2013**, *68*, 273–280, doi:10.1016/j.enconman.2013.01.014.
26. Dehghanimadvar, M.; Shirmohammadi, R.; Sadeghzadeh, M.; Aslani, A.; Ghasempour, R. Hydrogen Production Technologies: Attractiveness and Future Perspective. *International Journal of Energy Research* **2020**, 8233–8254, doi:10.1002/er.5508.
27. Chen, H.L.; Lee, H.M.; Chen, S.H.; Chao, Y.; Chang, M.B. Review of Plasma Catalysis on Hydrocarbon Reforming for Hydrogen Production-Interaction, Integration, and Prospects. *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, *85*, 1–9, doi:10.1016/j.apcatb.2008.06.021.

28. Shirasaki, Y.; Tsuneki, T.; Ota, Y.; Yasuda, I.; Tachibana, S.; Nakajima, H.; Kobayashi, K. Development of Membrane Reformer System for Highly Efficient Hydrogen Production from Natural Gas. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 4482–4487, doi:10.1016/j.ijhydene.2008.08.056.
29. Nikolaidis, P.; Poullikkas, A. A Comparative Overview of Hydrogen Production Processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *67*, 597–611, doi:10.1016/j.rser.2016.09.044.
30. Chi, J.; Yu, H. Water Electrolysis Based on Renewable Energy for Hydrogen Production. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis* **2018**, *39*, 390–394, doi:10.1016/S1872-2067(17)62949-8.
31. Phuan, Y.W.; Ong, W.J.; Chong, M.N.; Ocon, J.D. Prospects of Electrochemically Synthesized Hematite Photoanodes for Photoelectrochemical Water Splitting: A Review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2017**, *33*, 54–82, doi:10.1016/j.jphotochemrev.2017.10.001.
32. Hagiwara, H.; Nozawa, I.; Hayakawa, K.; Ishihara, T. Hydrogen Production by Photocatalytic Water Splitting of Aqueous Hydrogen Iodide over Pt/Alkali Metal Tantalates. *Sustainable Energy and Fuels* **2019**, *3*, 3021–3028, doi:10.1039/c9se00355j.
33. Zagrodnik, R.; Seifert, K.; Stodolny, M.; Juszczak, A. Producing Hydrogen in Sequential Dark and Photofermentation from Four Different Distillery Wastewaters. *Polish Journal of Environmental Studies* **2020**, *29*, 2935–2944, doi:10.15244/pjoes/112062.
34. Nagarajan, D.; Lee, D.J.; Kondo, A.; Chang, J.S. Recent Insights into Biohydrogen Production by Microalgae – From Biophotolysis to Dark Fermentation. *Bioresource Technology* **2017**, *227*, 373–387, doi:10.1016/j.biortech.2016.12.104.
35. Ghosh, S.; Dairkee, U.K.; Chowdhury, R.; Bhattacharya, P. Hydrogen from Food Processing Wastes via Photofermentation Using Purple Non-Sulfur Bacteria (PNSB) – A Review. *Energy Conversion and Management* **2017**, *141*, 299–314, doi:10.1016/j.enconman.2016.09.001.

36. Sarangi, P.K.; Nanda, S. Biohydrogen Production Through Dark Fermentation. *Chemical Engineering and Technology* **2020**, *43*, 601–612, doi:10.1002/ceat.201900452.
37. Abdalla, A.M.; Hossain, S.; Nisfindy, O.B.; Azad, A.T.; Dawood, M.; Azad, A.K. Hydrogen Production, Storage, Transportation and Key Challenges with Applications: A Review. *Energy Conversion and Management* **2018**, *165*, 602–627, doi:10.1016/j.enconman.2018.03.088.
38. Hosseini, S.E.; Wahid, M.A. Hydrogen Production from Renewable and Sustainable Energy Resources: Promising Green Energy Carrier for Clean Development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *57*, 850–866, doi:10.1016/j.rser.2015.12.112.
39. BP *BP Energy Outlook: 2019 Edition*; 2019;
40. Intergovernmental Panel on Climate Change *Climate Change 2014 Mitigation of Climate Change*; 2014; ISBN 9781107654815.
41. Levalley, T.L.; Richard, A.R.; Fan, M. The Progress in Water Gas Shift and Steam Reforming Hydrogen Production Technologies - A Review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 16983–17000, doi:10.1016/j.ijhydene.2014.08.041.
42. Liu, T.; Snyder, C.; Vesper, G. Catalytic Partial Oxidation of Methane: Is a Distinction between Direct and Indirect Pathways Meaningful? *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2007**, *46*, 9045–9052, doi:10.1021/ie070062z.
43. Al-Hamamre, Z.; Voß, S.; Trimis, D. Hydrogen Production by Thermal Partial Oxidation of Hydrocarbon Fuels in Porous Media Based Reformer. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 827–832, doi:10.1016/j.ijhydene.2008.10.085.
44. Krisnandi, Y.K.; Putra, B.A.P.; Bahtiar, M.; Zahara; Abdullah, I.; Howe, R.F. Partial Oxidation of Methane to Methanol over Heterogeneous Catalyst Co/ZSM-5. *Procedia Chemistry* **2015**, *14*, 508–515, doi:10.1016/j.proche.2015.03.068.
45. Figen, H.E.; Baykara, S.Z. Hydrogen Production by Partial Oxidation of Methane over Co Based, Ni and Ru Monolithic

- Catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 7439–7451, doi:10.1016/j.ijhydene.2015.02.109.
46. Navarro, R.M.; Peña, M.A.; Fierro, J.L.G. Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 3952–3991, doi:10.1021/cr0501994.
47. Khila, Z.; Hajjaji, N.; Pons, M.N.; Renaudin, V.; Houas, A. A Comparative Study on Energetic and Exergetic Assessment of Hydrogen Production from Bioethanol via Steam Reforming, Partial Oxidation and Auto-Thermal Reforming Processes. *Fuel Processing Technology* **2013**, *112*, 19–27, doi:10.1016/j.fuproc.2013.02.013.
48. Joensen, F.; Rostrup-Nielsen, J.R. Conversion of Hydrocarbons and Alcohols for Fuel Cells. *Journal of Power Sources* **2002**, *105*, 195–201, doi:10.1016/S0378-7753(01)00939-9.
49. Ismagilov, I.Z.; Matus, E. v.; Kuznetsov, V. v.; Mota, N.; Navarro, R.M.; Yashnik, S.A.; Prosvirin, I.P.; Kerzhentsev, M.A.; Ismagilov, Z.R.; Fierro, J.L.G. Hydrogen Production by Autothermal Reforming of Methane: Effect of Promoters (Pt, Pd, Re, Mo, Sn) on the Performance of Ni/La₂O₃ Catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2014**, *481*, 104–115, doi:10.1016/j.apcata.2014.04.042.
50. Farzad, S.; Mandegari, M.A.; Görgens, J.F. A Critical Review on Biomass Gasification, Co-Gasification, and Their Environmental Assessments. *Biofuel Research Journal* **2016**, *3*, 483–495, doi:10.18331/BRJ2016.3.4.3.
51. Shahbaz, M.; yusup, S.; Inayat, A.; Patrick, D.O.; Ammar, M. The Influence of Catalysts in Biomass Steam Gasification and Catalytic Potential of Coal Bottom Ash in Biomass Steam Gasification: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *73*, 468–476, doi:10.1016/j.rser.2017.01.153.
52. Udomsirichakorn, J.; Salam, P.A. Review of Hydrogen-Enriched Gas Production from Steam Gasification of Biomass: The Prospect of CaO-Based Chemical Looping Gasification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *30*, 565–579, doi:10.1016/j.rser.2013.10.013.

53. Parraga, J.; Khalilpour, K.R.; Vassallo, A. Polygeneration with Biomass-Integrated Gasification Combined Cycle Process: Review and Prospective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *92*, 219–234, doi:10.1016/j.rser.2018.04.055.
54. Sengodan, S.; Lan, R.; Humphreys, J.; Du, D.; Xu, W.; Wang, H.; Tao, S. Advances in Reforming and Partial Oxidation of Hydrocarbons for Hydrogen Production and Fuel Cell Applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *82*, 761–780, doi:10.1016/j.rser.2017.09.071.
55. Sharma, Y.C.; Kumar, A.; Prasad, R.; Upadhyay, S.N. Ethanol Steam Reforming for Hydrogen Production: Latest and Effective Catalyst Modification Strategies to Minimize Carbonaceous Deactivation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *74*, 89–103, doi:10.1016/j.rser.2017.02.049.
56. Huang, L.; Chen, R.; Chu, D.; Hsu, A.T. Hydrogen Production through Auto-Thermal Reforming of Bio-Ethanol over Co-Based Catalysts: Effect of Iron in Co/Al₂O₃ Catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 1138–1146, doi:10.1016/j.ijhydene.2009.11.063.
57. Konstandopoulos, A.G.; Pagkoura, C.; Dimitrakis, D.A.; Lorentzou Souzana; Karagiannakis, G.P. Production of Hydrogen from Renewable Resources. *SciVerse ScienceDirect* **2015**, *5*, 97–117, doi:10.1007/978-94-017-7330-0.
58. Babita, K.; Sridhar, S.; Raghavan, K. v. Membrane Reactors for Fuel Cell Quality Hydrogen through WGS - Review of Their Status, Challenges and Opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 6671–6688, doi:10.1016/j.ijhydene.2011.02.107.
59. Saeidi, S.; Fazlollahi, F.; Najari, S.; Iranshahi, D.; Klemeš, J.J.; Baxter, L.L. Hydrogen Production: Perspectives, Separation with Special Emphasis on Kinetics of WGS Reaction: A State-of-the-Art Review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2017**, *49*, 1–25.
60. Smith, C.; Hill, A.K.; Torrente-Murciano, L. Current and Future Role of Haber-Bosch Ammonia in a Carbon-Free Energy

- Landscape. *Energy and Environmental Science* **2020**, *13*, 331–344, doi:10.1039/c9ee02873k.
61. Zhu, M.; Wachs, I.E. Iron-Based Catalysts for the High-Temperature Water-Gas Shift (HT-WGS) Reaction: A Review. *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 722–732, doi:10.1021/acscatal.5b02594.
62. Brunetti, A.; Caravella, A.; Barbieri, G.; Drioli, E. Simulation Study of Water Gas Shift Reaction in a Membrane Reactor. *Journal of Membrane Science* **2007**, *306*, 329–340, doi:10.1016/j.memsci.2007.09.009.
63. Carter, J.H.; Hutchings, G.J. Recent Advances in the Gold-Catalysed Low-Temperature Water–Gas Shift Reaction. *Catalysts* **2018**, *8*, doi:10.3390/catal8120627.
64. Kian, K.; Woodall, C.; Wilcox, J.; Liguori, S. Performance of Pd-Based Membranes and Effects of Various Gas Mixtures on H₂ Permeation. *Environments* **2018**, *5*, 128, doi:10.3390/environments5120128.
65. Spallina, V.; Matturro, G.; Ruocco, C.; Meloni, E.; Palma, V.; Fernandez, E.; Melendez, J.; Pacheco Tanaka, A.D.; Viviente Sole, J.L.; van Sint Annaland, M.; et al. Direct Route from Ethanol to Pure Hydrogen through Autothermal Reforming in a Membrane Reactor: Experimental Demonstration, Reactor Modelling and Design. *Energy* **2018**, *143*, 666–681, doi:10.1016/j.energy.2017.11.031.
66. Han, W.; Kwan, S.M.; Yeung, K.L. Zeolite Proton Conducting Membrane for Micro Fuel Cell Applications. *Topics in Catalysis* **2010**, *53*, 1394–1400, doi:10.1007/s11244-010-9599-0.
67. Tong, J.; Matsumura, Y.; Suda, H.; Haraya, K. Thin and Dense Pd/CeO₂/MPSS Composite Membrane for Hydrogen Separation and Steam Reforming of Methane. *Separation and Purification Technology* **2005**, *46*, 1–10, doi:10.1016/j.seppur.2005.03.011.
68. Nayeboosadri, S.; Speight, J.D.; Book, D. Hydrogen Separation from Blended Natural Gas and Hydrogen by Pd-Based Membranes. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 29092–29099, doi:10.1016/j.ijhydene.2019.03.044.

69. Hashim, S.S.; Somalu, M.R.; Loh, K.S.; Liu, S.; Zhou, W.; Sunarso, J. Perovskite-Based Proton Conducting Membranes for Hydrogen Separation: A Review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 15281–15305, doi:10.1016/j.ijhydene.2018.06.045.
70. Zhu, X.; Li, S.; Shi, Y.; Cai, N. Recent Advances in Elevated-Temperature Pressure Swing Adsorption for Carbon Capture and Hydrogen Production. *Progress in Energy and Combustion Science* **2019**, *75*, 100784, doi:10.1016/j.pecs.2019.100784.
71. Al-Mufachi, N.A.; Rees, N. v.; Steinberger-Wilkens, R. Hydrogen Selective Membranes: A Review of Palladium-Based Dense Metal Membranes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *47*, 540–551, doi:10.1016/j.rser.2015.03.026.
72. Plazaola, A.A.; Tanaka, D.A.P.; Annaland, M.V.S.; Gallucci, F. Recent Advances in Pd-Based Membranes for Membrane Reactors. *Molecules* **2017**, *22*, 1–53, doi:10.3390/molecules22010051.
73. Sazali, N. A Comprehensive Review of Carbon Molecular Sieve Membranes for Hydrogen Production and Purification. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* **2020**, *107*, 2465–2483, doi:10.1007/s00170-020-05196-y.
74. Shaw, R.C.R.; Butler, B. Applicability of a Cryogenic Distillation System for D-T Isotope Rebalancing and Protium Removal in a DEMO Power Plant. *Fusion Engineering and Design* **2019**, *141*, 59–67, doi:10.1016/j.fusengdes.2019.02.083.
75. Cheng, H.; Wang, X.; Meng, X.; Meng, B.; Sunarso, J.; Tan, X.; Liu, L.; Liu, S. Dual-Layer BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}-Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-δ}/BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}-Ni Hollow Fiber Membranes for H₂ Separation. *Journal of Membrane Science* **2020**, *601*, doi:10.1016/j.memsci.2019.117801.
76. Yin, H.; Yip, A.C.K. A Review on the Production and Purification of Biomass-Derived Hydrogen Using Emerging Membrane Technologies. *Catalysts* **2017**, *7*, doi:10.3390/catal7100297.
77. Lu, G.Q.; Diniz da Costa, J.C.; Duke, M.; Giessler, S.; Socolow, R.; Williams, R.H.; Kreutz, T. Inorganic Membranes for Hydrogen Production and Purification: A Critical Review and

- Perspective. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *314*, 589–603, doi:10.1016/j.jcis.2007.05.067.
78. Gallucci, F.; Fernandez, E.; Corengia, P.; van Sint Annaland, M. Recent Advances on Membranes and Membrane Reactors for Hydrogen Production. *Chemical Engineering Science* 2013.
79. Peters, T.; Caravella, A. Pd-Based Membranes: Overview and Perspectives. *Membranes (Basel)* **2019**, *9*, 1–5, doi:10.3390/membranes9020025.
80. Galuszka, J.; Giddings, T.; Iaquaniello, G. Membrane Assisted WGS - Experimental Study and Reactor Modeling. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *213*, 363–370, doi:10.1016/j.cej.2011.05.035.
81. Xia, X.; Zhou, H.; Zhang, Y.; Jiang, H. Innovative Steam Methane Reforming for Coproducing CO-Free Hydrogen and Syngas in Proton Conducting Membrane Reactor. *AIChE Journal* **2019**, *65*, doi:10.1002/aic.16740.
82. Lukyanov, B.N.; Andreev, D. v.; Parmon, V.N. Catalytic Reactors with Hydrogen Membrane Separation. *Chemical Engineering Journal* **2009**, *154*, 258–266, doi:10.1016/j.cej.2009.04.023.
83. Rahimpour, M.R.; Samimi, F.; Babapoor, A.; Tohidian, T.; Mohebi, S. Palladium Membranes Applications in Reaction Systems for Hydrogen Separation and Purification: A Review. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2017**, *121*, 24–49, doi:10.1016/j.cep.2017.07.021.
84. Cholewa, M.; Zehner, B.; Kreuder, H.; Pfeifer, P. Optimization of Membrane Area to Catalyst Mass in a Microstructured Membrane Reactor for Dehydrogenation of Methylcyclohexane. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* **2018**, *125*, 325–333, doi:10.1016/j.cep.2017.10.011.
85. Sanz, R.; Calles, J.A.; Alique, D.; Furones, L. New Synthesis Method of Pd Membranes over Tubular PSS Supports via “Pore-Plating” for Hydrogen Separation Processes. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 18476–18485, doi:10.1016/j.ijhydene.2012.09.084.

86. Lee, D.W.; Lee, Y.G.; Sea, B.; Ihm, S.K.; Lee, K.H. Improvement in Thermal Stability of Stainless Steel Supported Silica Membranes by the Soaking-Rolling Method. *Journal of Membrane Science* **2004**, *236*, 53–63, doi:10.1016/j.memsci.2004.01.027.
87. Plazaola, A.A.; Labella, A.C.; Liu, Y.; Porras, N.B.; Tanaka, D.A.P.; Annaland, M.V.S.; Gallucci, F. Mixed Ionic-Electronic Conducting Membranes (MIEC) for Their Application in Membrane Reactors: A Review. *Processes* **2019**, *7*, doi:10.3390/pr7030128.
88. Fernandez, E.; Helmi, A.; Medrano, J.A.; Coenen, K.; Arratibel, A.; Melendez, J.; de Nooijer, N.C.A.; Spallina, V.; Viviente, J.L.; Zuñiga, J.; et al. Palladium Based Membranes and Membrane Reactors for Hydrogen Production and Purification: An Overview of Research Activities at TecNALIA and TU/e. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 13763–13776, doi:10.1016/j.ijhydene.2017.03.067.
89. Bottino, A.; Broglia, M.; Capannelli, G.; Comite, A.; Pinacci, P.; Scignari, M.; Azzurri, F. Sol-Gel Synthesis of Thin Alumina Layers on Porous Stainless Steel Supports for High Temperature Palladium Membranes. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 4717–4724, doi:10.1016/j.ijhydene.2013.11.096.
90. Li, A.; Xiong, G.; Gu, J.; Zheng, L. Preparation of Pd/Ceramic Composite Membrane 1. Improvement of the Conventional Preparation Technique. *Journal of Membrane Science* **1996**, *110*, 257–260, doi:10.1016/0376-7388(95)00249-9.
91. Sanz, R.; Calles, J.A.; Alique, D.; Furones, L.; Ordóñez, S.; Marín, P.; Corengia, P.; Fernandez, E. Preparation, Testing and Modelling of a Hydrogen Selective Pd/YSZ/SS Composite Membrane. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 15783–15793, doi:10.1016/j.ijhydene.2011.08.102.
92. Sharma, R.; Kumar, A.; Upadhyay, R.K. Performance Comparison of Methanol Steam Reforming Integrated to Pd-Ag Membrane: Membrane Reformer vs. Membrane Separator. *Separation and Purification Technology* **2017**, *183*, 194–203, doi:10.1016/j.seppur.2017.04.006.

93. Iulianelli, A.; Palma, V.; Bagnato, G.; Ruocco, C.; Huang, Y.; Veziroğlu, N.T.; Basile, A. From Bioethanol Exploitation to High Grade Hydrogen Generation: Steam Reforming Promoted by a Co-Pt Catalyst in a Pd-Based Membrane Reactor. *Renewable Energy* **2018**, *119*, 834–843, doi:10.1016/j.renene.2017.10.050.
94. Didenko, L.P.; Sementsova, L.A.; Chizhov, P.E.; Dorofeeva, V. Pure Hydrogen Production by Steam Reforming of Methane Mixtures with Various Propane Contents in a Membrane Reactor with the Industrial Nickel Catalyst and a Pd–Ru Alloy Foil. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 26396–26404, doi:10.1016/j.ijhydene.2019.08.083.
95. Li, J.; Yoon, H.; Oh, T.K.; Wachsmann, E.D. SrCe_{0.7}Zr_{0.2}Eu_{0.1}O₃-Based Hydrogen Transport Water Gas Shift Reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 16006–16012, doi:10.1016/j.ijhydene.2012.08.040.
96. Wassie, S.A.; Medrano, J.A.; Zaabout, A.; Cloete, S.; Melendez, J.; Tanaka, D.A.P.; Amini, S.; van Sint Annaland, M.; Gallucci, F. Hydrogen Production with Integrated CO₂ Capture in a Membrane Assisted Gas Switching Reforming Reactor: Proof-of-Concept. *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 6177–6190, doi:10.1016/j.ijhydene.2018.02.040.
97. Li, A.; Grace, J.R.; Lim, C.J. Preparation of Thin Pd-Based Composite Membrane on Planar Metallic Substrate. Part II. Preparation of Membranes by Electroless Plating and Characterization. *Journal of Membrane Science* **2007**, *306*, 159–165, doi:10.1016/j.memsci.2007.08.042.
98. Dittmeyer, R.; Boeltken, T.; Piermartini, P.; Selinsek, M.; Loewert, M.; Dallmann, F.; Kreuder, H.; Cholewa, M.; Wunsch, A.; Belimov, M.; et al. Micro and Micro Membrane Reactors for Advanced Applications in Chemical Energy Conversion. *Current Opinion in Chemical Engineering* **2017**, *17*, 108–125, doi:10.1016/j.coche.2017.08.001.
99. Wunsch, A.; Kant, P.; Mohr, M.; Haas-Santo, K.; Pfeifer, P.; Dittmeyer, R. Recent Developments in Compact Membrane Reactors with Hydrogen Separation. *Membranes (Basel)* **2018**, *8*, doi:10.3390/membranes8040107.

100. Venvik, H.J.; Yang, J. Catalysis in Microstructured Reactors: Short Review on Small-Scale Syngas Production and Further Conversion into Methanol, DME and Fischer-Tropsch Products. *Catalysis Today* **2017**, *285*, 135–146, doi:10.1016/j.cattod.2017.02.014.
101. Lee, J.; Park, H.G.; Hyeon, M.H.; Kim, B.G.; Kim, S.K.; Moon, S.Y. Low-Temperature CO₂ Hydrogenation Overcoming Equilibrium Limitations with Polyimide Hollow Fiber Membrane Reactor. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *403*, 126457, doi:10.1016/j.cej.2020.126457.
102. Huang, Y.; Xiao, C.; Huang, Q.; Liu, H.; Zhao, J. Progress on Polymeric Hollow Fiber Membrane Preparation Technique from the Perspective of Green and Sustainable Development. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *403*, 126295, doi:10.1016/j.cej.2020.126295.
103. Iwuchukwu, I.J.; Sheth, A. Mathematical Modeling of High Temperature and High-Pressure Dense Membrane Separation of Hydrogen from Gasification. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2008**, *47*, 1298–1310, doi:10.1016/j.cep.2007.04.005.
104. Bellini, S.; Sun, Y.; Gallucci, F.; Caravella, A. Thermodynamic Aspects in Non-Ideal Metal Membranes for Hydrogen Purification. *Membranes (Basel)* **2018**, *8*, doi:10.3390/membranes8030082.
105. Kreuer, K.D. Proton Conductivity: Materials and Applications. *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 610–641, doi:10.1021/cm950192a.
106. Zhang, Q.Y.; Han, J.J.; Huang, Y.; Chen, Y.; Yan, X.; Lang, W.Z. Effect of Ba Non-Stoichiometry in Ba_{1-x}Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ} on Its Structure Defect, Sinterability and Hydrogen Permeability. *Ceramics International* **2020**, *46*, 19564–19573, doi:10.1016/j.ceramint.2020.05.012.
107. Martínez Galeano, Y.; Cornaglia, L.; Tarditi, A.M. NaA Zeolite Membranes Synthesized on Top of APTES-Modified Porous Stainless Steel Substrates. *Journal of Membrane Science* **2016**, *512*, 93–103, doi:10.1016/j.memsci.2016.04.005.

108. Khatib, S.J.; Oyama, S.T. Silica Membranes for Hydrogen Separation Prepared by Chemical Vapor Deposition (CVD). *Separation and Purification Technology* **2013**, *111*, 20–42, doi:10.1016/j.seppur.2013.03.032.
109. Phair, J.W.; Badwal, S.P.S. Review of Proton Conductors for Hydrogen Separation. *Ionics (Kiel)* **2006**, *12*, 103–115, doi:10.1007/s11581-006-0016-4.
110. Ortiz, E.; Piñeres, I.; León, C. On the Low- to High Proton-Conducting Transformation of a CsHSO₄–CsH₂PO₄ Solid Solution and Its Parents: Physical or Chemical Nature? *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2016**, *126*, 407–419, doi:10.1007/s10973-016-5474-y.
111. Heidari, M.; Zamaniyan, A.; SafeKordi, A.; Ganji Babakhani, E.; Amanipour, M. Effect of Sintering Temperature on Microstructure and Hydrogen Permeation Properties of Perovskite Membrane. *Journal of Materials Science and Technology* **2013**, *29*, 137–141, doi:10.1016/j.jmst.2012.12.003.
112. Wang, H.; Wang, X.; Meng, B.; Tan, X.; Loh, K.S.; Sunarso, J.; Liu, S. Perovskite-Based Mixed Protonic–Electronic Conducting Membranes for Hydrogen Separation: Recent Status and Advances. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2018**, *60*, 297–306, doi:10.1016/j.jiec.2017.11.016.
113. Chen, Y.; Cheng, S.; Chen, L.; Wei, Y.; Ashman, P.J.; Wang, H. Niobium and Molybdenum Co-Doped La_{5.5}WO_{11.25}- δ Membrane with Improved Hydrogen Permeability. *Journal of Membrane Science* **2016**, *510*, 155–163, doi:10.1016/j.memsci.2016.02.065.
114. Kniep, J.; Lin, Y.S. Effect of Zirconium Doping on Hydrogen Permeation through Strontium Cerate Membranes. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2010**, *49*, 2768–2774, doi:10.1021/ie9015182.
115. Escolástico, S.; Solís, C.; Kjølseth, C.; Serra, J.M. Catalytic Layer Optimization for Hydrogen Permeation Membranes Based on La_{5.5}WO_{11.25}- δ /La_{0.87}Sr_{0.13}CrO₃- δ Composites. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2017**, *9*, 35749–35756, doi:10.1021/acsami.7b08995.

116. Rosensteel, W.A.; Ricote, S.; Sullivan, N.P. Hydrogen Permeation through Dense BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} - Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-δ} Composite-Ceramic Hydrogen Separation Membranes. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 2598–2606, doi:10.1016/j.ijhydene.2015.11.053.
117. Liang, W.; Zhou, H.; Caro, J.; Jiang, H. Methane Conversion to Syngas and Hydrogen in a Dual Phase Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-Δ}-Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{5+Δ} Membrane Reactor with Improved Stability. *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 14478–14485, doi:10.1016/j.ijhydene.2018.06.008.
118. Yang, N.T.; Kathiraser, Y.; Kawi, S. La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-δ} Hollow Fiber Membrane Reactor: Integrated Oxygen Separation-CO₂ Reforming of Methane Reaction for Hydrogen Production. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 4483–4491, doi:10.1016/j.ijhydene.2013.01.073.
119. Liu, J.; Liu, C.; Huang, A. Co-Based Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-9 Membranes Prepared on α-Al₂O₃ Tubes through Covalent Modification for Hydrogen Separation. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 703–711, doi:10.1016/j.ijhydene.2019.10.230.
120. Koros, W.J.; Mahajan, R. Pushing the Limits on Possibilities for Large Scale Gas Separation: Which Strategies? *Journal of Membrane Science* **2001**, *181*, 141, doi:10.1016/S0376-7388(00)00676-1.
121. Lin, Y.S. Microporous and Dense Inorganic Membranes: Current Status and Prospective. *Separation and Purification Technology* **2001**, *25*, 39–55, doi:10.1016/S1383-5866(01)00089-2.
122. Michalkiewicz, B.; Koren, Z.C. Zeolite Membranes for Hydrogen Production from Natural Gas: State of the Art. *Journal of Porous Materials* **2015**, *22*, 635–646, doi:10.1007/s10934-015-9936-6.
123. Hatlevik, Ø.; Gade, S.K.; Keeling, M.K.; Thoen, P.M.; Davidson, A.P.; Way, J.D. Palladium and Palladium Alloy Membranes for Hydrogen Separation and Production: History, Fabrication Strategies, and Current Performance. *Separation and Purification Technology* **2010**, *73*, 59–64, doi:10.1016/j.seppur.2009.10.020.

-
124. Lytkina, A.A.; Orekhova, N. v.; Yaroslavtsev, A.B. Methanol Steam Reforming in Membrane Reactors. *Petroleum Chemistry* **2018**, *58*, 911–922, doi:10.1134/S096554411811004X.
125. Anzelmo, B.; Wilcox, J.; Liguori, S. Hydrogen Production via Natural Gas Steam Reforming in a Pd-Au Membrane Reactor. Comparison between Methane and Natural Gas Steam Reforming Reactions. *Journal of Membrane Science* **2018**, *568*, 113–120, doi:10.1016/j.memsci.2018.09.054.
126. O'Brien, C.P.; Lee, I.C. CO Poisoning and CO Hydrogenation on the Surface of Pd Hydrogen Separation Membranes. *Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 16864–16871, doi:10.1021/acs.jpcc.7b05046.
127. Li, H.; Caravella, A.; Xu, H.Y. Recent Progress in Pd-Based Composite Membranes. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 14069–14094, doi:10.1039/C6TA05380G.
128. Ward, T.L.; Dao, T. Model of Hydrogen Permeation Behavior in Palladium Membranes. *Journal of Membrane Science* **1999**, *153*, 211–231, doi:10.1016/S0376-7388(98)00256-7.
129. Kumar, N.; Chattaraj, D.; Ghosh, P.; Majumder, C. Microscopic Insights into Hydrogen Permeation Through a Model PdCu Membrane from First-Principles Investigations. *Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 12920–12933, doi:10.1021/acs.jpcc.8b03585.
130. Zhao, H.B.; Pflanz, K.; Gu, J.H.; Li, A.W.; Stroh, N.; Brunner, H.; Xiong, G.X. Preparation of Palladium Composite Membranes by Modified Electroless Plating Procedure. *Journal of Membrane Science* **1998**, *142*, 147–157, doi:10.1016/S0376-7388(97)00287-1.
131. Hara, S.; Ishitsuka, M.; Suda, H.; Mukaida, M.; Haraya, K. Pressure-Dependent Hydrogen Permeability Extended for Metal Membranes Not Obeying the Square-Root Law. *Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 9795–9801, doi:10.1021/jp9026767.
132. Caravella, A.; Hara, S.; Sun, Y.; Drioli, E.; Barbieri, G. Coupled Influence of Non-Ideal Diffusion and Multilayer Asymmetric Porous Supports on Sieverts Law Pressure Exponent for

- Hydrogen Permeation in Composite Pd-Based Membranes. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 2201–2214, doi:10.1016/j.ijhydene.2013.11.074.
133. Catalano, J.; Giacinti Baschetti, M.; Sarti, G.C. Influence of the Gas Phase Resistance on Hydrogen Flux through Thin Palladium-Silver Membranes. *Journal of Membrane Science* **2009**, *339*, 57–67, doi:10.1016/j.memsci.2009.04.032.
134. Caravella, A.; Barbieri, G.; Drioli, E. Modelling and Simulation of Hydrogen Permeation through Supported Pd-Alloy Membranes with a Multicomponent Approach. *Chemical Engineering Science* **2008**, *63*, 2149–2160, doi:10.1016/j.ces.2008.01.009.
135. Caravella, A.; Barbieri, G.; Drioli, E. Concentration Polarization Analysis in Self-Supported Pd-Based Membranes. *Separation and Purification Technology* **2009**, *66*, 613–624, doi:10.1016/j.seppur.2009.01.008.
136. Helmi, A.; Voncken, R.J.W.; Raijmakers, A.J.; Roghair, I.; Gallucci, F.; van Sint Annaland, M. On Concentration Polarization in Fluidized Bed Membrane Reactors. *Chemical Engineering Journal* **2018**, *332*, 464–478, doi:10.1016/j.cej.2017.09.045.
137. Gabitto, J.; Tsouris, C. Modeling Sulfur Poisoning of Palladium Membranes Used for Hydrogen Separation. *International Journal of Chemical Engineering* **2019**, *2019*, doi:10.1155/2019/9825280.
138. Dalla Fontana, A.; Sirini, N.; Cornaglia, L.M.; Tarditi, A.M. Hydrogen Permeation and Surface Properties of PdAu and PdAgAu Membranes in the Presence of CO, CO₂ and H₂S. *Journal of Membrane Science* **2018**, *563*, 351–359, doi:10.1016/j.memsci.2018.06.001.
139. Murmura, M.A.; Sheintuch, M. Permeance Inhibition of Pd-Based Membranes by Competitive Adsorption of CO: Membrane Size Effects and First Principles Predictions. *Chemical Engineering Journal* **2018**, *347*, 301–312, doi:10.1016/j.cej.2018.04.072.
140. Wang, W.; Pan, X.; Zhang, X.; Yang, W.; Xiong, G. The Effect of Co-Existing Nitrogen on Hydrogen Permeation through Thin Pd Composite Membranes. *Separation and Purification*

- Technology* **2007**, *54*, 262–271, doi:10.1016/j.seppur.2006.09.016.
141. Goto, S.; Assabumrungrat, S.; Tagawa, T.; Praserttham, P. The Effect of Direction of Hydrogen Permeation on the Rate through a Composite Palladium Membrane. *Journal of Membrane Science* **2000**, *175*, 19–24, doi:10.1016/S0376-7388(00)00405-1.
142. Chen, W.H.; Lin, S.W.; Chen, C.Y.; Chi, Y.H.; Lin, Y.L. Impact of Vacuum Operation on Hydrogen Permeation through a Palladium Membrane Tube. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 14434–14444, doi:10.1016/j.ijhydene.2019.02.103.
143. Zhao, C.; Caravella, A.; Xu, H.; Brunetti, A.; Barbieri, G.; Goldbach, A. Support Mass Transfer Resistance of Pd/Ceramic Composite Membranes in the Presence of Sweep Gas. *Journal of Membrane Science* **2018**, *550*, 365–376, doi:10.1016/j.memsci.2017.12.082.
144. Alique, D.; Martinez-Diaz, D.; Sanz, R.; Calles, J.A. Review of Supported Pd-Based Membranes Preparation by Electroless Plating for Ultra-Pure Hydrogen Production. *Membranes (Basel)* **2018**, *8*, 1–39, doi:10.3390/membranes8010005.
145. Mardilovich, I.P.; Engwall, E.; Ma, Y.H. Dependence of Hydrogen Flux on the Pore Size and Plating Surface Topology of Asymmetric Pd-Porous Stainless Steel Membranes. *Desalination* **2002**, *144*, 85–89, doi:10.1016/S0011-9164(02)00293-X.
146. Orakwe, I.; Shehu, H.; Gobina, E. Preparation and Characterization of Palladium Ceramic Alumina Membrane for Hydrogen Permeation. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 9914–9921, doi:10.1016/j.ijhydene.2019.01.033.
147. Tarditi, A.; Gerboni, C.; Cornaglia, L. PdAu Membranes Supported on Top of Vacuum-Assisted ZrO₂-Modified Porous Stainless Steel Substrates. *Journal of Membrane Science* **2013**, *428*, 1–10, doi:10.1016/j.memsci.2012.10.029.
148. Iulianelli, A.; Ghasemzadeh, K.; Marelli, M.; Evangelisti, C. A Supported Pd-Cu/Al₂O₃ Membrane from Solvated Metal Atoms for Hydrogen Separation/Purification. *Fuel Processing*

- Technology* **2019**, *195*, 106141, doi:10.1016/j.fuproc.2019.106141.
149. Martinez-Diaz, D.; Sanz, R.; Calles, J.A.; Alique, D. H₂ Permeation Increase of Electroless Pore-Plated Pd/PSS Membranes with CeO₂ Intermediate Barriers. *Separation and Purification Technology* **2019**, *216*, 16–24, doi:10.1016/j.seppur.2019.01.076.
150. Huang, Y.; Dittmeyer, R. Preparation and Characterization of Composite Palladium Membranes on Sinter-Metal Supports with a Ceramic Barrier against Intermetallic Diffusion. *Journal of Membrane Science* **2006**, *282*, 296–310, doi:10.1016/j.memsci.2006.05.032.
151. Kiadehi, A.D.; Taghizadeh, M. Fabrication, Characterization, and Application of Palladium Composite Membrane on Porous Stainless Steel Substrate with NaY Zeolite as an Intermediate Layer for Hydrogen Purification. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 2889–2904, doi:10.1016/j.ijhydene.2018.12.058.
152. Basile, A.; Pinacci, P.; Iulianelli, A.; Broglia, M.; Drago, F.; Liguori, S.; Longo, T.; Calabr, V. Ethanol Steam Reforming Reaction in a Porous Stainless Steel Supported Palladium Membrane Reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 2029–2037, doi:10.1016/j.ijhydene.2010.11.020.
153. Nayebossadri, S.; Fletcher, S.; Speight, J.D.; Book, D. Hydrogen Permeation through Porous Stainless Steel for Palladium-Based Composite Porous Membranes. *Journal of Membrane Science* **2016**, *515*, 22–28, doi:10.1016/j.memsci.2016.05.036.
154. Mobarake, M.D.; Samiee, L. Preparation of Palladium/NaX/PSS Membrane for Hydrogen Separation. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 79–86, doi:10.1016/j.ijhydene.2015.10.009.
155. Sanz, R.; Calles, J.A.; Alique, D.; Furones, L. H₂ Production via Water Gas Shift in a Composite Pd Membrane Reactor Prepared by the Pore-Plating Method. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 4739–4748, doi:10.1016/j.ijhydene.2013.12.145.

156. Ryi, S.K.; Park, J.S.; Kim, S.H.; Kim, D.W.; Cho, K. il Formation of a Defect-Free Pd-Cu-Ni Ternary Alloy Membrane on a Polished Porous Nickel Support (PNS). *Journal of Membrane Science* **2008**, *318*, 346–354, doi:10.1016/j.memsci.2008.02.055.
157. Pinacci, P.; Drago, F. Influence of the Support on Permeation of Palladium Composite Membranes in Presence of Sweep Gas. *Catalysis Today* **2012**, *193*, 186–193, doi:10.1016/j.cattod.2012.02.041.
158. Mardilovich, P.P.; She, Y.; Ma, Y.H.; Rei, M.H. Defect-Free Palladium Membranes on Porous Stainless-Steel Support. *AIChE Journal* **1998**, *44*, 310–322, doi:10.1002/aic.690440209.
159. Kim, S.S.; Xu, N.; Li, A.; Grace, J.R.; Lim, C.J.; Ryi, S.K. Development of a New Porous Metal Support Based on Nickel and Its Application for Pd Based Composite Membranes. *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 3520–3527, doi:10.1016/j.ijhydene.2014.08.075.
160. Kiadehi, A.D.; Taghizadeh, M.; Rami, M.D. Preparation of Pd/SAPO-34/PSS Composite Membranes for Hydrogen Separation: Effect of Crystallization Time on the Zeolite Growth on PSS Support. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2019**, doi:10.1016/j.jiec.2019.09.010.
161. Qiao, A.; Zhang, K.; Tian, Y.; Xie, L.; Luo, H.; Lin, Y.S.; Li, Y. Hydrogen Separation through Palladium-Copper Membranes on Porous Stainless Steel with Sol-Gel Derived Ceria as Diffusion Barrier. *Fuel* **2010**, *89*, 1274–1279, doi:10.1016/j.fuel.2009.12.006.
162. Terra, N.M.; Bessa, L.P.; Cardoso, V.L.; Reis, M.H.M. Graphite Coating on Alumina Substrate for the Fabrication of Hydrogen Selective Membranes. *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 1534–1544, doi:10.1016/j.ijhydene.2017.10.179.
163. Wei, L.; Yu, J.; Hu, X.; Huang, Y. Facile Surface Modification of Porous Stainless Steel Substrate with TiO₂intermediate Layer for Fabrication of H₂-Permeable Composite Palladium Membranes. *Separation Science and Technology (Philadelphia)* **2016**, *51*, 998–1006, doi:10.1080/01496395.2015.1136330.

164. Calles, J.A.; Sanz, R.; Alique, D.; Furones, L. Thermal Stability and Effect of Typical Water Gas Shift Reactant Composition on H₂ Permeability through a Pd-YSZ-PSS Composite Membrane. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 1398–1409, doi:10.1016/j.ijhydene.2013.10.168.
165. Calles, J.A.; Sanz, R.; Alique, D. Influence of the Type of Siliceous Material Used as Intermediate Layer in the Preparation of Hydrogen Selective Palladium Composite Membranes over a Porous Stainless Steel Support. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 6030–6042, doi:10.1016/j.ijhydene.2011.12.164.
166. Su, C.; Jin, T.; Kuraoka, K.; Matsumura, Y.; Yazawa, T. Thin Palladium Film Supported on SiO₂-Modified Porous Stainless Steel for a High-Hydrogen-Flux Membrane. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2005**, *44*, 3053–3058, doi:10.1021/ie049349b.
167. Martinez-Diaz, D.; Alique, D.; Calles, J.A.; Sanz, R. Pd-Thickness Reduction in Electroless Pore-Plated Membranes by Using Doped-Ceria as Interlayer. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 7278–7289, doi:10.1016/j.ijhydene.2019.10.140.
168. de Nooijer, N.; Plazaola, A.A.; Rey, J.M.; Fernandez, E.; Tanaka, D.A.P.; Annaland, M. van S.; Gallucci, F. Long-Term Stability of Thin-Film Pd-Based Supported Membranes. *Processes* **2019**, *7*, doi:10.3390/pr7020106.
169. Peters, T.A.; Kaleta, T.; Stange, M.; Bredesen, R. Development of Ternary Pd-Ag-TM Alloy Membranes with Improved Sulphur Tolerance. *Journal of Membrane Science* **2013**, *429*, 448–458, doi:10.1016/j.memsci.2012.11.062.
170. Jun, C.S.; Lee, K.H. Palladium and Palladium Alloy Composite Membranes Prepared by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition Method (Cold-Wall). *Journal of Membrane Science* **2000**, *176*, 121–130, doi:10.1016/S0376-7388(00)00438-5.
171. Melendez, J.; Fernandez, E.; Gallucci, F.; van Sint Annaland, M.; Arias, P.L.; Pacheco Tanaka, D.A. Preparation and Characterization of Ceramic Supported Ultra-Thin (~1 Mm) Pd-

- Ag Membranes. *Journal of Membrane Science* **2017**, *528*, 12–23, doi:10.1016/j.memsci.2017.01.011.
172. Dittmar, B.; Behrens, A.; Schödel, N.; Rüttinger, M.; Franco, T.; Straczewski, G.; Dittmeyer, R. Methane Steam Reforming Operation and Thermal Stability of New Porous Metal Supported Tubular Palladium Composite Membranes. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 8759–8771, doi:10.1016/j.ijhydene.2013.05.030.
173. Yun, S.; Ted Oyama, S. Correlations in Palladium Membranes for Hydrogen Separation: A Review. *Journal of Membrane Science* **2011**, *375*, 28–45, doi:10.1016/j.memsci.2011.03.057.
174. Nam, S.E.; Lee, K.H. Hydrogen Separation by Pd Alloy Composite Membranes: Introduction of Diffusion Barrier. *Journal of Membrane Science* **2001**, *192*, 177–185, doi:10.1016/S0376-7388(01)00499-9.
175. Arratibel, A.; Medrano, J.A.; Melendez, J.; Pacheco Tanaka, D.A.; van Sint Annaland, M.; Gallucci, F. Attrition-Resistant Membranes for Fluidized-Bed Membrane Reactors: Double-Skin Membranes. *Journal of Membrane Science* **2018**, *563*, 419–426, doi:10.1016/j.memsci.2018.06.012.
176. Li, C.; Xu, H.; Bao, C.; Hou, S. Palladium Membrane Coated with Zeolitic Armor Anchored by Diffusion-Piling to Enhance Performance. *ACS Applied Nano Materials* **2019**, *2*, 3377–3384, doi:10.1021/acsanm.9b00296.
177. Arratibel, A.; Pacheco Tanaka, A.; Laso, I.; van Sint Annaland, M.; Gallucci, F. Development of Pd-Based Double-Skinned Membranes for Hydrogen Production in Fluidized Bed Membrane Reactors. *Journal of Membrane Science* **2018**, *550*, 536–544, doi:10.1016/j.memsci.2017.10.064.
178. Arratibel, A.; Pacheco Tanaka, D.A.; Slater, T.J.A.; Burnett, T.L.; van Sint Annaland, M.; Gallucci, F. Unravelling the Transport Mechanism of Pore-Filled Membranes for Hydrogen Separation. *Separation and Purification Technology* **2018**, *203*, 41–47, doi:10.1016/j.seppur.2018.04.016.
179. Arratibel, A.; Astobieta, U.; Pacheco Tanaka, D.A.; van Sint Annaland, M.; Gallucci, F. N₂, He and CO₂ Diffusion Mechanism

- through Nanoporous YSZ/ γ -Al₂O₃ Layers and Their Use in a Pore-Filled Membrane for Hydrogen Membrane Reactors. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 8732–8744, doi:10.1016/j.ijhydene.2015.11.152.
180. Zhao, C.; Xu, H.; Goldbach, A. Duplex Pd/Ceramic/Pd Composite Membrane for Sweep Gas-Enhanced CO₂ Capture. *Journal of Membrane Science* **2018**, *563*, 388–397, doi:10.1016/j.memsci.2018.05.057.
181. McLeary, E.E.; Jansen, J.C.; Kapteijn, F. Zeolite Based Films, Membranes and Membrane Reactors: Progress and Prospects. *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, *90*, 198–220, doi:10.1016/j.micromeso.2005.10.050.
182. Sari, R.; Dewi, R.; Pardi, P.; Hakim, L.; Diana, S. Morphology of One-Time Coated Palladium-Alumina Composite Membrane Prepared by Sol-Gel Process and Electroless Plating Technique. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2018**, *334*, 0–6, doi:10.1088/1757-899X/334/1/012084.
183. Mendes, D.; Chibante, V.; Zheng, J.M.; Tosti, S.; Borgognoni, F.; Mendes, A.; Madeira, L.M. Enhancing the Production of Hydrogen via Water-Gas Shift Reaction Using Pd-Based Membrane Reactors. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 12596–12608, doi:10.1016/j.ijhydene.2010.07.159.
184. Chen, W.H.; Tsai, C.W.; Lin, Y.L.; Chein, R.Y.; Yu, C.T. Reaction Phenomena of High-Temperature Water Gas Shift Reaction in a Membrane Reactor. *Fuel* **2017**, *199*, 358–371, doi:10.1016/j.fuel.2017.03.002.
185. Murmura, M.A.; Cerbelli, S.; Annesini, M.C. Modeling Fixed Bed Membrane Reactors for Hydrogen Production through Steam Reforming Reactions: A Critical Analysis. *Membranes (Basel)* **2018**, *8*, doi:10.3390/membranes8020034.
186. Sato, K.; Natsui, M.; Hasegawa, Y. Preparation of Double Layer Membrane Combined with Palladium Metal and FAU Zeolite for Catalytic Membrane Reactor. *Materials Transactions* **2015**, *56*, 473–478, doi:10.2320/matertrans.MF201402.
187. Amelio, M.; Morrone, P.; Gallucci, F.; Basile, A. Integrated Gasification Gas Combined Cycle Plant with Membrane Reactors:

- Technological and Economical Analysis. *Energy Conversion and Management* **2007**, *48*, 2680–2693, doi:10.1016/j.enconman.2007.04.023.
188. Ghasemzadeh, K.; Ghahremani, M.; Amiri, T.Y.; Basile, A. Performance Evaluation of Pd–Ag Membrane Reactor in Glycerol Steam Reforming Process: Development of the CFD Model. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 1000–1009, doi:10.1016/j.ijhydene.2018.11.086.
189. de Nooijer, N.; Gallucci, F.; Pellizzari, E.; Melendez, J.; Pacheco Tanaka, D.A.; Manzolini, G.; van Sint Annaland, M. On Concentration Polarisation in a Fluidized Bed Membrane Reactor for Biogas Steam Reforming: Modelling and Experimental Validation. *Chemical Engineering Journal* **2018**, *348*, 232–243, doi:10.1016/j.cej.2018.04.205.
190. Ma, R.; Castro-Dominguez, B.; Mardilovich, I.P.; Dixon, A.G.; Ma, Y.H. Experimental and Simulation Studies of the Production of Renewable Hydrogen through Ethanol Steam Reforming in a Large-Scale Catalytic Membrane Reactor. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *303*, 302–313, doi:10.1016/j.cej.2016.06.021.
191. Basile, A.; Gallucci, F.; Iulianelli, A.; Tosti, S. CO-Free Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming in a Pd-Ag Membrane Reactor. *Fuel Cells* **2008**, *8*, 62–68, doi:10.1002/fuce.200700018.
192. Vásquez Castillo, J.M.; Sato, T.; Itoh, N. Effect of Temperature and Pressure on Hydrogen Production from Steam Reforming of Biogas with Pd-Ag Membrane Reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 3582–3591, doi:10.1016/j.ijhydene.2014.11.053.
193. Iulianelli, A.; Liguori, S.; Wilcox, J.; Basile, A. Advances on Methane Steam Reforming to Produce Hydrogen through Membrane Reactors Technology: A Review. *Catalysis Reviews - Science and Engineering* **2016**, *58*, 1–35, doi:10.1080/01614940.2015.1099882.
194. Bruni, G.; Rizzello, C.; Santucci, A.; Alique, D.; Incelli, M.; Tosti, S. On the Energy Efficiency of Hydrogen Production Processes via Steam Reforming Using Membrane Reactors. *International*

- Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 988–999, doi:10.1016/j.ijhydene.2018.11.095.
195. Dalena, F.; Senatore, A.; Basile, M.; Knani, S.; Basile, A.; Iulianelli, A. Advances in Methanol Production and Utilization, with Particular Emphasis toward Hydrogen Generation via Membrane Reactor Technology. *Membranes (Basel)* **2018**, *8*, doi:10.3390/membranes8040098.
196. Wilhite, B.A. Unconventional Microreactor Designs for Process Intensification in the Distributed Reforming of Hydrocarbons: A Review of Recent Developments at Texas A&M University. *Current Opinion in Chemical Engineering* **2017**, *17*, 100–107, doi:10.1016/j.coche.2017.08.002.
197. Fedotov, A.S.; Antonov, D.O.; Uvarov, V.I.; Tsodikov, M. v. Original Hybrid Membrane-Catalytic Reactor for the Co-Production of Syngas and Ultrapure Hydrogen in the Processes of Dry and Steam Reforming of Methane, Ethanol and DME. *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 7046–7054, doi:10.1016/j.ijhydene.2018.02.060.
198. Didenko, L.P.; Sementsova, L.A.; Chizhov, P.E.; Dorofeeva, T. v. Steam Reforming of Methane and Its Mixtures with Propane in a Membrane Reactor with Industrial Nickel Catalyst and Palladium–Ruthenium Foil. *Petroleum Chemistry* **2019**, *59*, 394–404, doi:10.1134/S0965544119040054.
199. Iulianelli, A.; Ghasemzadeh, K.; Basile, A. Progress in Methanol Steam Reforming Modelling via Membrane Reactors Technology. *Membranes (Basel)* **2018**, *8*, doi:10.3390/membranes8030065.
200. Megia, P.J.; Vizcaino, A.J.; Calles, J.A.; Carrero, A. Hydrogen Production Technologies: From Fossil Fuels toward Renewable Sources. A Mini Review. *Energy and Fuels* **2021**, *35*, 16403–16415, doi:10.1021/acs.energyfuels.1c02501.
201. Pal, D.B.; Singh, A.; Bhatnagar, A. A Review on Biomass Based Hydrogen Production Technologies. *International Journal of Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 1461–1480, doi:10.1016/j.ijhydene.2021.10.124.
202. Gallucci, F.; Basile, A. Pd-Ag Membrane Reactor for Steam Reforming Reactions: A Comparison between Different Fuels.

- International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 1671–1687, doi:10.1016/j.ijhydene.2008.01.010.
203. Tosti, S.; Zerbo, M.; Basile, A.; Calabro, V.; Borgognoni, F.; Santucci, A. PD-Based Membrane Reactors for Producing Ultra Pure Hydrogen: Oxidative Reforming of Bio-Ethanol. *EFC 2011 - Proceedings of the 4th European Fuel Cell Piero Lunghi Conference and Exhibition* **2011**, *8*, 351–352, doi:10.1016/j.ijhydene.2012.04.144.
204. Angeli, S.D.; Monteleone, G.; Giaconia, A.; Lemonidou, A.A. State-of-the-Art Catalysts for CH₄ Steam Reforming at Low Temperature. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 1979–1997, doi:10.1016/j.ijhydene.2013.12.001.
205. Iulianelli, A.; Ribeirinha, P.; Mendes, A.; Basile, A. Methanol Steam Reforming for Hydrogen Generation via Conventional and Membrane Reactors: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *29*, 355–368, doi:10.1016/j.rser.2013.08.032.
206. Lindström, B.; Pettersson, L.J.; Menon, G. Activity and Characterization of Cu/Zn, Cu/Cr and Cu/Zr on γ -Alumina for Methanol Reforming for Fuel Cell Vehicles. *Applied Catalysis A: General* **2002**, *234*, 111–125, doi:10.1016/S0926-860X(02)00202-8.
207. Jeong, H.; Kim, K.I.; Kim, T.H.; Ko, C.H.; Park, H.C.; Song, I.K. Hydrogen Production by Steam Reforming of Methanol in a Micro-Channel Reactor Coated with Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ Catalyst. *Journal of Power Sources* **2006**, *159*, 1296–1299, doi:10.1016/j.jpowsour.2005.11.095.
208. Shishido, T.; Yamamoto, Y.; Morioka, H.; Takaki, K.; Takehira, K. Active Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts Prepared by Homogeneous Precipitation Method in Steam Reforming of Methanol. *Applied Catalysis A: General* **2004**, *263*, 249–253, doi:10.1016/j.apcata.2003.12.018.
209. Conant, T.; Karim, A.M.; Lebarbier, V.; Wang, Y.; Girgsdies, F.; Schlögl, R.; Datye, A. Stability of Bimetallic Pd-Zn Catalysts for the Steam Reforming of Methanol. *Journal of Catalysis* **2008**, *257*, 64–70, doi:10.1016/j.jcat.2008.04.018.

210. Anzelmo, B.; Liguori, S.; Mardilovich, I.; Iulianelli, A.; Ma, Y.H.; Wilcox, J.; Basile, A. Fabrication & Performance Study of a Palladium on Alumina Supported Membrane Reactor: Natural Gas Steam Reforming, a Case Study. *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 7713–7721, doi:10.1016/j.ijhydene.2017.08.164.
211. Ribeirinha, P.; Abdollahzadeh, M.; Boaventura, M.; Mendes, A. H₂ production with Low Carbon Content via MSR in Packed Bed Membrane Reactors for High-Temperature Polymeric Electrolyte Membrane Fuel Cell. *Applied Energy* **2017**, *188*, 409–419, doi:10.1016/j.apenergy.2016.12.015.
212. Hedayati, A.; le Corre, O.; Lacarrière, B.; Llorca, J. Experimental and Exergy Evaluation of Ethanol Catalytic Steam Reforming in a Membrane Reactor. *Catalysis Today* **2016**, *268*, 68–78, doi:10.1016/j.cattod.2016.01.058.
213. Cornaglia, C.A.; Tosti, S.; Sansovini, M.; Múnera, J.; Lombardo, E.A. Novel Catalyst for the WGS Reaction in a Pd-Membrane Reactor. *Applied Catalysis A: General* **2013**, *462–463*, 278–286, doi:10.1016/j.apcata.2013.04.019.
214. Sanz, R.; Calles, J.A.; Alique, D.; Furones, L.; Ordóñez, S.; Marín, P. Hydrogen Production in a Pore-Plated Pd-Membrane Reactor: Experimental Analysis and Model Validation for the Water Gas Shift Reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 3472–3484, doi:10.1016/j.ijhydene.2014.11.120.
215. Bosko, M.L.; Múnera, J.F.; Lombardo, E.A.; Cornaglia, L.M. Dry Reforming of Methane in Membrane Reactors Using Pd and Pd-Ag Composite Membranes on a NaA Zeolite Modified Porous Stainless Steel Support. *Journal of Membrane Science* **2010**, *364*, 17–26, doi:10.1016/j.memsci.2010.07.039.
216. Jo, Y.S.; Cha, J.; Lee, C.H.; Jeong, H.; Yoon, C.W.; Nam, S.W.; Han, J. A Viable Membrane Reactor Option for Sustainable Hydrogen Production from Ammonia. *Journal of Power Sources* **2018**, *400*, 518–526, doi:10.1016/j.jpowsour.2018.08.010.
217. Tosti, S.; Cavezza, C.; Fabbicino, M.; Pontoni, L.; Palma, V.; Ruocco, C. Production of Hydrogen in a Pd-Membrane Reactor

- via Catalytic Reforming of Olive Mill Wastewater. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *275*, 366–373, doi:10.1016/j.cej.2015.04.001.
218. Kilicarslan, S.C.; Dogan, M.; Dogu, T. Contribution of Pd Membrane to Dehydrogenation of Isobutane over a New Mesoporous Cr/MCM-41 Catalyst. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* **2016**, *14*, 727–736, doi:10.1515/ijcre-2015-0031.
219. Dong, X.; Wang, H.; Rui, Z.; Lin, Y.S. Tubular Dual-Layer MFI Zeolite Membrane Reactor for Hydrogen Production via the WGS Reaction: Experimental and Modeling Studies. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *268*, 219–229, doi:10.1016/j.cej.2015.01.046.
220. Furones, L. Preparación de Membranas Densas de Paladio y Aleaciones Sobre Soportes Tubulares Para La Producción de Hidrógeno En Un Reactor de Membrana. *Tesis Doctoral* . **2017**, Dirigida por J.A. Calles Martín y Raúl Sanz Martín.
221. Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G.H.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science (1979)* **1998**, *279*, 548–552, doi:10.1126/science.279.5350.548.
222. Peters, T.A.; Carvalho, P.A.; van Wees, J.F.; Overbeek, J.P.; Sagvolden, E.; van Berkel, F.P.F.; Løvvik, O.M.; Bredesen, R. Leakage Evolution and Atomic-Scale Changes in Pd-Based Membranes Induced by Long-Term Hydrogen Permeation. *Journal of Membrane Science* **2018**, *563*, 398–404, doi:10.1016/j.memsci.2018.06.008.
223. Sanz, R.; Calles, J.A.; Ordóñez, S.; Marín, P.; Alique, D.; Furones, L. Modelling and Simulation of Permeation Behaviour on Pd/PSS Composite Membranes Prepared by “Pore-Plating” Method. *Journal of Membrane Science* **2013**, *446*, 410–421, doi:10.1016/j.memsci.2013.06.060.
224. Calles, J.A.; Sanz, R.; Alique, D.; Furones, L.; Marín, P.; Ordoñez, S. Influence of the Selective Layer Morphology on the Permeation Properties for Pd-PSS Composite Membranes

- Prepared by Electroless Pore-Plating: Experimental and Modeling Study. *Separation and Purification Technology* **2018**, *194*, 10–18, doi:10.1016/j.seppur.2017.11.014.
225. Quan, F.; Hu, Y.; Liu, X.; Wei, C. The Cooperative Adsorption Properties of Cetyl/Amino-SBA-15 for 4-Nonylphenol. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 19401–19409, doi:10.1039/c5cp02889b.
226. Melero, J.A.; Iglesias, J.; Arsuaga, J.M.; Sainz-Pardo, J.; de Frutos, P.; Blazquez, S. Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Highly Dispersed Mo-SBA-15. *Applied Catalysis A: General* **2007**, *331*, 84–94, doi:10.1016/j.apcata.2007.07.031.
227. Pati, S.; Jat, R.A.; Anand, N.S.; Derose, D.J.; Karn, K.N.; Mukerjee, S.K.; Parida, S.C. Pd-Ag-Cu Dense Metallic Membrane for Hydrogen Isotope Purification and Recovery at Low Pressures. *Journal of Membrane Science* **2017**, *522*, 151–158, doi:10.1016/j.memsci.2016.09.025.
228. Caravella, A.; Scura, F.; Barbieri, G.; Drioli, E. Sieverts Law Empirical Exponent for PD-Based Membranes: Critical Analysis in Pure H₂ Permeation. *Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 6033–6047, doi:10.1021/jp1006582.
229. Dittmeyer, R.; Höllein, V.; Daub, K. Membrane Reactors for Hydrogenation and Dehydrogenation Processes Based on Supported Palladium. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2001**, *173*, 135–184, doi:10.1016/S1381-1169(01)00149-2.
230. Liguori, S.; Iulianelli, A.; Dalena, F.; Pinacci, P.; Drago, F.; Broglia, M.; Huang, Y.; Basile, A. Performance and Long-Term Stability of Pd/PSS and Pd/Al₂O₃ Membranes for Hydrogen Separation. *Membranes (Basel)* **2014**, *4*, 143–162, doi:10.3390/membranes4010143.
231. Huang, Y.; Dittmeyer, R. Preparation of Thin Palladium Membranes on a Porous Support with Rough Surface. *Journal of Membrane Science* **2007**, *302*, 160–170, doi:10.1016/j.memsci.2007.06.040.
232. Bosko, M.L.; F.Ojeda; Lombardo, E.A.; Cornaglia, L.M. NaA Zeolite as an Effective Diffusion Barrier in Composite Pd/PSS

- Membranes. *Journal of Membrane Science* **2009**, *331*, 57–65, doi:10.1016/j.memsci.2009.01.005.
233. Voncken, R.J.W.; Roghair, I.; van Sint Annaland, M. A Numerical Study on Concentration Polarization in 3D Cylindrical Fluidized Beds with Vertically Immersed Membranes. *Chemical Engineering Science* **2019**, *205*, 299–318, doi:10.1016/j.ces.2019.05.010.
234. Koyano, K.A.; Tatsumi, T.; Tanaka, Y.; Nakata, S. Stabilization of Mesoporous Molecular Sieves by Trimethylsilylation. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 9436–9440, doi:10.1021/jp9724941.
235. Kwan, S.M.; Leung, A.Y.L.; Yeung, K.L. Gas Permeation and Separation in ZSM-5 Micromembranes. *Separation and Purification Technology* **2010**, *73*, 44–50, doi:10.1016/j.seppur.2009.10.015.
236. Megía, P.J.; Carrero, A.; Calles, J.A.; Vizcaíno, A.J. Hydrogen Production from Steam Reforming of Acetic Acid as a Model Compound of the Aqueous Fraction of Microalgae HTL Using Co-M/SBA-15 (M: Cu, Ag, Ce, Cr) Catalysts. *Catalysts* **2019**, *9*, doi:10.3390/catal9121013.
237. Mamaghani, A.H.; Haghghat, F.; Lee, C.S. Role of Titanium Dioxide (TiO₂) Structural Design/Morphology in Photocatalytic Air Purification. *Applied Catalysis B: Environmental* **2020**, *269*, doi:10.1016/j.apcatb.2020.118735.
238. Liu, R.; Li, H.; Duan, L.; Shen, H.; Zhang, Q.; Zhao, X. Influences of Annealing Atmosphere on Phase Transition Temperature, Optical Properties and Photocatalytic Activities of TiO₂ Phase-Junction Microspheres. *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, *789*, 1015–1021, doi:10.1016/j.jallcom.2019.02.198.
239. Cholewa, M.; Dürrschnabel, R.; Boukis, N.; Pfeifer, P. High Pressure Membrane Separator for Hydrogen Purification of Gas from Hydrothermal Treatment of Biomass. *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 13294–13304, doi:10.1016/j.ijhydene.2018.05.031.
240. Iwuchukwu, I.J.; Sheth, A. Mathematical Modeling of High Temperature and High-Pressure Dense Membrane Separation of

- Hydrogen from Gasification. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2008**, *47*, 1298–1310, doi:10.1016/j.cep.2007.04.005.
241. Maroño, M.; D'Alessandro, G.; Morales, A.; Martínez-Díaz, D.; Alique, D.; Sánchez, J.M. Influence of Si and Fe/Cr Oxides as Intermediate Layers in the Fabrication of Supported Pd Membranes. *Separation and Purification Technology* **2020**, *234*, doi:10.1016/j.seppur.2019.116091.
242. Sanz-Villanueva, D.; Alique, D.; Vizcaíno, A.J.; Sanz, R.; Calles, J.A. Pre-Activation of SBA-15 Intermediate Barriers with Pd Nuclei to Increase Thermal and Mechanical Resistances of Pore-Plated Pd-Membranes. *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 20198–20212, doi:10.1016/j.ijhydene.2020.07.028.
243. Furones, L.; Alique, D. Interlayer Properties of In-Situ Oxidized Porous Stainless Steel for Preparation of Composite Pd Membranes. *ChemEngineering* **2017**, *2*, 1, doi:10.3390/chemengineering2010001.
244. Fernandez, E.; Helmi, A.; Coenen, K.; Melendez, J.; Viviente, J.L.; Pacheco Tanaka, D.A.; van Sint Annaland, M.; Gallucci, F. Development of Thin Pd-Ag Supported Membranes for Fluidized Bed Membrane Reactors Including WGS Related Gases. *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 3506–3519, doi:10.1016/j.ijhydene.2014.08.074.
245. Arratibel, A.; Pacheco Tanaka, A.; van Sint Annaland, M.; Gallucci, F. On the Use of Double-Skinned Membranes to Prevent Chemical Interaction between Membranes and Catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 20240–20244, doi:10.1016/j.ijhydene.2019.10.203.
246. Hu, X.; Lu, G. Investigation of Steam Reforming of Acetic Acid to Hydrogen over Ni-Co Metal Catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, *261*, 43–48, doi:10.1016/j.molcata.2006.07.066.
247. Bimbela, F.; Oliva, M.; Ruiz, J.; García, L.; Arauzo, J. Hydrogen Production by Catalytic Steam Reforming of Acetic Acid, a Model Compound of Biomass Pyrolysis Liquids. *Journal of*

- Analytical and Applied Pyrolysis* **2007**, *79*, 112–120, doi:10.1016/j.jaap.2006.11.006.
248. Chen, G.; Tao, J.; Liu, C.; Yan, B.; Li, W.; Li, X. Hydrogen Production via Acetic Acid Steam Reforming: A Critical Review on Catalysts. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *79*, 1091–1098, doi:10.1016/j.rser.2017.05.107.
249. Calles, J.A.; Carrero, A.; Vizcaíno, A.J.; García-Moreno, L.; Megía, P.J. Steam Reforming of Model Bio-Oil Aqueous Fraction Using Ni-(Cu, Co, Cr)/SBA-15 Catalysts. *International Journal of Molecular Sciences* **2019**, *20*, doi:10.3390/ijms20030512.
250. Lindo, M.; Vizcaíno, A.J.; Calles, J.A.; Carrero, A. Ethanol Steam Reforming on Ni/Al-SBA-15 Catalysts: Effect of the Aluminium Content. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 5895–5901, doi:10.1016/j.ijhydene.2009.12.120.
251. Smeulders, G.; Meynen, V.; Silvestre-Albero, A.; Houthoofd, K.; Mertens, M.; Silvestre-Albero, J.; Martens, J.A.; Cool, P. The Impact of Framework Organic Functional Groups on the Hydrophobicity and Overall Stability of Mesoporous Silica Materials. *Materials Chemistry and Physics* **2012**, *132*, 1077–1088, doi:10.1016/j.matchemphys.2011.12.072.
252. Carrero, A.; Vizcaíno, A.J.; Calles, J.A.; García-Moreno, L. Hydrogen Production through Glycerol Steam Reforming Using Co Catalysts Supported on SBA-15 Doped with Zr, Ce and La. *Journal of Energy Chemistry* **2017**, *26*, 42–48, doi:10.1016/j.jechem.2016.09.001.
253. Thaicharoensutcharittham, S.; Meeyoo, V.; Kitiyanan, B.; Rangsunvigit, P.; Rirksomboon, T. Hydrogen Production by Steam Reforming of Acetic Acid over Ni-Based Catalysts. *Catalysis Today* **2011**, *164*, 257–261, doi:10.1016/j.cattod.2010.10.054.