

Propiedades superficiales de aleaciones PdAu y PdAuAg: efecto de la exposición a corrientes conteniendo CO y H₂O

Motivaciones

Hidrógeno

- Vector energético de gran potencial. Alternativa a la utilización de combustibles fósiles
- Cuando se produce mediante reformado de bio-alcoholes o hidrocarburos requiere de una etapa de separación previo a emplearlo en celdas de combustión a baja temperatura

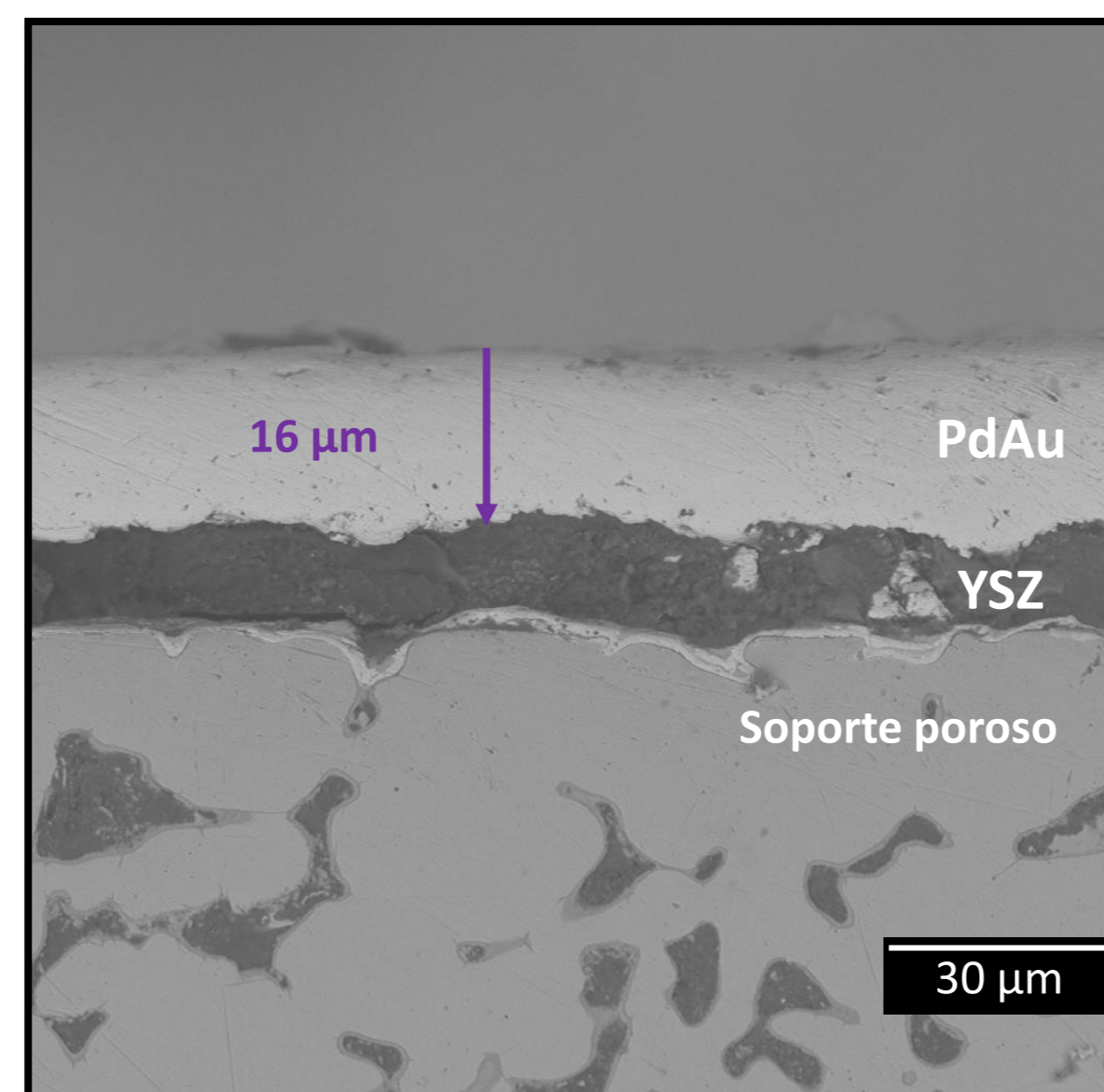
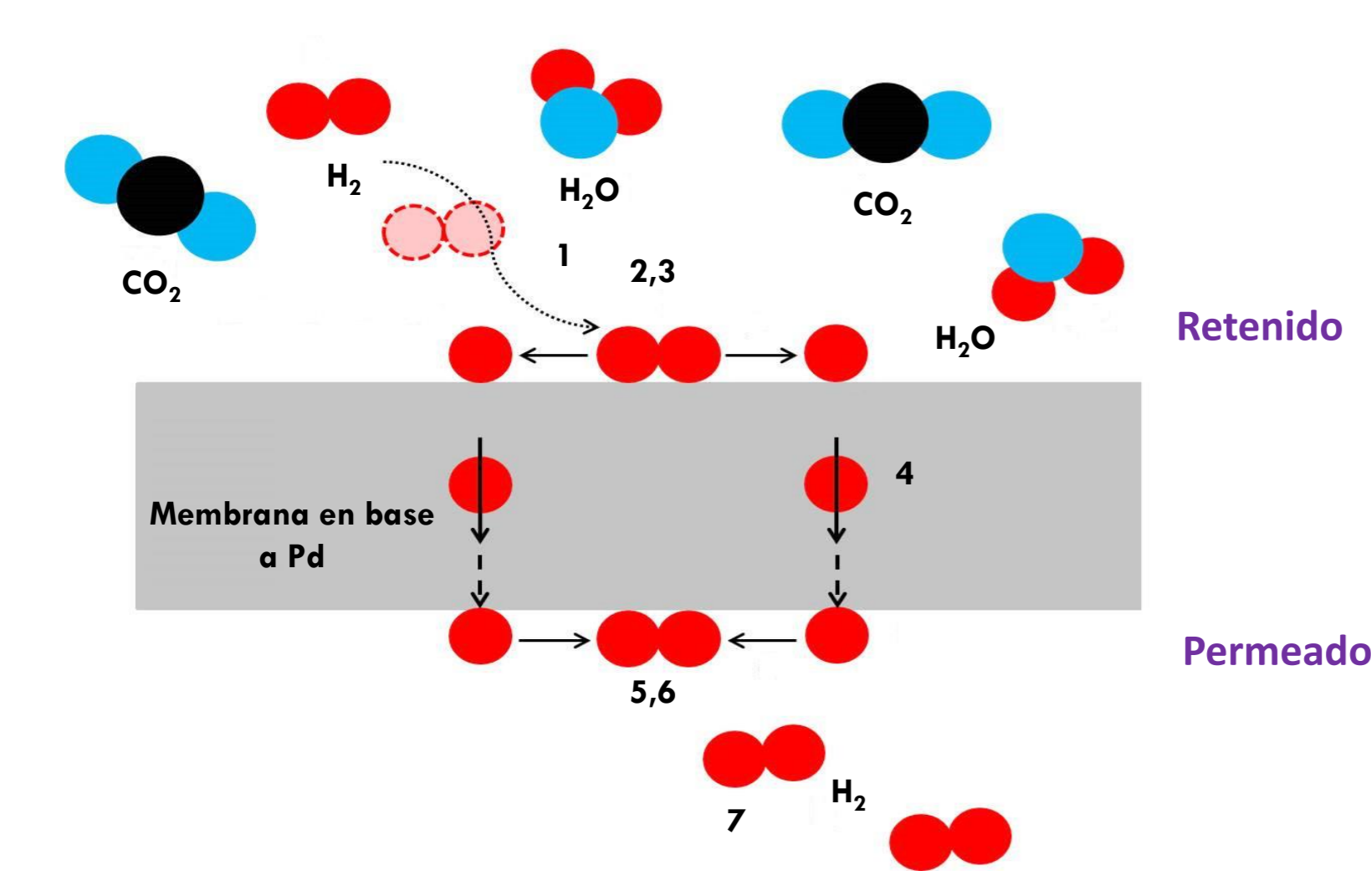
¿Por qué emplear membranas en base a Pd?

- Elevada selectividad
- Elevada solubilidad de H₂

¿Por qué escoger aleaciones de Pd?

- Disminuir el costo
- Incrementar la resistencia mecánica
- Aumentar la permeabilidad de H₂
- Reducir la temperatura a la que ocurre la transición de fases debido a formación del PdH (provoca resquebrajamiento de la película)
- Disminuir el envenenamiento por contaminantes (CO, SO₂, H₂S)

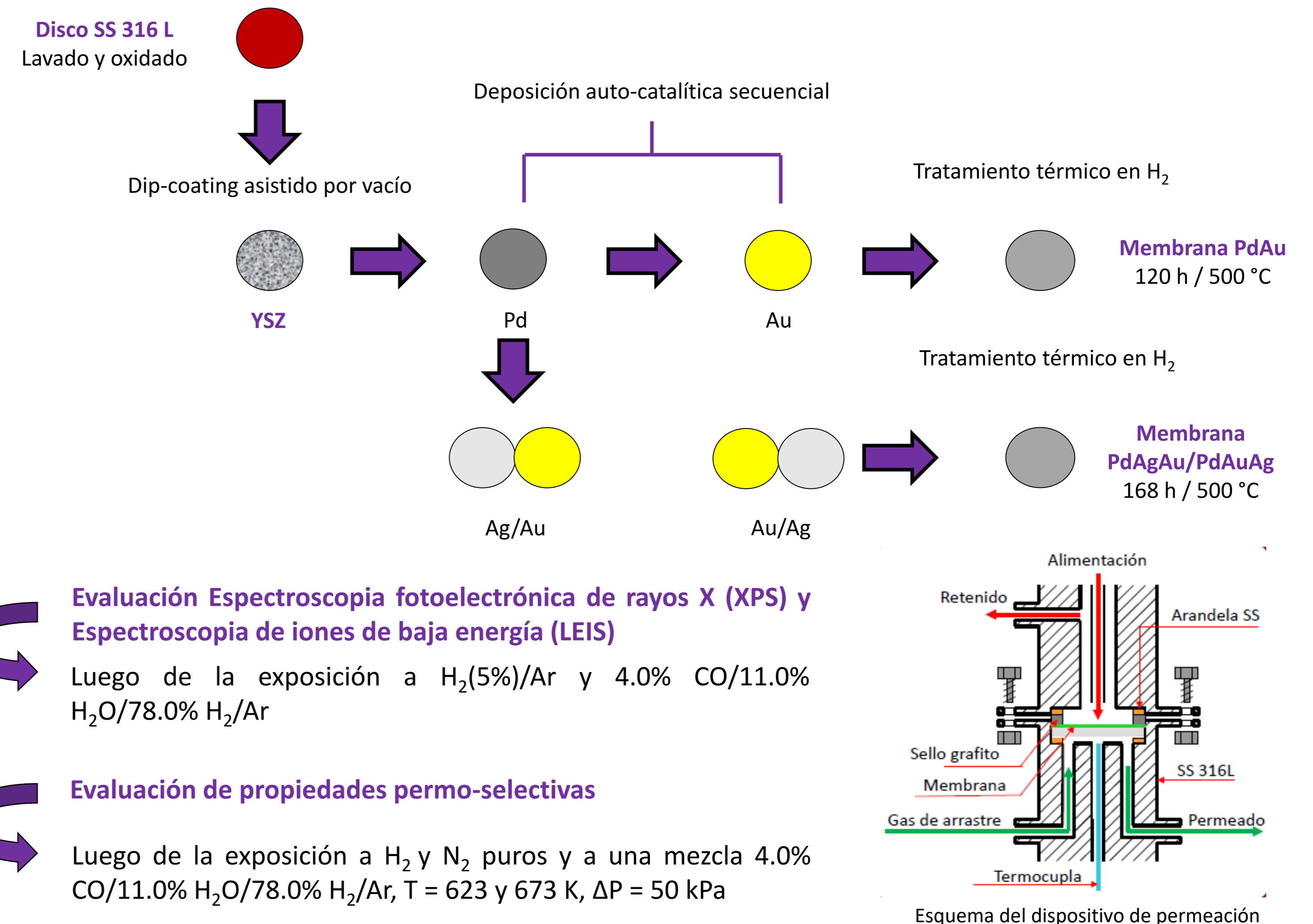
Alimentación



Objetivo

- El objetivo de este trabajo fue analizar el efecto de la exposición a CO y vapor de H₂O sobre las propiedades superficiales de aleaciones PdAu y PdAuAg y correlacionarlo con las propiedades permo-selectivas de las mismas.

Experimental



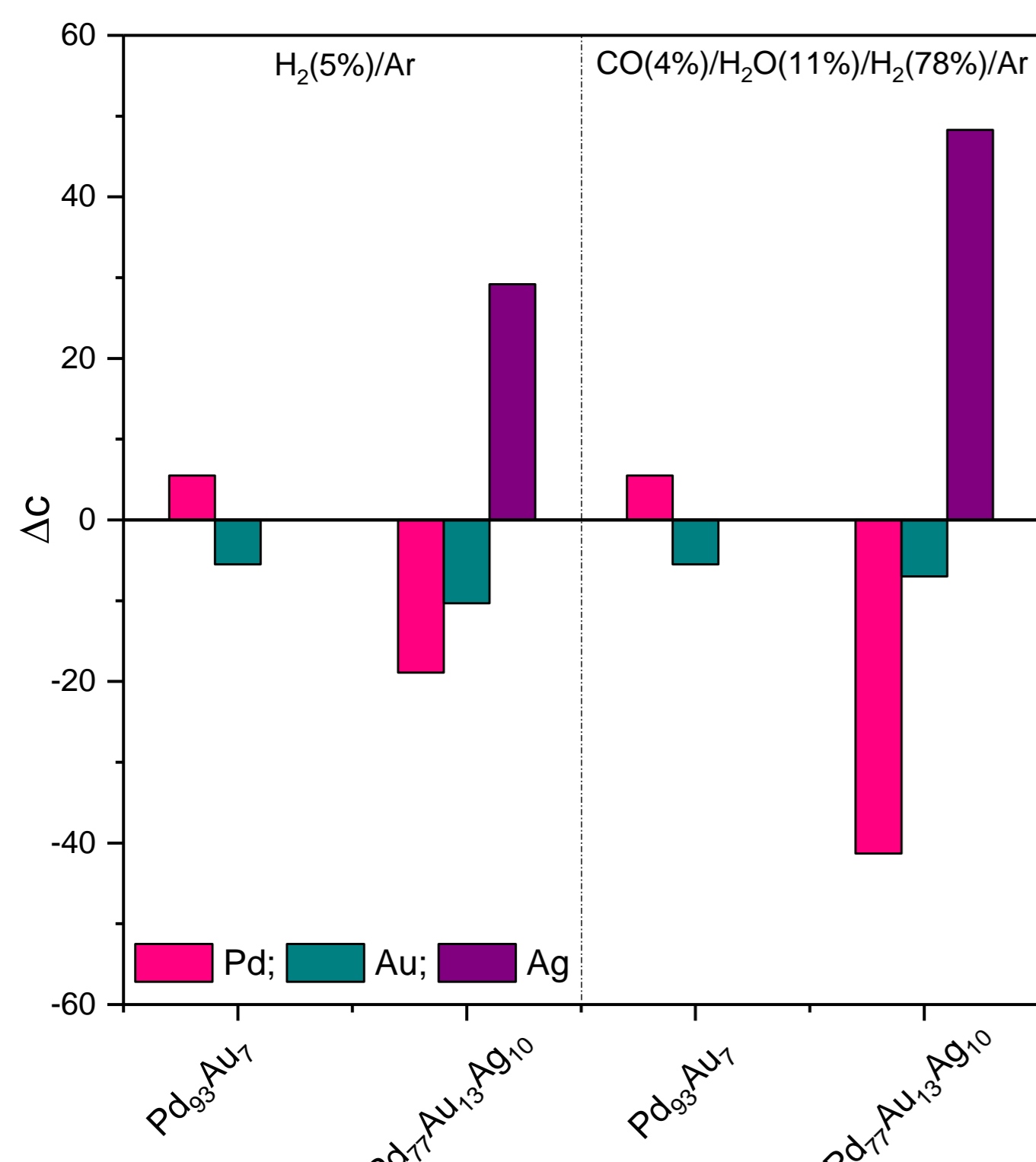
Evaluación Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y Espectroscopia de iones de baja energía (LEIS)

Luego de la exposición a H₂(5%)/Ar y 4.0% CO/11.0% H₂O/78.0% H₂/Ar

Evaluación de propiedades permo-selectivas

Luego de la exposición a H₂ y N₂ puros y a una mezcla 4.0% CO/11.0% H₂O/78.0% H₂/Ar, T = 623 y 673 K, ΔP = 50 kPa

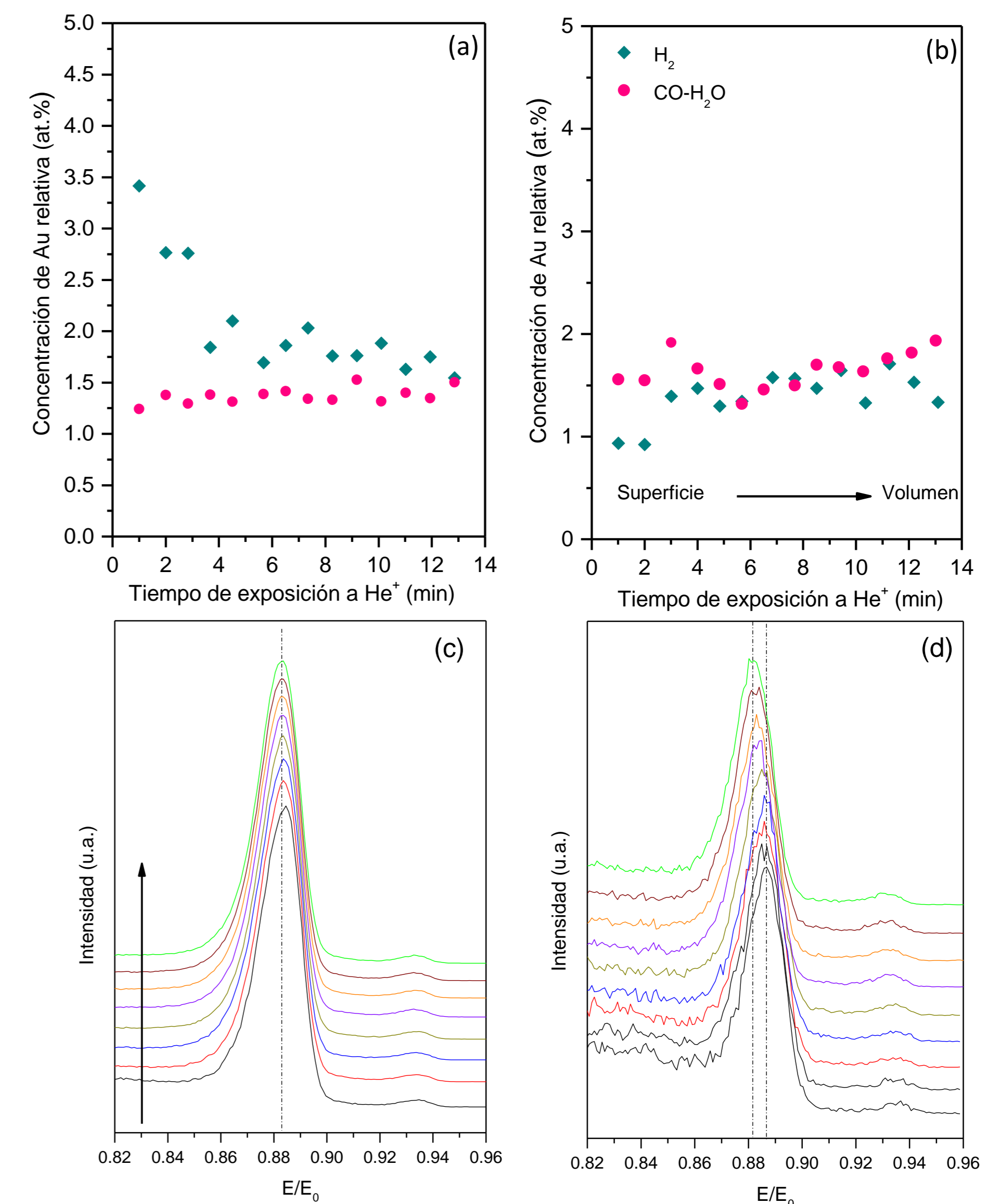
Composición superficial (XPS)



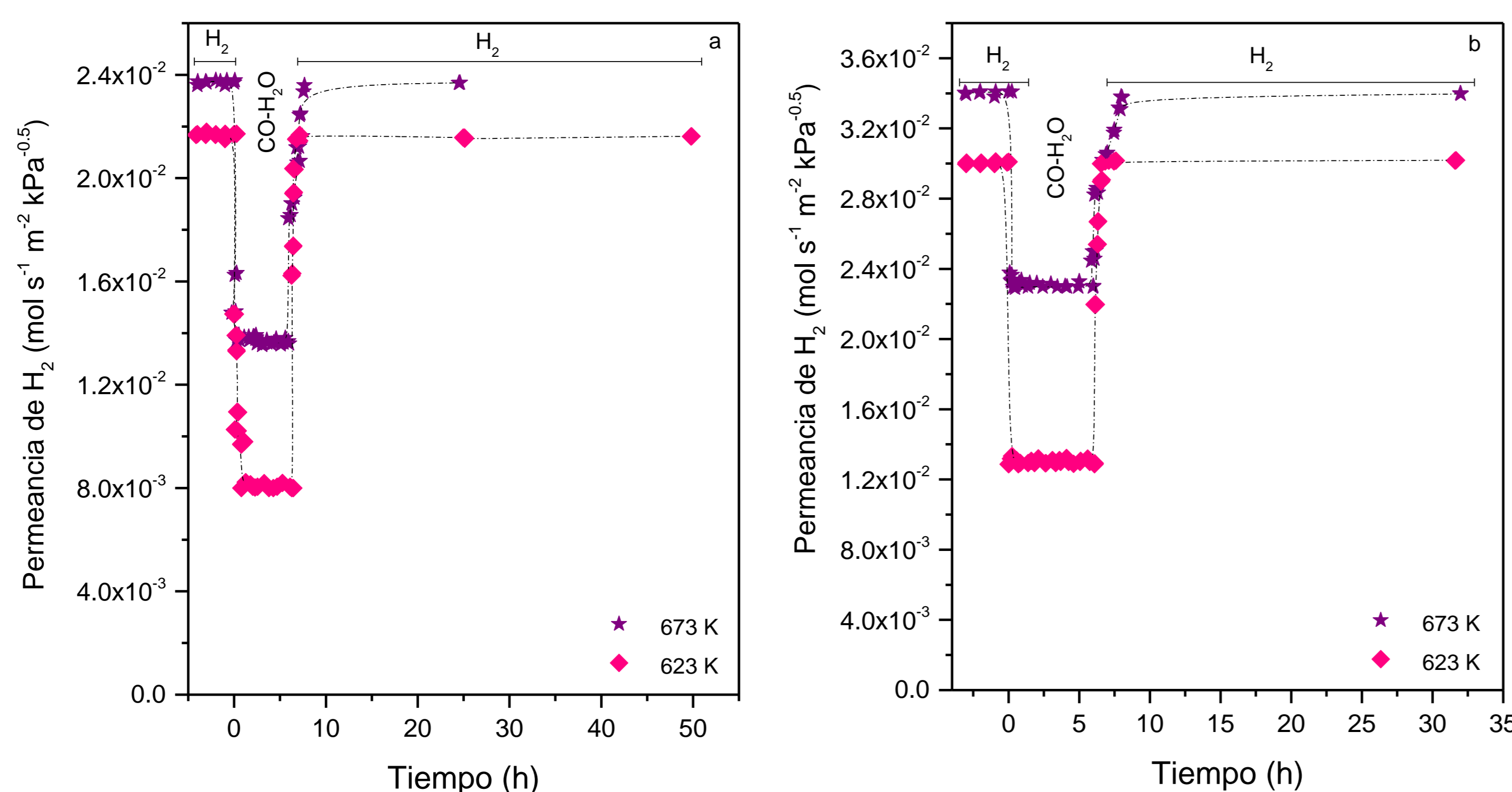
La membrana Pd₉₃Au₇ exhibió un ligero incremento en la composición de Pd (XPS) con respecto a la volumétrica (EDS). Por el contrario, la membrana Pd₇₇Au₁₃Ag₁₀ presentó segregación superficial de Ag luego de la exposición a la corriente conteniendo CO/H₂O, pudiendo ser inducida por la presencia de agua en la corriente de alimentación. La capa atómica más superficial, fue analizada con LEIS, determinándose la composición atómica relativa de Au. Luego del tratamiento en CO/H₂O, la composición de Au de la capa atómica más superficial permaneció constante con el tiempo de exposición al haz de He⁺ para las dos membranas. A pesar de que las señales Pd y Ag no pueden ser resueltas (masa atómica similar), se observó un ligero corrimiento en el pico Pd/Ag hacia menor energía cinética luego del tratamiento en CO/H₂O. Este corrimiento en la posición del pico sugiere un enriquecimiento en Ag en la capa atómica más superficial

Resultados

Composición superficial en la capa más externa (LEIS)

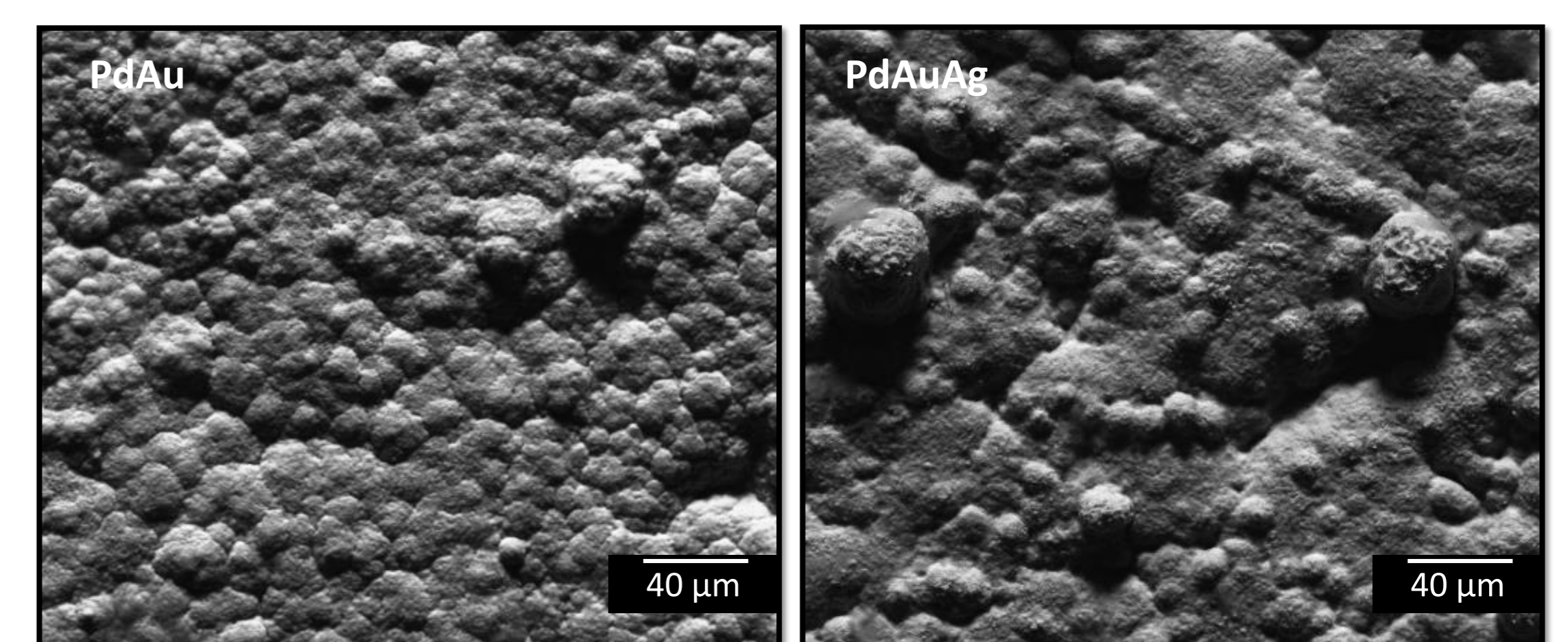


Permeación en presencia de CO y vapor de H₂O



Las membranas Pd₉₃Au₇-M5 y Pd₇₇Au₁₃Ag₁₀-M8 presentaron una reducción en la permeancia de H₂ a las dos temperaturas evaluadas (623 y 673 K), siendo mayor la inhibición a menor temperatura. Las permeancias de H₂ permanecieron constantes durante las 6 horas de evaluación en presencia de la corriente CO/H₂O, recuperándose totalmente el valor original al alimentar H₂ puro.

Imágenes SEM de la superficie de las membranas



Conclusiones

- La membrana binaria presentó un ligero incremento en la composición de Pd, comparada con la volumétrica. Por otro lado, la aleación ternaria mostró un incremento significativo en la composición de Ag.
 - Luego del tratamiento en presencia de CO/H₂O, la composición de Au en la región cercana a la superficie permaneció aproximadamente constante para ambas membranas.
 - Se observó un ligero corrimiento hacia una menor energía en el pico Pd/Ag luego del tratamiento en presencia de CO/H₂O.