

*ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y
DE TELECOMUNICACIÓN. SANTANDER*

Análisis Comparativo de Materiales Altamente Selectivos para la purificación de Hidrógeno en Membranas de Matriz Mixta

Comparative Analysis of Highly Selective Materials for Hydrogen
Purification in Mixed Matrix Membranes

TRABAJO FIN DE MÁSTER (TFM)

MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA QUÍMICA POR LA
UNIVERSIDAD DE CANTABRIA Y LA UNIVERSIDAD DEL PAÍS
VASCO/EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA

Alumno: Laura Preciados Abascal

Fecha: Febrero 2025

Directores: Alfredo Ortiz Sainz de Aja / Gonzalo Moral Real

Curso Académico: 2024/2025

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. EL HIDRÓGENO	1
1.1.1. Hidrógeno como vector energético	2
1.1.2. Métodos de producción de hidrógeno	3
1.2. PURIFICACIÓN DE HIDRÓGENO	6
1.2.1. Destilación Criogénica.....	6
1.2.2. Adsorción por Oscilación de Presión (PSA).....	6
1.2.3. Tecnología de Membranas	7
1.3. INTEGRACIÓN DE TECNOLOGÍAS DE MEMBRANAS Y MATERIALES DE ALTA CAPACIDAD PARA EL ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO	10
1.3.1. Materiales utilizados en el almacenamiento de hidrógeno.....	10
1.3.1.1. Materiales basados en carbono	11
1.3.1.2. Zeolitas y materiales porosos	12
1.3.1.3. Compuestos intermetálicos	12
1.3.2. Comparativa de materiales, ventajas y desventajas	13
1.3.3. Condiciones de operación de los materiales	15
1.3.4. Mecanismos de adsorción de hidrógeno	16
1.3.4.1. Interacción hidrógeno-material.....	16
1.4. SELECCIÓN DE MATERIALES APROPIADOS COMO ADITIVOS EN MEMBRANAS DE MATRIZ MIXTA	18
1.4.1. LaNi ₅	18
1.4.2. Mg ₂ Ni.....	18
1.5. OTRAS FUNCIONES DE MATERIALES DE ALMACENAMIENTO EN SEPARACIÓN DE HIDRÓGENO	19
1.5.1. Aplicación de compuestos intermetálicos en procesos PSA (pressure swing adsorption)	19
2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS	21
3. METODOLOGÍA	22
3.1. Materiales.....	22
3.2. Equilibrio de adsorción de H ₂ en los compuestos intermetálicos	23
3.3. Síntesis de membranas de matriz mixta	24

3.4.	Experimentos de permeación de gases	26
3.5.	Procedimiento experimental	28
4.	RESULTADOS	29
4.1.	Isotermas de Adsorción H ₂ -LaNi ₅ y H ₂ -Mg ₂ Ni	29
4.2.	Modelo de adsorción de hidrógeno y validación experimental	31
4.3.	Permeabilidad de gases puros.....	35
4.4.	Permeabilidad y Selectividad de mezclas binarias	38
4.5.	Permeabilidad y Selectividad en mezclas multicomponente	40
4.6.	Análisis de la literatura para purificación de hidrógeno mediante membranas de matriz mixta	41
5.	CONCLUSIONES	43
6.	BIBLIOGRAFÍA	44
7.	NOMENCLATURA.....	48

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Roles críticos del hidrógeno durante la transición energética para combatir el calentamiento global (Dincer y Acar, 2022).	3
Figura 2. Principales rutas de producción de hidrógeno (modificado de Brijaldo y cols., 2021).....	4
Figura 3. Esquema simplificado del funcionamiento de la tecnología de membranas. ..	7
Figura 4. Transición de fases en hidruros metálicos (David, 2005).....	13
Figura 5. Estructura química de Matrimid® 5218 (Fernández-Castro y cols., 2021).	22
Figura 6. Instalación experimental para los experimentos de adsorción de hidrógeno.	23
Figura 7. Síntesis de membranas de matriz mixta	25
Figura 8. Membranas de Matrimid® (izquierda), Matrimid®/LaNi ₅ (medio) y Matrimid®/Mg ₂ Ni (derecha).	26
Figura 9. Instalación experimental permeación de gases.	26
Figura 10. Celda de permeación de gases.	27
Figura 11. Cromatograma de una corriente rica en hidrógeno.....	27
Figura 12. Ciclos de adsorción H ₂ -LaNi ₅ a diferentes temperaturas. (Para facilitar la visualización se ha añadido una línea discontinua).....	29
Figura 13. Ciclos de adsorción H ₂ -Mg ₂ Ni a diferentes temperaturas. (Para facilitar la visualización se ha añadido una línea discontinua).....	29
Figura 14. Comparación de los datos experimentales de adsorción de H ₂ en LaNi ₅ y los valores previstos por GSTA a los 20, 30 y 50 °C.....	32
Figura 15. Comparación de los datos experimentales de adsorción de H ₂ en Mg ₂ Ni y los valores previstos por GSTA a los 20, 30 y 50 °C.....	32
Figura 16. Ajuste de la constante de equilibrio para cada temperatura mediante la ecuación de Van't Hoff para el LaNi ₅	34
Figura 17. Ajuste de la constante de equilibrio para cada temperatura mediante la ecuación de Van't Hoff para el Mg ₂ Ni.	34
Figura 18. Flujo del hidrógeno puro para diferentes corrientes de alimentación a 20, 30 y 50 °C.....	36
Figura 19. Flujo de los gases puros para diferentes corrientes de alimentación a 20, 30 y 50 °C, a) CO, b) CH ₄ , c) N ₂ , d) CO ₂	36
Figura 20. Gráficos de Robeson para membranas de matriz mixta Matrimid®. Valores de la literatura tomados de (Castro-Muñoz y cols., 2018), (Moral y cols., 2023) y (Fernández-Castro y cols., 2021).....	42

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades del hidrógeno (Casalvázquez, 2020).	1
Tabla 2. Contenido energético por unidad de masa de varios combustibles (Yáñez, 2019).	2
Tabla 3. Características de las corrientes industriales (Yáñez, 2019).....	6
Tabla 4. Características de diferentes tipos de membranas para la purificación de hidrógeno (Yáñez, 2019).	9
Tabla 5. Permeabilidad de aditivos en membranas de matrix mixta (Chuah y cols., 2021).	10
Tabla 6. Comparativa de los materiales destinados al almacenamiento de hidrógeno (Prachi y cols., 2016).	14
Tabla 7. Condiciones de operación temperatura y presión de los materiales (David, 2005), (Prachi, 2016).....	15
Tabla 8. Comparativa de las condiciones de operaciones de compuestos intermetálicos para la adsorción de hidrógeno (Schlapbach y Zuttel, 2001).	16
Tabla 9. Condiciones de operación de los experimentos de permeación de gases.	28
Tabla 10. Comparación de la máxima capacidad de adsorción para cada temperatura para una presión de 8 bar (Shao y cols., 2004).	31
Tabla 11. Valores de las constantes de equilibrio obtenidos para cada compuesto intermetálico a cada temperatura.	33
Tabla 12. Entalpía y entropía de reacción obtenidos para los compuestos intermetálicos estudiados en comparación con valores de literatura.	35
Tabla 13. Permeabilidad de gases puros en membranas Matrimid®/LaNi ₅	37
Tabla 14. Comparación de permeabilidad de gases puros para Matrimid®, Matrimid®/ZIF y Matrimid®/LaNi ₅ (Temperatura 20 °C, Presión 2,5 bar).	38
Tabla 15. Permeabilidades y selectividades para mezclas binarias en membranas Matrimid®/LaNi ₅	39
Tabla 16. Permeabilidades y selectividades para la mezcla multicomponente COG en membranas de Matrimid®/LaNi ₅	40

1. INTRODUCCIÓN

1.1. EL HIDRÓGENO

El hidrógeno es un gas incoloro, inodoro, insípido y no tóxico en condiciones normales. Se trata de uno de los elementos más abundantes en la naturaleza. Sin embargo, no es frecuente encontrarlo en su forma pura, ya que reacciona rápidamente con otros elementos para formar compuestos más estables. En este sentido, la combinación de hidrógeno y oxígeno da lugar al agua mientras que su combinación con una fuente de carbono da lugar a metano y otros derivados (Abdin y cols., 2020). Además, se trata del primer elemento de la tabla periódica, siendo el elemento químico más ligero, con una densidad de aproximadamente 0,09 kg/Nm³. Su átomo está formado por un protón y un electrón y es estable en forma de molécula diatómica (H₂). Tiene número atómico 1 y peso atómico de 1 UMA (Norouzi, 2022).

Asimismo, el hidrógeno, es aproximadamente 14 veces más ligero que el aire y se difunde más rápido que cualquiera de los gases. Enfriándolo, se condensa a líquido a -253 °C y a sólido a -259°C. Las propiedades físicas del hidrógeno se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades del hidrógeno (Casalvázquez, 2020).

Propiedad	Valor
Peso molecular	2,015 g/mol
Densidad del gas a 0°C y 1 atm	0,089 kg/m ³
Densidad del sólido a -259°C	858 kg/m ³
Densidad del líquido a -253°C	708 kg/m ³
Temperatura de fusión	-259 °C
Temperatura de ebullición a 1 atm	-253 °C
Temperatura crítica	-240 °C
Presión crítica	12,8 atm
Densidad crítica	31,2 kg/m ³
Calor de fusión a -259°C	58 kJ/kg
Calor de vaporización a -253°C	447 kJ/kg
Conductividad térmica a 25°C	0,019 kJ/(ms °C)
Viscosidad a 25°C	8,92E-02 centipoise
Calor específico (Cp) del gas a 25°C	14,3 kJ/(kg °C)
Calor específico (Cp) del líquido a -256°C	8,1 kJ/(kg °C)

En estado atómico, el hidrógeno puede interaccionar con materiales metálicos, formando hidruros metálicos o difundándose en la estructura cristalina, lo que lo hace útil en procesos industriales. Estas propiedades químicas refuerzan su importancia en la industria química, energética y tecnológica (Stolten y Bernd, 2016).

En definitiva, el hidrógeno destaca como un elemento versátil y esencial para el desarrollo de tecnologías sostenibles. Su combinación de propiedades físicas y químicas, junto con su abundancia en la naturaleza y su papel en numerosos procesos industriales, lo posicionan como un recurso clave en la transición hacia sistemas energéticos más limpios y eficientes. Destacado como vector energético, y con potencial para reducir las emisiones de carbono en sectores como el transporte, la generación de energía y la industria química, resalta su importancia en el contexto actual de lucha contra el cambio climático, haciendo del hidrógeno un elemento de gran interés.

1.1.1. Hidrógeno como vector energético

La infraestructura energética actual está dominada por combustibles fósiles, responsables de altas emisiones de gases de efecto invernadero. En este contexto, el hidrógeno verde emerge como una alternativa prometedora y limpia. Este portador de energía es no contaminante, ya que durante su oxidación libera electrones formando exclusivamente agua como producto (Mansilla et al., 2018). Su producción mediante electrólisis utilizando fuentes renovables lo posiciona como un pilar clave para la transición energética sostenible.

Una de las características más reseñables del hidrógeno que lo sitúa como vector energético es su alto contenido energético por unidad de masa, con un rango de poder calorífico entre 120 MJ/kg y 142 MJ/kg (Badía, 2019). Estos valores son muy superiores a otros combustibles convencionales, siendo el poder calorífico inferior del hidrógeno del orden de tres veces superior al de la gasolina, como se observa en la Tabla 2.

Tabla 2. Contenido energético por unidad de masa de varios combustibles (Yáñez, 2019).

Contenido energético másico (MJ/kg)	
Hidrógeno	120-142
Metano	50-55
Metanol	22,7
Gasolina	44-46
Diésel	45
Lignito	17,4

Debido a su baja densidad en condiciones normales, el hidrógeno tiende a ocupar un gran volumen, lo que representa un desafío para su almacenamiento. Aunque posee un alto poder calorífico por unidad de masa, su baja densidad implica que, en estado gaseoso, su energía disponible por unidad de volumen sea relativamente baja. Por esta razón, es necesario comprimirlo a altas presiones o licuarlo para que pueda almacenarse en cantidades suficientes y ser utilizado de manera eficiente como fuente de energía. En condiciones estándar, su poder calorífico por unidad de volumen es de 10,79 MJ/m³ (Badía, 2019). Por otro lado, a pesar de su alto contenido energético, el

hidrógeno no se trata de una fuente de energía primaria sino de un vector energético, capaz de almacenar energía para después ser liberada de manera controlada.

Por estos motivos, los sistemas de hidrógeno son clave en la transición energética, integrando energías renovables, proporcionando energía limpia y resiliente, reduciendo emisiones en transporte e industria, y mejorando la eficiencia energética en múltiples aplicaciones. En la Figura 1 se muestran algunas funciones importantes que el hidrógeno podría desempeñar en la transición energética.



Figura 1. Roles críticos del hidrógeno durante la transición energética para combatir el calentamiento global (Dincer y Acar, 2022).

De manera similar, la utilización del hidrógeno como portador de energía limpia podría representar una transformación drástica en el entorno energético global, dado que cuenta con múltiples beneficios que se pueden señalar:

- Contribuye a la incorporación de las energías renovables en el sistema energético, reteniendo y trasladando los excedentes de generación de energía eléctrica.
- Se puede emplear en diversos sectores económicos para la fabricación de fertilizantes, productos químicos, entre otros.
- Se puede mezclar o convertir en diferentes combustibles debido a su densidad energética y baja masa. Esto permite aumentar su eficiencia energética, así como simplificar su almacenamiento y transporte (Ruiz, 2023).

Por tanto, puede considerarse que el hidrógeno tiene una amplia gama de beneficios medioambientales como vector energético, destacando la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero, el menor consumo de combustibles fósiles y la flexibilidad del combustible.

1.1.2. Métodos de producción de hidrógeno

El hidrógeno puede obtenerse a partir de diversas fuentes de energía primarias o secundarias, dependiendo de la disponibilidad regional, como gas natural, carbón,

energía eólica, solar, biomasa, nuclear y electricidad mediante electrolizadores (Yáñez, 2019). Actualmente, se conocen varias formas de producción de hidrógeno, al igual que otros métodos de producción no tan comunes, como se muestra en la Figura 2. Tradicionalmente, el hidrógeno puede obtenerse por rutas electroquímicas, bioquímicas, termoquímicas y fotoquímicas, partiendo de biomasa y combustibles fósiles (Brijaldo y cols., 2021).

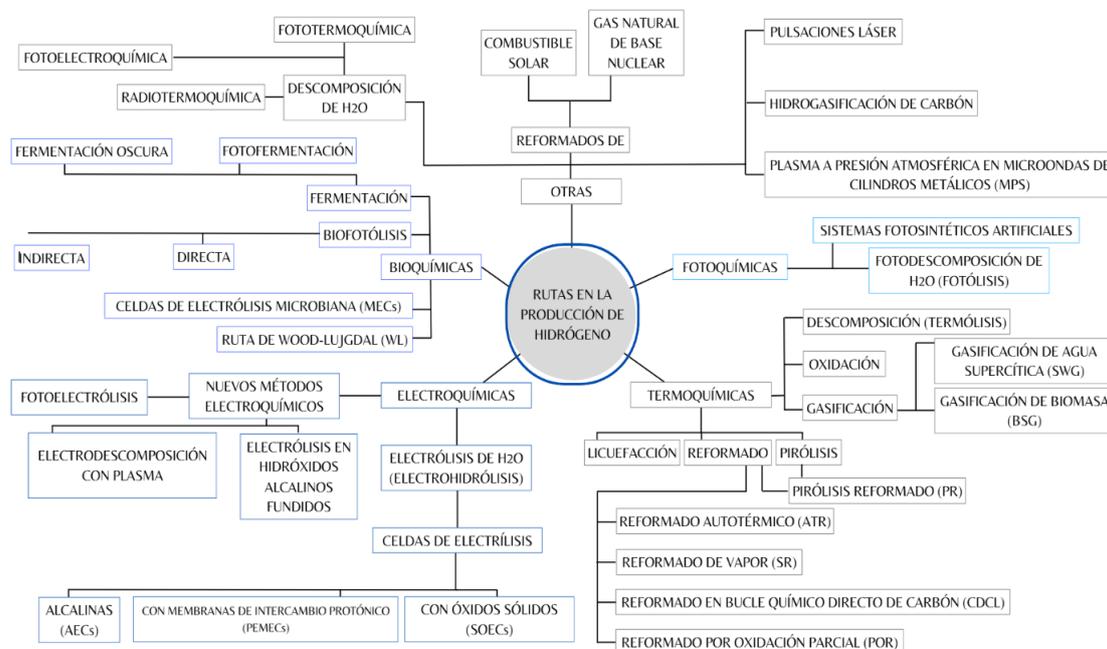


Figura 2. Principales rutas de producción de hidrógeno (modificado de Brijaldo y cols., 2021).

En cuanto a las rutas fotoquímicas, estas emplean fotocatalizadores soportados, aprovechando la luz y la radiación electromagnética como fuentes de energía. Estas rutas incluyen enfoques fotocatalíticos, fotoelectroquímicos y fotobiológicos, donde microorganismos como microalgas y cianobacterias desempeñan un papel clave en procesos metabólicos impulsados por la absorción de fotones. Por otro lado, entre las técnicas electroquímicas, sobresalen la electrólisis del agua, así como una serie de métodos innovadores que se han introducido, como la descomposición con plasma, y los procedimientos de fotoelectrólisis. El proceso de electrólisis del agua se basa en el desplazamiento de electrones, lo que permite la descomposición del agua en oxígeno e hidrógeno (David, 2012).

Entre los procedimientos bioquímicos, que se encuentran involucrados en la producción de hidrógeno, se conoce la biofotólisis directa, que utiliza la energía solar para la producción de hidrógeno a partir de agua, así como la biofotólisis indirecta, en la cual, el hidrógeno es producido a través de la conversión de carbohidratos en condiciones anaeróbicas por la mediación catalítica de deshidrogenasas (Miguel y cols., 2017). Finalmente, dentro de los métodos de producción mayormente conocidos, y de las rutas termoquímicas, destacan los procesos como el reformado, referido a la conversión de combustibles con una fuente de carbono en hidrógeno, utilizando diversas técnicas (Barbarias y cols., 2016). Uno de los métodos más utilizados a nivel mundial para la producción de hidrógeno es el reformado con vapor de metano (Steam Methane

Reforming, SMR), el cual se basa en la reacción del gas natural con vapor de agua para obtener hidrógeno y monóxido de carbono. Actualmente, este proceso representa aproximadamente el 95% de la producción global de hidrógeno debido a su eficiencia y disponibilidad de materia prima (Iulianelli y cols., 2016).

Al igual que los métodos tradicionales, también se han analizado y desarrollado métodos no tan comunes en la producción de hidrógeno. La mayoría de estos otros métodos o rutas, son procesos híbridos, que resultan por la combinación de dos o más rutas tradicionales y, por lo tanto, son relativamente conocidos. Un ejemplo de este tipo de rutas de producción es la radiólisis, conocido como el proceso de división del agua en hidrógeno y oxígeno, asistido por radiación nuclear de alta intensidad (Brijaldo y cols., 2021). Por otro lado, una alternativa a la producción de hidrógeno convencional es la separación de este de corrientes residuales industriales. Esta opción proporciona una fuente más sostenible y favorece la economía circular mediante la recuperación y utilización de H_2 valorizado. Estas corrientes que en algunas ocasiones no se utilizan y se desechan, pueden valorizarse energéticamente o recuperar sus componentes para ser empleados como reactivo o combustible en la generación de electricidad (Moral y cols., 2022). Un estudio de las industrias que utilizan hidrógeno en sus procesos y su concentración en sus corrientes residuales conduce a la consideración de tres alternativas diferentes.

- **Ammonia Purge Gas (APG)**

El amoníaco se produce por el proceso Haber-Bosch, donde hidrógeno y nitrógeno reaccionan con un catalizador de hierro a altas temperaturas y presiones. El hidrógeno se obtiene del reformado de gas natural, donde tras eliminar el CO_2 , la mezcla gaseosa se introduce al reactor para formar amoníaco, que se condensa y separa. Para mantener la concentración de gases inertes por debajo del valor consigna se purga una corriente (ammonia purge gas) que contiene hidrógeno y nitrógeno como componentes principales (Rahimpour y Asgari, 2009).

- **Coke Oven Gas (COG)**

En el proceso de carbonización del carbón hasta coque realizado en las acerías se produce una corriente de co-producto denominada coke oven gas (COG). Después de salir del horno, esta corriente se trata para recuperar productos valiosos como alquitrán o aceite ligero, y se obtiene una corriente con un alto contenido en hidrógeno (Luis et al., 2012).

- **Methanol Purge Gas (MPG)**

Durante la síntesis del metanol se produce otra corriente gaseosa que contiene hidrógeno. Este proceso implica la conversión catalítica del gas de síntesis en metanol mediante la hidrogenación de CO_2 y CO , ambas reacciones ligeramente exotérmicas. Al

igual que en ocurre en el proceso de obtención de amoniaco es necesario realizar una purga, methanol purge gas (MPG), dando lugar a una corriente rica en hidrógeno (Yáñez, 2019). En la Tabla 3 se recogen las características de las corrientes residuales industriales más prometedoras para la recuperación de hidrógeno.

Tabla 3. Características de las corrientes industriales (Yáñez, 2019).

Corriente Purga	ID	Composición (% vol.)					T (°C)	P (bar)	Flujo (kmol h ⁻¹)
		H ₂	N ₂	CO ₂	CO	CH ₄			
Ammonia Purge Gas	APG	58,6	25,7	-	-	15,7	15	>100	23
Coke Oven Gas	COG	63,1	11,3	11,1	3,4	11,2	25	1	518
Methanol Purge Gas	MPG	60,2	4,7	2,1	6,8	26,2	40	68	326

1.2. PURIFICACIÓN DE HIDRÓGENO

En la actualidad, hay tres métodos ampliamente utilizados para la purificación del hidrógeno: la destilación criogénica, la adsorción por oscilación de presión (PSA) y la tecnología de membranas.

1.2.1. Destilación Criogénica

La destilación criogénica es una tecnología de separación basada en la diferencia de volatilidades de los componentes de la mezcla a separar. Es una tecnología muy estudiada y aplicada en diferentes procesos industriales, siendo de gran implantación. Esta tecnología produce normalmente hidrógeno al 90 - 98 % vol. (Yáñez, 2019). Sin embargo, es una tecnología que requiere una gran inversión de capital para los equipos además de tener un elevado consumo energético, lo que da lugar a la búsqueda de otras tecnologías de separación como PSA y membranas .

1.2.2. Adsorción por Oscilación de Presión (PSA)

La adsorción por oscilación de presión es una tecnología muy versátil para la separación y purificación de mezclas de gases. Algunas de las principales aplicaciones industriales son recuperación de vapores de disolventes, fraccionamiento de aire, así como producción de hidrógeno a partir de reformadores de vapor-metano (SMR) y gases de refinería de petróleo y separación de dióxido de carbono y metano (Luberti y Ahn, 2022).

En el proceso de PSA para la separación de gases, ciertos componentes de una mezcla gaseosa se adsorben selectivamente en un sólido microporoso-mesoporoso a una

presión generalmente en un rango de 4 a 10 bar, aunque en algunas aplicaciones específicas puede alcanzar hasta 30 bar, poniendo en contacto el gas con el sólido en un lecho empaquetado dentro de la columna de adsorbente con el objetivo de generar una corriente de gas enriquecida en los componentes menormente adsorbidos del gas de alimentación. Los gases desorbidos se enriquecen en los componentes mayormente adsorbidos del gas de alimentación. Por tanto, la tecnología de PSA requiere del empleo de presiones altas en la etapa de adsorción y de presiones bajas en la desorción. Para garantizar un proceso continuo, las plantas de PSA emplean varias columnas que operan en ciclos, lo que permite alternar entre las fases de adsorción y regeneración. Este ciclo de trabajo, que incluye etapas de adsorción, desorción y regeneración, permite mantener una producción continua de gas purificado, evitando así que el proceso se realice de manera discontinua en una sola columna (batch).

Actualmente, una gran parte de las plantas de PSA a nivel industrial para la purificación de hidrógeno están en los sectores químico y petroquímico, donde el hidrógeno se obtiene del reformado de gas natural. Los adsorbentes más utilizados son zeolitas y carbón activo, logrando purezas superiores al 99,99 % y altas tasas de recuperación, mayores al 80 % (Moral, 2021).

1.2.3. Tecnología de Membranas

Una membrana es una barrera física que permite el paso selectivo de ciertos componentes de una corriente de fluido. En este caso, los componentes permeables, pasan hacia el lado del permeado, mientras que el resto de los componentes no permeables a través de la membrana permanecen en el retenido. Un esquema del funcionamiento de la tecnología de membranas de muestra en la Figura 3.

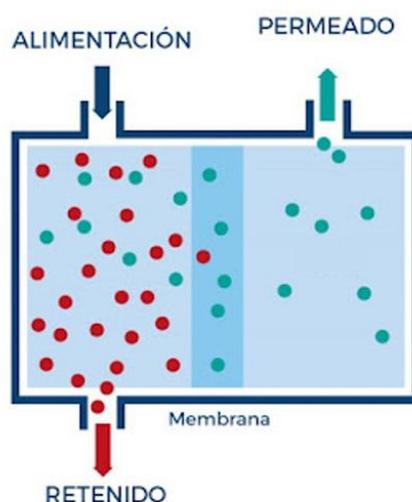


Figura 3. Esquema simplificado del funcionamiento de la tecnología de membranas.

Para el caso de las separaciones de gases, se emplean membranas densas. El transporte de los componentes a través de estas se define mediante el modelo de solución-difusión, concretamente en este caso, se describe para membranas poliméricas. En primer lugar, el gas se absorbe en la membrana, difunde a través de ella y finalmente se

desorbe en la otra cara. La facilidad con la que los componentes atraviesen la membrana se define como permeabilidad, siendo esta el producto de la difusividad y la solubilidad, Ecuación 1:

$$P = D \cdot S \quad (1)$$

La difusión a través de la membrana se debe a la fuerza impulsora de la separación, que en este caso es la diferencia de concentración en ambos lados de la membrana, como un gradiente de presión parcial. Para definir cuantitativamente este concepto de difusión, se utiliza la ley de Fick, Ecuación 2:

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (2)$$

Donde J_i ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$) es el flujo a través de la membrana del componente "i", D_i (m^2s^{-1}) es el coeficiente de difusión y $\partial C_i/\partial x$ ($\text{mol m}^{-3}\text{m}^{-1}$) la fuerza impulsora a través del espesor (x) de la membrana. Asumiendo condiciones de estado estacionario, la ecuación puede integrarse, Ecuación 3:

$$J_i = -D_i \frac{C_{i,F} - C_{i,P}}{\delta} \quad (3)$$

Donde $C_{i,F}$ y $C_{i,P}$ son las concentraciones del componente "i" en la membrana en el lado retenido y permeado respectivamente y δ (m) es el espesor de la membrana. Relacionando idealmente la concentración de membrana y las presiones parciales con la ley de Henry, Ecuación 4:

$$C_i = S_i \cdot p_i \quad (4)$$

Donde S_i ($\text{cm}^3(\text{STP}) \text{cm}^{-3}\text{bar}^{-1}$) y p_i (bar) son el coeficiente de solubilidad del componente y la presión parcial del componente "i" respectivamente. Combinando las ecuaciones 1, 3 y 4 se obtiene la expresión del flujo transmembrana, Ecuación 5:

$$J_i = P_i \frac{(p_i^F - p_i^P)}{\delta} \quad (5)$$

Donde se pueden obtener presiones parciales en la alimentación y el permeado (p_i^F, p_i^P) a partir de la presión total. Además, se calcula el coeficiente de permeabilidad al gas, medido en Barrer ($10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$), Ecuación 6:

$$P_i = \frac{Q_i^P \cdot \delta}{A \cdot (p_i^F - p_i^P)} \quad (6)$$

Donde A (cm^2) es el área de la membrana y Q_i^P (cm^3s^{-1}) el flujo de permeado. Finalmente, la selectividad se calcula como una relación de permeabilidad entre dos especies, Ecuación 7:

$$\alpha_{\frac{i}{j}} = \frac{P_i}{P_j} \quad (7)$$

El concepto de selectividad es por tanto diferente en función de la permeabilidad de los componentes en las membranas. Se identifican diferentes tipos de membranas en función de su naturaleza polimérica, inorgánica o metálica (Fernández-Castro et al., 2021). Diferentes tipos de membranas y sus características para la separación de hidrógeno se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Características de diferentes tipos de membranas para la purificación de hidrógeno (Yáñez, 2019).

Tipo de Membrana	Polimérica	Metálica Densa	Cerámica	Carbono Microporous	
Material	Polímeros	Metales	Cerámica	Silica, Alúmina, Zeolitas	Carbono
Mecanismo de Transporte	Solución-difusión	Solución-difusión	Solución-difusión	Tamiz molecular	Difusión superficial
Rango de Temperatura	< 110°C	150-170 °C	600-900 °C	200-600 °C	500-900 °C
Selectividad	Moderada	Muy alta	>1000	5 - 139	4 - 20
Flujo H₂ (10⁻³ mol m⁻² s⁻¹)	Bajo-Moderado	60-300	6 - 80	60-300	10-200
Coste	Bajo	Moderado-Alto		Bajo-Moderado	

Como puede observarse en la comparación, las membranas metálicas cuentan con altos valores de selectividad, aunque por el contrario altos costes y condiciones de operación siendo este tipo de membranas las más utilizadas a nivel industrial, aunque con un elevado coste, que da lugar a la búsqueda de alternativas. Por este motivo, las membranas poliméricas son un punto de interés hoy en día, debido a su menor coste de materiales y fabricación, proporcionando un rendimiento adecuado en términos de permeabilidad y selectividad. Dentro de las membranas poliméricas, existe una gran variedad de materiales, por lo que es necesario seleccionar el más adecuado para cada separación. Concretamente, las poliimidas, son un polímero vítreo que ofrece la mejor relación selectividad-permeabilidad para las separaciones de hidrógeno frente a otros gases. Entre las poliimidas, destaca Matrimid® 5218 (5(6)-amino-1-(4'aminofenil)-1,3,-trimetilindano), ya que cuenta con buena resistencia y fácil solubilidad en diferentes disolventes (Fernández-Castro et al., 2021).

Aunque las membranas poliméricas presentan selectividades moderadas frente a otras tecnologías de separación comparadas, su principal limitación es no alcanzar las purzas necesarias para aplicaciones específicas de hidrógeno en la actualidad. Por ello, se están desarrollando membranas de matriz mixta, que combinan polímeros con materiales inorgánicos. Estas membranas optimizan el transporte de hidrógeno al incorporar mecanismos complementarios, como el tamizado molecular o el transporte facilitado, además del modelo tradicional de solución-difusión (Moral y cols., 2023). Esto mejora significativamente la permeabilidad al hidrógeno, mientras que las

características de los materiales añadidos son determinantes para el desempeño global de estas membranas avanzadas.

Un ejemplo de aditivos para este tipo de membranas son los ZIF (Zeolitic Imidazole Frameworks), en particular ZIF-8 y ZIF-90, que se han empleado para mejorar la separación en membranas poliméricas. Los resultados al incorporar este tipo de relleno muestran que la permeabilidad al hidrógeno (50 Barrer) se duplica y la selectividad al H₂ aumenta significativamente (H₂/CO₂: \approx 4,3, H₂/N₂: \approx 35, H₂/CO: \approx 41, H₂/CH₄: \approx 36) en comparación con membranas poliméricas sin modificar (Moral et al., 2023). Por otro lado, algunos materiales utilizados para el almacenamiento de hidrógeno también resultan una opción prometedora, resultando en un aumento de permeabilidad de hidrógeno hasta 6 veces mayor que en membranas poliméricas y obteniéndose valores de selectividad para la mezcla binaria H₂/CO₂ de entre 5,2 y 21,4 en función de las condiciones de temperatura y presión (Moral et al., 2025). En la Tabla 5 se muestra un análisis comparativo de los principales aditivos utilizados en membranas de matriz mixta.

Tabla 5. Permeabilidad de aditivos en membranas de matriz mixta (Chuah y cols., 2021).

Filler	Polímero	Condiciones de Operación	Permeabilidad (Barrer)
Zeolita 4A	PVAc	0,75 bar–30 °C	5,8
Sodalita de sílica	Polisulfona	2 bar–35 °C	22,8
ZIF-8	Polisulfona	4 bar–30 °C	53
ZIF-93	PBI	3 bar–180 °C	128
COF_L	Polisulfona	-	90
LaNi₅	Poliimida	2,5 bar–20°C	107

En la Tabla 5 se observa, que los materiales que dan lugar a una mayor permeabilidad de hidrógeno es el compuesto intermetálico LaNi₅, así como los ZIF, como se ha comentado anteriormente, además de contar con unas condiciones de operación aceptables, no siendo altas presiones ni temperaturas. Concretamente, el empleo de materiales destinados al almacenamiento de hidrógeno como aditivo para las membranas poliméricas se posiciona como una alternativa prometedora y novedosa para lograr un mayor grado de separación de hidrógeno.

1.3. INTEGRACIÓN DE TECNOLOGÍAS DE MEMBRANAS Y MATERIALES DE ALTA CAPACIDAD PARA EL ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

1.3.1. Materiales utilizados en el almacenamiento de hidrógeno

Como se ha mencionado anteriormente, se sugiere como alternativa para mejorar la purificación de hidrógeno mediante tecnología de membranas poliméricas, añadir

compuestos cuya función es el almacenamiento de hidrógeno, ya que poseen una alta afinidad, mejorando los valores de selectividad. En este sentido, existen tres grandes grupos de sólidos que pueden almacenar hidrógeno. Entre ellos se encuentran las estructuras de carbono, las zeolitas y las aleaciones metálicas.

1.3.1.1. Materiales basados en carbono

En cuanto a los materiales basados en carbono, las dos formas de carbono más conocidas son el diamante y el grafito. Existen diversas formas de estructuras de carbono, como los fullerenos, los nanotubos y el carbon activo, que son las estructuras de carbono más avanzadas y poseen propiedades especiales, alcanzando hasta un 6 % de adsorción de hidrógeno con las condiciones óptimas para cada material (David, 2005).

- Fullerenos

Los fullerenos son compuestos de carbono con propiedades estructurales, químicas y físicas inusuales que los hacen prometedores para aplicaciones como el almacenamiento de hidrógeno. Los fullerenos como C_{60} y C_{70} pueden adsorber hidrógeno mediante una reacción de hidrogenación, alcanzando hasta el 6,3 % en peso de hidrógeno en su forma más estable ($C_{60}H_{48}$). Estos compuestos pueden almacenar más del 6 % de hidrógeno a 180 °C y 25 bar. Sin embargo, la desorción de hidrógeno requiere temperaturas superiores a 400 °C (David, 2005). A pesar de su alta capacidad de almacenamiento, los fullerenos muestran propiedades limitadas en el empleo continuo de múltiples ciclos adsorción-desorción. (Durbin y cols., 2016).

- Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono son fibras de carbono extremadamente fuertes, con una resistencia hasta 100 veces superior a la del acero por peso y una densidad de tan solo 1,3 g/cm³, lo que los hace más ligeros y duraderos (David, 2005). Los nanotubos se fabrican a partir de carbono puro, cuyas estructuras de enlace covalente permiten la formación de estructuras como el grafito y el diamante. Una de las propiedades de los nanotubos de carbono es su capacidad para adsorber hidrógeno alcanzando hasta 6-8 % en peso en condiciones de alta presión (hasta 100 bar) y bajas temperaturas. El hidrógeno puede almacenarse en los nanotubos mediante adsorción química o física y se puede adsorber tanto en el exterior de los tubos como en su interior, aunque la adsorción interior no es estable. Los nanotubos de pared múltiple pueden almacenar hidrógeno entre los tubos, aunque esto reduce su estabilidad (Castañeda, 2017).

- Carbón activo

El carbono activo se trata de un material con alta área superficial siendo una estructura de carbono capaz de adsorber hidrógeno en sus poros microscópicos. Uno de sus principales inconvenientes es que solo algunos de los poros son lo suficientemente pequeños como para atrapar el átomo de hidrógeno, y se deben aplicar altas presiones para introducir el hidrógeno en el poro (David, 2005). Los poros del carbono activo se clasifican en tres grupos según su tamaño: macroporos (diámetro mayor a 50 nm),

mesoporos (diámetro de 2 a 50 nm) y microporos (diámetro menor a 2 nm). Este tipo de material puede adsorber hasta un 5,2 % de hidrógeno en condiciones criogénicas y a presiones de 45–60 bar, mientras que a temperatura ambiente y 60 bar, la capacidad de almacenamiento es solo del 0,5 % (Kagita y cols., 2012).

1.3.1.2. Zeolitas y materiales porosos

Las zeolitas son materiales cristalinos porosos, compuestos principalmente de silicio, aluminio y oxígeno, que forman una estructura de canales y cavidades tridimensionales. Su capacidad de adsorción de hidrógeno se debe a su alta superficie específica y la presencia de centros activos que interactúan con las moléculas de hidrógeno (Loera y Ortiz, 2015). Es por ello que se utilizan en aplicaciones relacionadas con el almacenamiento de este compuesto, sin embargo, su capacidad de adsorción de hidrógeno a temperatura ambiente es limitada, y suelen ser más eficientes a bajas temperaturas, siendo su temperatura óptima de adsorción los 77 K, para una presión de unos 15 bar, sin embargo, en condiciones prácticas o aplicaciones reales, es poco común operar a temperaturas tan bajas. Este tipo de materiales son capaces de adsorber hidrógeno hasta en un 1,81 % en peso, para las condiciones comentadas anteriormente. Además, es importante mencionar, que las zeolitas o materiales porosos, pueden ser materiales naturales o sintéticos, siendo la mordenita y la clinoptilotita los materiales naturales más comunes en su uso para la adsorción de hidrógeno (Bouaziz y cols., 2019).

1.3.1.3. Compuestos intermetálicos

El hidrógeno es capaz de formar hidruros y soluciones sólidas con numerosos metales y aleaciones, lo que posiciona a los compuestos intermetálicos como una de las alternativas clave en la adsorción de este compuesto. Los hidruros metálicos se forman cuando los átomos de hidrógeno se introducen en pequeños espacios dentro de la estructura de un metal, denominados sitios intersticiales (David, 2005). La capacidad de adsorción de hidrógeno al formarse estos hidruros depende de las condiciones termodinámicas y cinéticas, influenciadas por la presión y la temperatura.

El metal y el hidrógeno experimentan una transición de fase entre dos estados: fase α y fase β . En la fase α , solo hay una pequeña cantidad de hidrógeno adsorbido, mientras que en la fase β el hidruro está completamente formado. Un esquema de la transición de fases se presenta en la Figura 4.

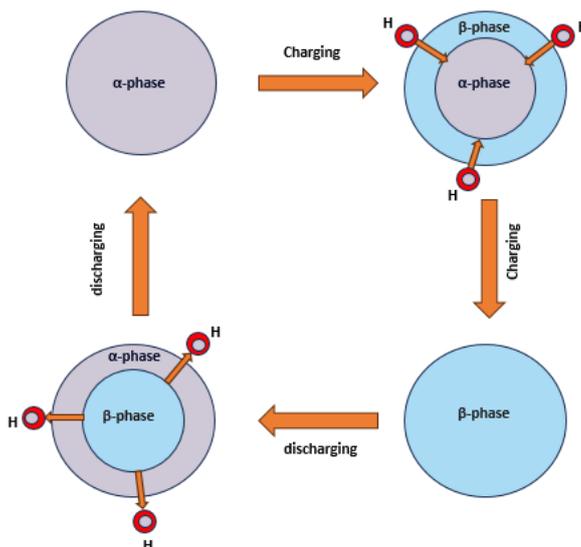


Figura 4. Transición de fases en hidruros metálicos (David, 2005).

Durante el proceso de carga, el hidrógeno se difunde desde la superficie del metal hacia la fase β . En la descarga, ocurre el proceso inverso, recombinándose como hidrógeno molecular en la superficie. Por otro lado, dentro de este grupo de materiales destinados al almacenamiento de hidrógeno, se incluyen dos subgrupos, las aleaciones de metales ligeros, y los alanatos e hidruros complejos. Las aleaciones de metales ligeros poseen un gran potencial para almacenamiento de hidrógeno de altas densidades, algún ejemplo de estos materiales son el LaNi_5 , Mg_2Ni o FeTi . En cambio, los alanatos contienen sodio y aluminio, que mejoran su capacidad de almacenamiento de hidrógeno debido a la desorción reversible de este facilitada por catalizadores y a su estabilidad térmica moderada, que permite liberar hidrógeno a temperaturas relativamente bajas en comparación con otros hidruros metálicos.

La capacidad de almacenamiento de hidrógeno con estos materiales puede llegar a ser por tanto de hasta 7,6 % en masa, contando con unas condiciones óptimas entre 50 y 100 °C, y una presión de 1 bar para la aleación metálica Mg_2Ni . Cabe destacar que aleaciones con metales pesados disminuyen la capacidad de almacenamiento del hidrógeno.

1.3.2. Comparativa de materiales, ventajas y desventajas

Para determinar el tipo de material adecuado para cada aplicación en el proceso de adsorción de hidrógeno, es necesario conocer y comparar las ventajas y desventajas de cada uno de ellos. Se detallan a continuación los principales materiales utilizados para el almacenamiento de hidrógeno, incluyendo hidruros metálicos, zeolitas, materiales basados en carbono (fulerenos, nanotubos de carbono y carbono activo) especificando sus ventajas y desventajas. Además, esta comparativa permite analizar otras de sus características como el coste, facilidad y disponibilidad y su uso actual (Tabla 6).

Como puede observarse en esta comparativa, todos los materiales estudiados presentan ventajas y desventajas notables en el almacenamiento de hidrógeno. En

primer lugar, las zeolitas y el carbón activo cuentan con el coste más bajo y con una alta disponibilidad, sin embargo, su capacidad de almacenamiento es considerablemente inferior, lo que limita su viabilidad para aplicaciones que requieran grandes volúmenes de hidrógeno. En cuanto a los fulerenos y los nanotubos de carbono, cuentan con un gran potencial debido a su alta capacidad de almacenamiento, aunque su elevado coste y la dificultad en la producción a gran escala restringen su uso. Finalmente, los compuestos intermetálicos también presentan una alta capacidad de adsorción de hidrógeno, teniendo como inconveniente que los metales pesados reducen este valor. Por tanto, estos materiales cuentan con un coste y una disponibilidad moderada, su alta capacidad y eficiencia los convierte en la opción más prometedora para el almacenamiento de hidrógeno. Sin embargo, al igual que se realiza un estudio comparativo de ventajas y desventajas en cuanto a costes y disponibilidad de los materiales, es importante conocer las condiciones de operación de los materiales para determinar el tipo de material indicado para cada aplicación.

Tabla 6. Comparativa de los materiales destinados al almacenamiento de hidrógeno (Prachi y cols., 2016).

Material	Ventajas	Desventajas	Coste	Facilidad y Disponibilidad	Uso Actual
Fulerenos	Alta capacidad de almacenamiento. Potencial en aplicaciones avanzadas.	Extremadamente costosos. Dificultad en fabricación.	Muy elevado	Muy baja. Producción limitada, alta dependencia a laboratorios de síntesis.	Uso experimental
Nanotubos de carbono	Alta capacidad de almacenamiento. Posibilidad de diseño de nanotubos a medida.	Coste elevado. Dificultad de escalado industrial.	Elevado	Baja. Producción limitada.	Uso experimental
Carbon activo	Alta superficie específica.	Menor capacidad de almacenamiento de hidrógeno en comparación.	Bajo	Alta. Común en industria química.	Uso en investigación
Zeolitas	Alta superficie específica. Absorción física reversible a bajas temperaturas.	Menor capacidad de almacenamiento de hidrógeno en comparación. Afectadas por impurezas.	Bajo	Alta. Abundantes y fácilmente sintetizables.	Uso experimental en sistemas de separación de gases
Compuestos intermetálicos	Alta capacidad de almacenamiento. Seguros y estables.	Metales pesados reducen la eficiencia de adsorción.	Moderado-Alto	Moderada. Algunos necesitan un procesamiento previo como molienda o aleación.	Uso frecuente en investigación y experimentación

1.3.3. Condiciones de operación de los materiales

Las condiciones de operación como la temperatura y presión de adsorción, resultan parámetros claves para la elección de un material en un determinado proceso. La Tabla 7 muestra los rangos óptimos para cada material, desde materiales basados en carbono hasta zeolitas y compuestos metálicos. Se muestra también el porcentaje en masa de hidrógeno capaz de retener por cada tipo de material. Estos parámetros determinan la capacidad de almacenamiento, la velocidad de adsorción y desorción, y la estabilidad del sistema. Además, el análisis de las condiciones de operación resulta clave con el objetivo de seleccionar los compuestos más prometedores para ser empleados como aditivos en membranas poliméricas. Esto se debe a la moderada resistencia térmica de ciertos polímeros lo que imposibilita emplear las condiciones de operación en el proceso de almacenamiento de hidrógeno.

Tabla 7. Condiciones de operación temperatura y presión de los materiales (David, 2005), (Prachi, 2016).

Material	% Masa de H ₂	Condiciones Adsorción		Condiciones Desorción
		Temperatura	Presión	
Fulerenos	6	180 °C	25 bar	< 400 °C
Nanotubos de Carbono	7	327 °C	40-60 bar	< 300 °C
Carbón Activo	5,2	-150 °C	60 bar	< 150 °C
Zeolitas	2	-150 °C	50 bar	< 100°C
Compuestos intermetálicos	1,4 - 3,59	30 - 280 °C	1 bar	< 300 °C
Alanatos y otros hidruros	2,5	140 °C	-	300 – 600 °C
Óxidos metálicos	3	200 °C	50 bar	600 °C

Como puede observarse en la tabla, todos los materiales presentan potencial en la adsorción de hidrógeno, ya que todos ellos son capaces de adsorber en un rango de 2 a 7% en masa de este compuesto para diferentes condiciones de temperatura y presión. En cuanto a la desorción, se observa que las temperaturas son generalmente altas para todos los materiales. Sin embargo, es importante destacar que la desorción puede también inducirse aplicando vacío, lo cual permite una mayor flexibilidad en el proceso.

En cuanto a la comparación de materiales, los compuestos intermetálicos destacan por ofrecer una combinación de capacidad de almacenamiento y condiciones de operación

relativamente moderadas. Por tanto, los compuestos intermetálicos permiten la adsorción y desorción de hidrógeno a temperaturas moderadas y presión atmosférica a diferencia de otros materiales que requieren temperaturas extremadamente bajas o altas presiones. Concretamente, se estudian en la Tabla 8 las condiciones de operación de diferentes compuestos intermetálicos concretos.

Tabla 8. Comparativa de las condiciones de operaciones de compuestos intermetálicos para la adsorción de hidrógeno (Schlapbach y Zuttel, 2001).

Tipo	Metal	Hidruro	% Masa de H ₂	Temperatura adsorción	Presión Adsorción
Elemental	Pd	PdH _{0,6}	0,56	298 K	0,020 bar
AB	FeTi	FeTiH ₂	1,89	303 K	5 bar
AB ₂	ZrV ₂	ZrV ₂ H _{5,5}	3,01	323 K	10 ⁻⁸ bar
AB ₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆	1,37	298 K	2 bar
A ₂ B	Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	3,59	373-555 K	1 bar

Se observa concretamente que el material LaNi₅ es capaz de adsorber un 1,37 % en masa de hidrógeno a temperatura ambiente y a una presión aproximadamente atmosférica. De igual forma el compuesto Mg₂Ni puede llegar a adsorber un 3,59 % en masa de hidrógeno a esta misma presión, aunque en un rango de temperatura de entre 373 y 555 K. El resto de compuestos intermetálicos necesitan de presiones muy bajas o más altas para poder alcanzar estos niveles de adsorción. Por tanto, los dos compuestos intermetálicos a destacar son el LaNi₅ y el Mg₂Ni debido a que son capaces de adsorber una cantidad significativa de hidrógeno reversiblemente en condiciones de presión atmosférica y condiciones de temperatura en su rango de estabilidad térmica y química.

1.3.4. Mecanismos de adsorción de hidrógeno

1.3.4.1. Interacción hidrógeno-material

Se conoce como adsorción al fenómeno de interfase entre un sólido (adsorbente), y un componente de una fase fluida (adsorbato), mediante el cual las fuerzas insaturadas de la superficie del sólido se compensan parcialmente gracias a la interacción con las moléculas del componente retenido. Dependiendo de la fortaleza o energía de dicha interacción, se puede distinguir entre adsorción física, cuando dicha energía se sitúa entre 5 – 50 kJ/mol, y química, cuando la energía involucrada es de entre 30 – 150 kJ/mol (Villajos, 2017).

El hidrógeno puede adsorberse en sólidos de forma física o de forma química. Por tanto, los dos mecanismos de almacenamiento de hidrógeno en estado sólido se denominan

fisisorción y quimisorción respectivamente. En la fisisorción, la molécula de hidrógeno se adhiere a la superficie del sólido, mientras que en la quimisorción, el hidrógeno reacciona químicamente con el sólido formando un hidruro (Prachi, 2016). La diferencia principal entre ambos mecanismos reside en que mientras la adsorción física no modifica la naturaleza de las sustancias implicadas, la adsorción química general enlaces químicos entre adsorbente y adsorbato, que por tanto deben romperse para que el proceso sea reversible.

- Fisisorción

La fisisorción es un proceso en el cual las moléculas de hidrógeno se adhieren a la superficie de un material a través de interacciones débiles, como las fuerzas de Van der Waals. Este tipo de adsorción no implica la disociación de las moléculas de hidrógeno y se caracteriza por tener una entalpía de adsorción baja, generalmente entre 4 y 10 kJ/mol. Por tanto, la adsorción física es un proceso exotérmico, de modo que está negativamente afectado por el aumento de la temperatura (Villajos, 2017).

Algunos de los materiales que adsorben hidrógeno de manera física son las estructuras de carbono como los nanotubos de carbono, y por otra parte algunas estructuras porosas como las zeolitas o los marcos orgánicos metálicos (MOFs), ya que todos estos materiales cuentan con una alta área superficial (Reguera, 2009).

- Quimisorción

La quimisorción, por otro lado, implica la reacción química entre el hidrógeno y el material sólido, donde el hidrógeno se disocia en átomos y forma enlaces químicos con el material. Este proceso es más fuerte que la fisisorción y permite el almacenamiento de hidrógeno a temperaturas y presiones moderadas. La mayoría de los metales y aleaciones reaccionan de forma reversible con el hidrógeno para formar hidruros. El hidrógeno forma hidruros metálicos con algunos metales y aleaciones, lo que conduce al almacenamiento en estado sólido a temperatura y presión moderadas (Prachi, 2016). La reacción de formación de hidruros a partir de un metal e hidrógeno se muestra en la Ecuación 8, donde 'M' representa el metal.



Además, la quimisorción es típicamente un proceso exotérmico, ya que implica la formación de enlaces químicos entre el adsorbato y el adsorbente, lo cual libera una cantidad significativa de energía en forma de calor ($\Delta H < 0$). Esto se debe a que la formación de enlaces entre el hidrógeno y el metal es más favorable energéticamente que los enlaces en el hidrógeno molecular (Orcajo, 2012). Por tanto, temperaturas más altas aumentan la energía cinética, facilitando la ruptura de enlaces y la absorción de hidrógeno. Por otro lado, aumentar la presión de hidrógeno incrementa la cantidad de gas disponible, favoreciendo la quimisorción al permitir que más hidrógeno interactúe con el metal (Prachi, 2016).

1.4. SELECCIÓN DE MATERIALES APROPIADOS COMO ADITIVOS EN MEMBRANAS DE MATRIZ MIXTA

1.4.1. LaNi₅

El LaNi₅, compuesto por lantano y níquel en una proporción de una molécula de lantano por cinco de níquel, es una aleación ampliamente utilizada en dispositivos de almacenamiento de hidrógeno basados en hidruros metálicos (Muthukumar y cols., 2009). En este sentido, los compuestos intermetálicos derivados de LaNi₅, cuya fórmula general es AB₅, han sido objeto de investigaciones como posibles materiales para el almacenamiento de hidrógeno. Además de esto, también es utilizado en aplicaciones en diversas áreas de la ingeniería, como bombas de calor y compresores (Dhaou y cols., 2007). En cuanto al almacenamiento de hidrógeno, este puede almacenarse en los sitios intersticiales de las redes de estos compuestos intermetálicos, posicionando al LaNi₅ y sus aleaciones relacionadas como materiales prácticos para el almacenamiento debido a sus altas densidades volumétricas de hidrógeno. Por esta razón, se convierten en un método de almacenamiento compacto y permite reacciones estables y reversibles de adsorción y desorción de hidrógeno a temperatura ambiente y por debajo de 1,0 MPa (Zurek y Zajac, 2022). No obstante, es necesario mejorar la densidad gravimétrica de hidrógeno, ya que en el caso del LaNi₅, solo el 1,38 % de su masa corresponde a hidrógeno (Sato y cols., 2023). Por otro lado, los metales y compuestos intermetálicos que forman hidruros suelen requerir de un tratamiento previo conocido como activación, que puede incluir desde someterse a una atmósfera de H₂ para eliminar contaminaciones de oxígeno en la superficie, hasta técnicas más complejas que implican ciclos en H₂ a altas temperaturas. En el caso del LaNi₅, se activa fácilmente debido a la baja resistencia de su superficie a la adsorción de hidrógeno, posicionando este material como una alternativa prometedora (Konik y cols., 2022). Concretamente este compuesto intermetálico ha sido concepto de estudio en membranas poliméricas. Se han utilizado membranas compuestas de poliéterimida (PEI) y LaNi₅ para almacenamiento de hidrógeno, las cuales se prepararon mediante solvent casting asistida por baño ultrasónico. Los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción de H₂ a 43 °C y 20 bar mostraron que las membranas almacenaron aproximadamente un 0,6 % en peso de hidrógeno (Rodrigues de Almeida y cols., 2021).

1.4.2. Mg₂Ni

La aleación Mg₂Ni, compuesta por moléculas de magnesio y níquel en una proporción de dos átomos de magnesio por uno de níquel, se utiliza en sistemas de almacenamiento de hidrógeno. El magnesio puro tiene una capacidad de almacenamiento de hidrógeno de 7,6 % en masa como MgH₂, la más alta después de LiH, pero sufre de oxidación y baja actividad catalítica, lo que limita las tasas de hidrogenación y deshidrogenación (Botta y cols., 2022). Además, su temperatura de disociación de hidruro es de 290 °C, lo que presenta una desventaja para algunas aplicaciones prácticas. La aleación Mg₂Ni, además es más estable en aire, reduciendo esta temperatura a 250 °C y mejorando las tasas de reacción debido al níquel, aunque su capacidad máxima teórica de hidrógeno es menor (3,6 % en masa). Para superar estas limitaciones, algunos estudios han

experimentado reducir la concentración de níquel para aumentar la capacidad de hidrógeno mientras se mantienen tasas y temperaturas favorables de reacción (Yu y cols., 2022). Aleaciones de magnesio y níquel con bajas concentraciones de níquel, preparadas mediante aleado mecánico, muestran altas capacidades y tasas de reacción de hidrógeno. Otro enfoque es la sustitución de níquel por otros metales de transición en la aleación Mg_2Ni , lo que podría aumentar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno y reducir aún más la temperatura de disociación del hidruro. De igual forma, el Mg_2Ni sigue siendo una opción muy efectiva para el almacenamiento de hidrógeno debido a su equilibrio entre estabilidad, velocidad de reacción mejorada por el níquel y su capacidad de operar a temperaturas más bajas que el magnesio puro (Botta y cols., 2022). Concretamente para el Mg_2Ni no se encuentran en la literatura estudios sobre los resultados en fillers de membranas poliméricas, pero si cabe destacar los estudios de adsorción de hidrógeno con este compuesto. Como ejemplo, un estudio ha utilizado Mg_2Ni formado in situ en la superficie de Mg para mejorar la adsorción de hidrógeno, logrando que absorba un 6,2 % en peso de H_2 en 40 minutos a 320 °C, superando significativamente los resultados obtenidos con Mg puro (Liu y cols., 2022).

1.5. OTRAS FUNCIONES DE MATERIALES DE ALMACENAMIENTO EN SEPARACIÓN DE HIDRÓGENO

1.5.1. Aplicación de compuestos intermetálicos en procesos PSA (pressure swing adsorption)

La adsorción por oscilación de presión (PSA), como se ha mencionado previamente es un método comúnmente utilizado para la separación de gases, basado en la capacidad de ciertos materiales para adsorber preferentemente uno o más componentes de una mezcla gaseosa a altas presiones, y liberarlos a presiones más bajas. Este proceso es ampliamente utilizado en la industria para la purificación de algunos gases, como el caso del hidrógeno (Luberti y Ahn, 2022). Para esta técnica de purificación de hidrógeno, se han llevado a cabo ciertos estudios (Yang y cols., 2024) sobre la introducción de ciertos compuestos intermetálicos en los procesos, mejorando sus resultados de separación. En este contexto los compuestos intermetálicos, como $LaNi_5$ y $LaNi_{4,3}Al_{0,7}$, han sido elegidos debido a sus propiedades de almacenamiento reversible de hidrógeno a través de la formación de hidruros metálicos. Concretamente el $LaNi_5$, que presenta propiedades únicas de adsorción de hidrógeno a temperaturas y presiones moderadas, muestra una alta capacidad de adsorción de 6,8 mol/kg a 25 °C y 600 kPa, logrando mediante su integración en un proceso experimental de PSA, enriquecer el contenido de hidrógeno de una mezcla inicial del 56 % hasta un 96,57 %, alcanzando una pureza superior al 99 % tanto para el hidrógeno como para el metano (CH_4) recuperado, con tasas de recuperación superiores al 90 %.

Por otro lado, se han realizado estudios sobre el uso de la aleación modificada, $LaNi_{4,3}Al_{0,7}$, en un proceso de adsorción por oscilación de presión al vacío a temperatura elevada (ET-VPSA). Este tipo de proceso es una variante del proceso de adsorción por oscilación de presión, pero incluyendo dos características adicionales, vacío y

temperaturas muy elevadas (Hao y cols., 2021). La modificación de esta aleación con aluminio mejora la tolerancia al monóxido de carbono (CO), al igual que la aplicación de ET-VPSA, que permite operar a temperaturas más altas, aumentando así la resistencia al CO y mejorando la cinética de adsorción. Los resultados muestran que con este método se puede lograr una recuperación de hidrógeno del 95 %, mejorando la eficiencia energética del proceso, que es superior al 85 % típico de los procesos PSA convencionales (Hao y cols., 2021).

Por tanto, ambos estudios muestran que los compuestos intermetálicos son altamente efectivos para la separación de hidrógeno en procesos PSA. La integración de estos materiales no solo mejora la pureza del hidrógeno obtenido, sino que también optimiza la eficiencia energética del proceso.

2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

La realización de este Trabajo Fin de Máster se presenta como continuación del Trabajo Fin de Grado realizado anteriormente con título ‘High selective facilitated transport membranes for hydrogen purification’, enmarcándose en la línea de investigación centrada en el desarrollo de membranas para la purificación de hidrógeno. En este Trabajo Fin de Grado se caracterizaron la selectividad y la permeabilidad del hidrógeno puro y de la mezcla binaria H_2/CO_2 , utilizando membranas poliméricas, mejoradas gracias a la integración en ellas de un compuesto intermetálico como aditivo, el $LaNi_5$.

Durante la investigación del actual trabajo, se ha seguido la línea de actividades desarrolladas en el grupo de Procesos Avanzados de Separación de la Universidad de Cantabria. En concreto, una de sus líneas de investigación se centra en la recuperación de hidrógeno a partir de corrientes industriales, mediante tecnología de membranas. Este grupo ha investigado la purificación de hidrógeno usando membranas poliméricas comerciales en una Tesis Doctoral (Yáñez, 2019), donde se determinó la selectividad y permeabilidad de las membranas, además de verificar los efectos de la temperatura y la presión de alimentación. Por otro lado, el desempeño de las membranas poliméricas Matrimid® ha sido estudiado experimentalmente en un Proyecto Fin de Carrera (Ruiz, 2020), estudiando la permeabilidad de componentes puros, mezclas binarias y, por último, de corrientes de purga industriales. Posteriormente, se ha realizado un Proyecto Fin de Máster (Moral, 2021), en el que se mejoraron las prestaciones de las membranas poliméricas de Matrimid®, previamente estudiadas, se mejoraron incorporando cargas como ZIF-8 y ZIF-90 en la matriz polimérica, mejorando entonces la selectividad del hidrógeno. Esta investigación ha dado lugar a la publicación de varios artículos como ‘Hydrogen Recovery from Coke Oven Gas. Comparative Analysis of Technical Alternatives’ (Moral y cols., 2022), ‘Hydrogen Recovery from Industrial Waste Streams using Matrimid®/ZIF mixed Matrix Membranes’ (Moral y cols., 2023). Además, actualmente la investigación se centra en el estudio de compuestos intermetálicos, dando lugar a un artículo como el $LaNi_5$.

Por tanto, el objetivo principal de este Trabajo Fin de Máster es el estudio comparativo del rendimiento de membranas poliméricas de Matrimid®, mediante la incorporación de dos compuestos intermetálicos diferentes, $LaNi_5$, y el Mg_2Ni en la matriz polimérica. Para ello, se plantearon los siguientes objetivos:

- Determinar la adsorción de hidrógeno en equilibrio en Mg_2Ni bajo diferentes temperaturas y presiones.
- Estudio del proceso de activación de Mg_2Ni .
- Realización de la comparativa de este equilibrio con el estudiado anteriormente para el $LaNi_5$.
- Síntesis de membranas de matriz mixta selectivas al hidrógeno.
- Caracterización de membranas de matriz mixta.
- Experimentos de permeación de gases puros (H_2 , N_2 , CO_2 , CO , CH_4) y mezclas binarias.
- Estudio de la influencia de variables de operación, como temperatura y presión.

3. METODOLOGÍA

Con el objetivo de estudiar la purificación de hidrógeno, se han sintetizado membranas de matriz mixta polímero-aditivo para dos aditivos diferentes, LaNi_5 y Mg_2Ni . Una vez estudiada la adsorción posterior a la activación de estos aditivos, se sintetizaron las membranas y se realizaron experimentos de permeación para caracterizar su capacidad de separación.

3.1. Materiales

El polímero Matrimid® 5218 (5(6)-amino-1-(4'aminofenil)-1,3-trimetilindano), suministrado por Huntsman Advanced Materials, se utilizó para fabricar las membranas de matriz mixta. La estructura de esta poliimida se muestra en la Figura 5.

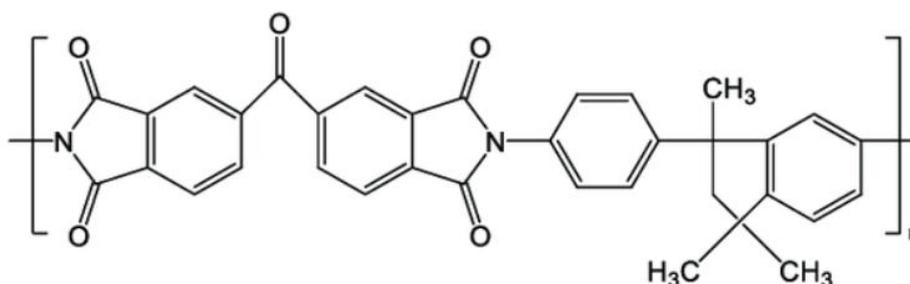


Figura 5. Estructura química de Matrimid® 5218 (Fernández-Castro y cols., 2021).

Por otro lado, los compuestos intermetálicos LaNi_5 y Mg_2Ni para el almacenamiento de hidrógeno fueron adquiridos de Merck y Nanochemazone respectivamente. Como disolvente para la síntesis de membranas se utilizó Diclorometano (CH_2Cl_2). Este compuesto se trata de un líquido o incoloro, volátil, ligeramente soluble en agua y con un olor característico, que en contacto con superficies calientes o con llamas, se descompone formando humos tóxicos y corrosivos (Fernández-Castro y cols., 2021). Los gases (H_2 , N_2 , CO_2 , CO , CH_4) utilizados en los experimentos han sido suministrados por Air Liquide y tienen una pureza superior al 99,9%. También se utilizaron los siguientes equipos e instrumentos:

- Balanza de precisión
- Viales
- Placa calefactora y agitadora
- Imán
- Pipeta Pasteur
- Baño de ultrasonidos
- Placas Petri
- Micrómetro digital 'Mitutoyo Digmatic Series 369' (precisión $\pm 0,001$ mm)

3.2. Equilibrio de adsorción de H₂ en los compuestos intermetálicos

Los experimentos de activación de LaNi₅ y Mg₂Ni y el estudio de su equilibrio de adsorción fueron realizados utilizando un reactor Autoclave Engineers, con una capacidad de 50 ml, en el que se introdujeron una cantidad de 1,5 gramos de compuesto intermetálico. El reactor autoclave se encuentra conectado a una corriente de hidrógeno, así como a una bomba de vacío, siendo controlada la presión por un transductor de presión y válvulas de aguja. De igual forma, se realiza un control de temperatura que permite realizar experimentos de forma isoterma.

En primer lugar, la activación del compuesto intermetálico, se trata de una etapa fundamental del proceso, ya que los sitios activos de este tipo de materiales pierden su actividad al entrar en contacto con el oxígeno del aire. Por ello, una vez el compuesto intermetálico se encuentra dentro del autoclave, se aplica vacío con el fin de asegurar que no queda aire en el interior del autoclave. Una vez evacuado este aire, comienza el proceso de activación, almacenando la muestra a una temperatura de 398 K, y a unos 14 bares de presión de hidrógeno durante un periodo de 4 días. Posteriormente la muestra se enfría a temperatura ambiente y comienzan los ciclos de adsorción y desorción de hidrógeno, hasta que la capacidad de almacenamiento de hidrógeno se mantiene constante tras la realización de varios ciclos. Para los ciclos de adsorción, el reactor se alimentó con hidrógeno y se dejó estabilizar el sistema hasta que la variación en la lectura del transductor de presión fuera inferior al 1%, obteniendo con ese valor de presión, la cantidad de hidrógeno adsorbida con la ecuación de los gases ideales. Se calcula además la capacidad de adsorción “q”, como el número de moles de hidrógeno adsorbidos entre los gramos de compuesto intermetálico.

Una vez que ambos compuestos intermetálicos han sido activados y que se han obtenido las isotermas de adsorción a las temperaturas de (20, 30 y 50) °C, para diferentes valores de presión, se realiza el proceso de desorción entre cada una de las temperaturas aplicando vacío. La Figura 6 muestra un esquema de la instalación experimental.

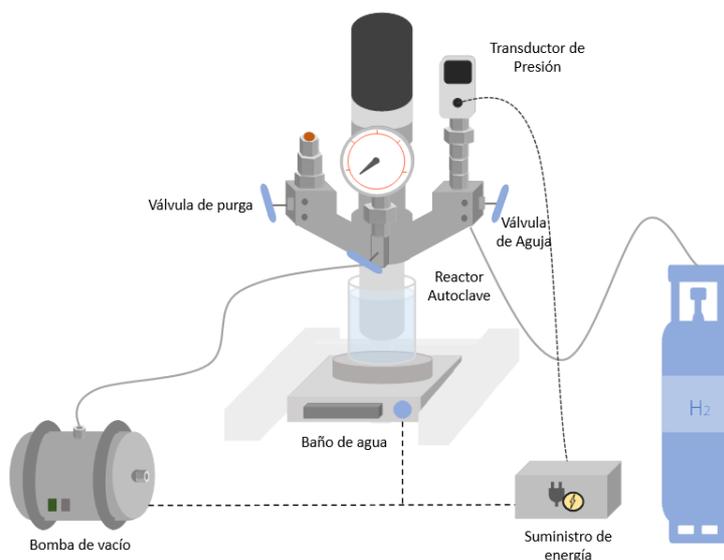


Figura 6. Instalación experimental para los experimentos de adsorción de hidrógeno.

Para llevar a cabo el estudio comparativo de la adsorción de hidrógeno en aleaciones metálicas, se utiliza el modelo la isoterma de Adsorción Termodinámica Estadística Generalizada (GSTA por sus siglas en inglés). Este modelo se trata de una extensión de una ecuación modificada de Langmuir que tiene en cuenta la adsorción en la red de análisis estadístico (m). La ecuación principal del modelo se muestra en la Ecuación 9.

$$q = \frac{q_{max}}{m} \frac{\sum_{n=1}^m n \cdot K_n \cdot P_{eq}^n}{1 + \sum_{n=1}^m n \cdot K_n \cdot P_{eq}^n} \quad (9)$$

Donde q_{max} es la capacidad de adsorción máxima del compuesto intermetálico, K_n es la constante de equilibrio relativa a la adsorción de n moléculas y P_{eq} es la presión de equilibrio del hidrógeno. De esta forma se incorpora a la ecuación un exponente, que permite la descripción de sistemas de adsorción más complejos. En primer lugar, para la adsorción de hidrógeno en el compuesto intermetálico $LaNi_5$, la formación del hidruro se describe mediante la Ecuación 10.



Por otro lado, para el compuesto intermetálico Mg_2Ni , la formación del hidruro se describe mediante la Ecuación 11.



Finalmente, la constante de equilibrio puede calcularse mediante la ecuación de Van 't Hoff, como se muestra en la Ecuación 12.

$$\ln K_n = -\frac{\Delta H_n}{RT} + \frac{\Delta S_n}{R} \quad (12)$$

Donde ΔH_n y ΔS_n son la entalpía y la entropía de absorción de n moléculas en una red de sitios activos intermetálicos.

3.3. Síntesis de membranas de matriz mixta

Las membranas de Matrimid®/ $LaNi_5$ y Matrimid®/ Mg_2Ni con un contenido de compuesto intermetálico de un 10%, fundamentado en previos estudios, fueron sintetizadas siguiendo el método de solvent casting. Este método consiste en disolver un polímero en un disolvente adecuado, vertiendo la solución en una superficie plana y dejando evaporar el disolvente, obteniendo una membrana sólida. En primer lugar, la disolución se preparó pesando en un vial y disolviendo posteriormente 0,5 gramos de Matrimid® en 5 mL de disolvente, siendo este diclorometano (DCM). La disolución se dejó en una placa agitadora durante aproximadamente 1 hora. Mientras tanto, y después de su previa activación, se pesa el compuesto intermetálico, (conservado en una atmósfera de

hidrógeno), del cual se toman 0,05 gramos y se introducen en un baño de ultrasonidos durante 2 horas junto a diclorometano. Como paso posterior se añade una pequeña cantidad de la solución de polímero al compuesto intermetálico, para recubrir las partículas y facilitar el acomodamiento de este en la matriz polimérica. Esta disolución se introdujo de nuevo en un baño de ultrasonidos donde se le aplica un baño de ultrasonidos durante 30 minutos, añadiendo con posterioridad la solución polimérica restante. Finalmente, se vierte la disolución Matrimid®/LaNi₅ o Matrimid®/Mg₂Ni del vial a una placa Petri y se dejó secar a temperatura ambiente en una superficie plana durante toda la noche. El espesor de las membranas fue de $70 \pm 4 \mu\text{m}$ para LaNi₅ y $80 \pm 2 \mu\text{m}$ para el Mg₂Ni. El espesor se midió utilizando un micrómetro digital Mitu toyo Digimatic Serie 369 (precisión 0,001 mm), el cual está equipado con dos placas de 2 mm de diámetro especialmente diseñadas para medir películas delgadas. Es importante destacar que el valor resultante del espesor representa el promedio de cinco mediciones en la membrana, siendo una de ellas en el centro y cuatro en los bordes. La Figura 7 muestra un esquema del proceso de síntesis de membranas de matriz mixta Matrimid®/LaNi₅ y Matrimid®/Mg₂Ni.

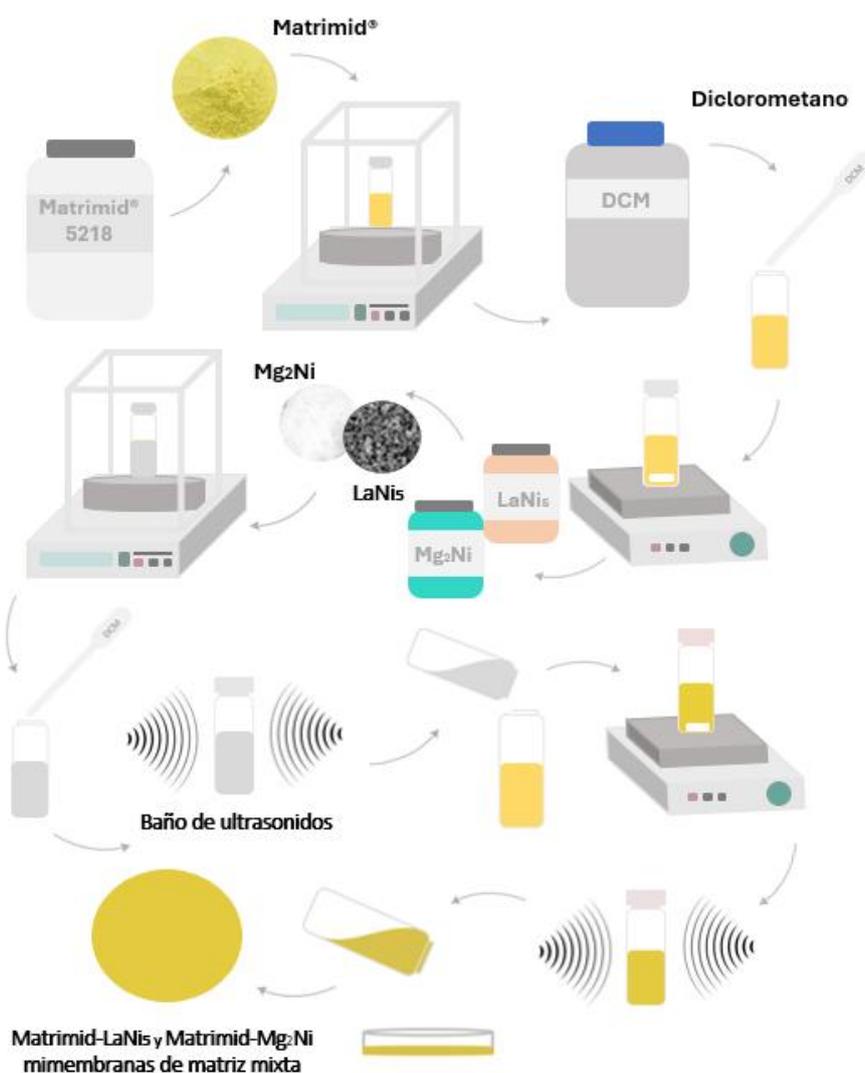


Figura 7. Síntesis de membranas de matriz mixta .

Además, se muestra en la Figura 8, una comparativa de la apariencia de los tipos de membranas estudiadas, membrana de Matrimid®, y membrana de Matrimid®/LaNi₅ así como la membrana de matriz mixta sintetizada Matrimid®/Mg₂Ni.



Figura 8. Membranas de Matrimid® (izquierda), Matrimid®/LaNi₅ (medio) y Matrimid®/Mg₂Ni (derecha).

3.4. Experimentos de permeación de gases

El rendimiento de la separación de las membranas de Matrimid®/LaNi₅ se estudió mediante experimentos de permeación de gases, llevados a cabo en estado estacionario y en la instalación experimental que se muestra en la Figura 9.

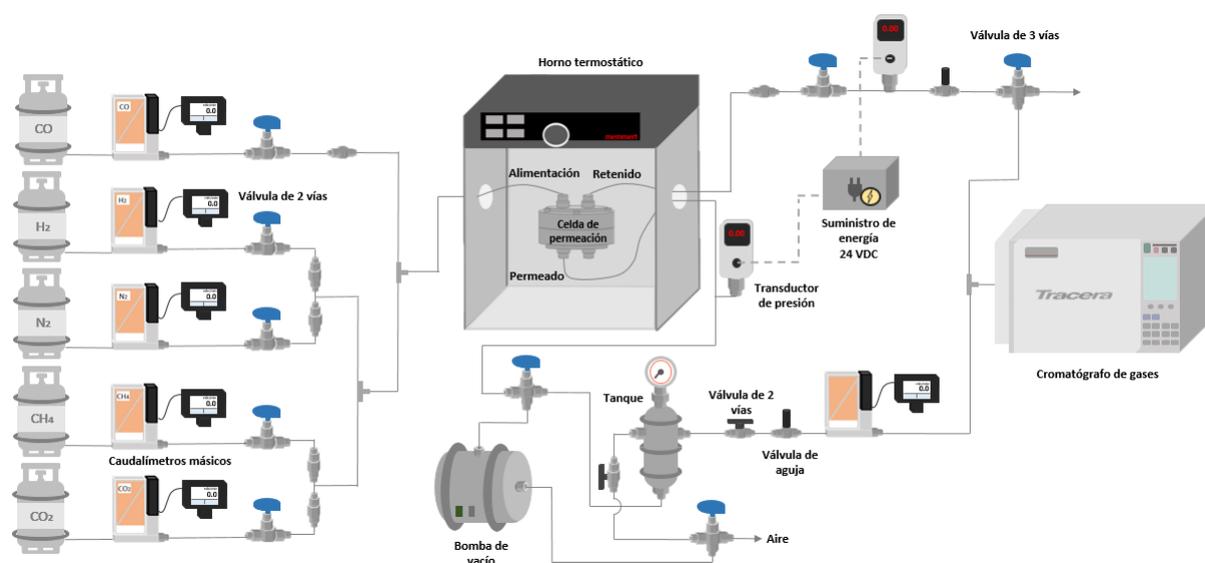


Figura 9. Instalación experimental permeación de gases.

En primer lugar, las membranas fueron introducidas en una celda, que consiste en dos cámaras cilíndricas de acero inoxidable presionadas una frente a otra. Esta celda tiene un área de 55,4 cm². Además, las cámaras cuentan con un plato metálico poroso sobre el cual se posiciona la membrana y una junta para sellar el módulo. Esta celda posee dos conexiones superiores y dos conexiones inferiores para las corrientes de gases. En la cámara superior se introduce una corriente de alimentación y sale la corriente rechazada por la membrana (retenido). Por otro lado, en la cámara inferior se introduce la corriente del gas de arrastre por una de las conexiones y por la otra conexión se obtiene el permeado. Un diagrama de la celda de permeación se muestra en la Figura 10.

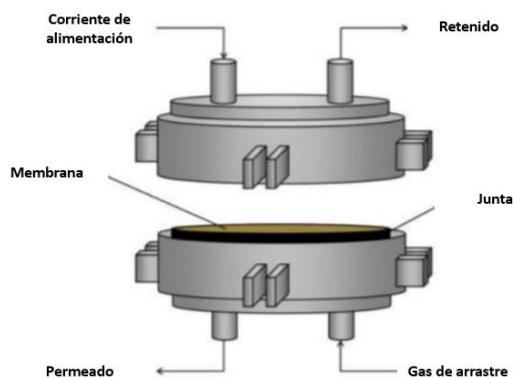


Figura 10. Celda de permeación de gases.

Una vez cerrado el módulo herméticamente, se establece el caudal de la corriente de alimentación. El flujo de alimentación se controló utilizando caudalímetros másicos digitales Bronkhorst de la serie F-201CV (0–0,1 LN/min) para todos los gases, excepto para el hidrógeno que fue F-201CV (0–0,2 LN/min). La corriente de permeado se encontraba conectada a una bomba de vacío, acumulándose el gas en un tanque cilíndrico de acero inoxidable, con una capacidad de 50 mL, equipado con un transductor de presión. Para controlar la presión de alimentación, se utilizan válvulas de aguja y transductores de presión, los cuales tienen un rango de medida de 0 a 10 bar, y se cuenta con un transductor en el permeado y otro en el retenido. Además, la celda de membrana se colocó en un horno termostático de la marca Memmert, para llevar a cabo el control de la temperatura. Por otro lado, en los experimentos llevados a cabo, los gases empleados se encuentran almacenados en sus respectivas botellas o provienen de las líneas de gases generales del departamento. Para medir la composición de estos gases a la salida de la celda de permeación, concretamente en el permeado, se utilizó un cromatógrafo de gases (Shimadzu Tracera GC - 2010) equipado con un detector de Descarga de Ionización de Barrera (BID) a nivel de ppb. El cromatógrafo de gases contiene dos columnas dependiendo del componente a analizar: 1) columna capilar de tamiz molecular (SH/Rt®/Molecular sieve 5A) para H₂, N₂, CH₄ y CO, y 2) columna capilar de sílice fundida (Carboxen® 1010 Plot) para CO₂. Los componentes son absorbidos y pasan a través de la columna, dándose a cada tipo de gas un tiempo específico para pasar. Este equipo permite determinar la concentración a la salida de la columna, resultando en un cromatograma, como el que se muestra en la Figura 11.

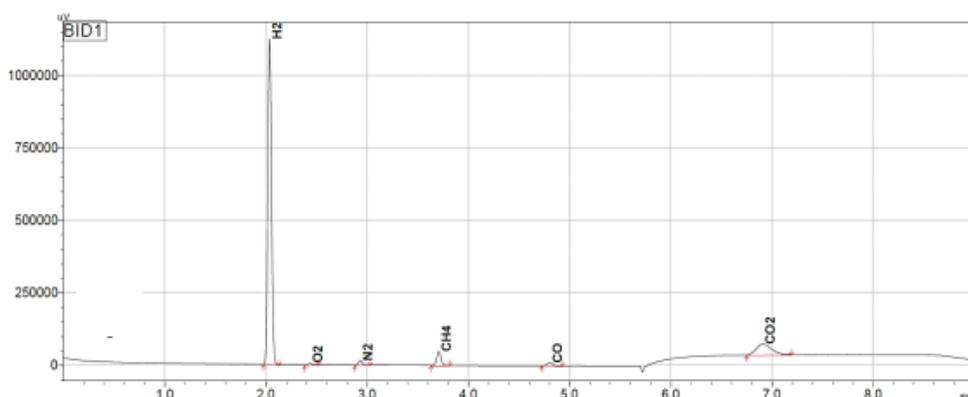


Figura 11. Cromatograma de una corriente rica en hidrógeno.

Como se observa en la Figura 11, es posible distinguir cada componente en función del tiempo que emplean en recorrer la columna, mientras que su composición se mide en función del área del pico. De esta forma, y gracias al sistema experimental descrito se han llevado a cabo los experimentos de permeación de gases.

3.5. Procedimiento experimental

De tal forma que se pueda conocer la capacidad de adsorción-desorción de los compuestos intermetálicos utilizados, LaNi_5 y Mg_2Ni , se realizó la activación de estos antes del proceso de síntesis de membranas. Los experimentos de adsorción se han realizado a tres temperaturas diferentes, 20°C , 30°C y 50°C , con el fin de poder estudiar la influencia de la variable temperatura en los ciclos de adsorción-desorción. Para ello y como mencionado anteriormente los dos compuestos intermetálicos fueron expuestos ante hidrógeno puro a diferentes presiones, desde 1 bar hasta 12 bares, alcanzando la presión de equilibrio e indicando la máxima adsorción posible de hidrógeno en el compuesto intermetálico.

Por otro lado, una vez hecho esto, se realiza la síntesis de ambos tipos de membranas descritas anteriormente. Cuando las membranas han sido sintetizadas, se estudia la membrana Matrimid®/ LaNi_5 iniciando los experimentos de permeación de gases de tal forma que puedan obtenerse resultados y ser comparados con la literatura, de tal forma que esto pueda asegurar la fiabilidad del sistema de permeación. Estos experimentos comenzaron con el análisis de gases puros debido a que estos conforman la composición de corrientes de gases residuales industriales de interés en la actualidad. Concretamente se estudiaron H_2 , N_2 , CO_2 , CO y CH_4 con un flujo de 100 mL/min de cada uno de ellos. De igual forma, se realizaron los experimentos de mezclas binarias de 50% en volumen de H_2 y el estudio de la mezcla multicomponente COG (Coke Oven Gas). El resumen de las condiciones operativas en los experimentos de permeación de gases se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9. Condiciones de operación de los experimentos de permeación de gases.

Parámetros	Valor
Flujo de alimentación (mL/min)	100
Composición de alimentación	Gases puros, Mezclas binarias H_2 y COG
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	20/30/50
Presión de alimentación (bar)	2-6,4
Presión de permeado (mbar)	1 (vacío)

4. RESULTADOS

4.1. Isotermas de Adsorción H_2 - $LaNi_5$ y H_2 - Mg_2Ni

La capacidad de los compuestos intermetálicos para adsorber hidrógeno se encuentra limitada por las condiciones de operación, siendo en este caso la temperatura y la presión. Por ello, los experimentos se han llevado a cabo a tres temperaturas diferentes 20, 30 y 50 °C, y diferentes presiones, en un rango entre 0 y 12 bar. Además, para garantizar la reproducibilidad de los resultados, las pruebas se repitieron tres ocasiones obteniendo un error de menos del 5%.

En primer lugar, para el caso del primer compuesto intermetálico, $LaNi_5$, se muestra en la Figura 12 la adsorción experimental de hidrógeno, representando la capacidad de adsorción del compuesto frente a la presión de equilibrio. De igual forma, se muestra en la Figura 13 la adsorción experimental de hidrógeno en el compuesto intermetálico Mg_2Ni , para las mismas condiciones de operación.

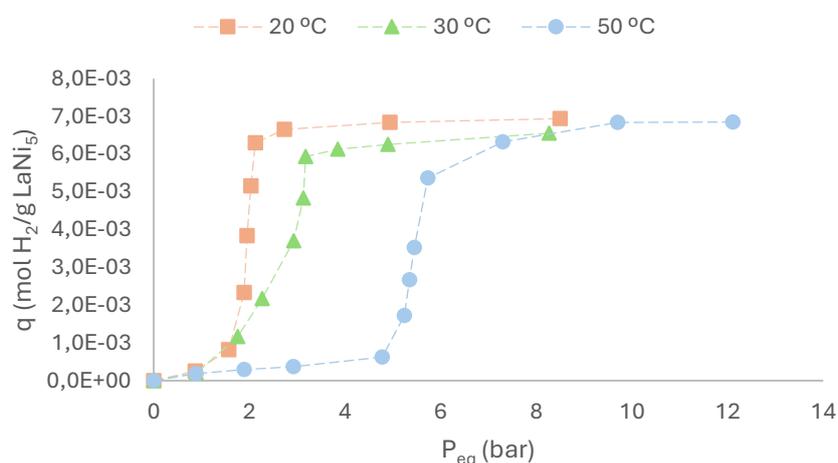


Figura 12. Ciclos de adsorción H_2 - $LaNi_5$ a diferentes temperaturas. (Para facilitar la visualización se ha añadido una línea discontinua).

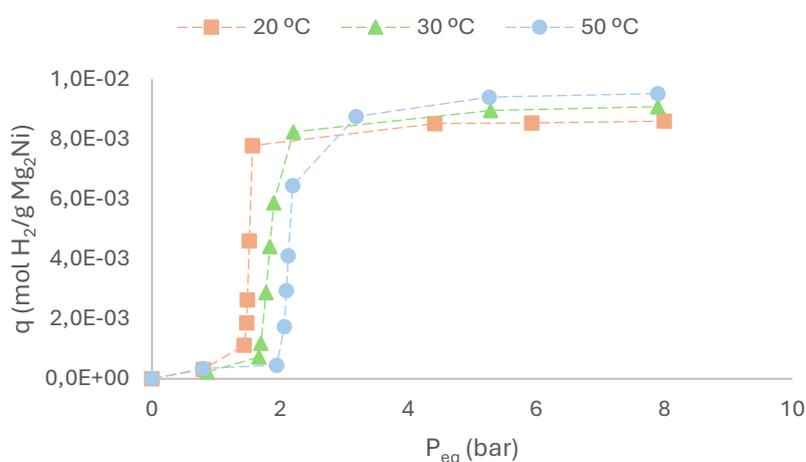


Figura 13. Ciclos de adsorción H_2 - Mg_2Ni a diferentes temperaturas. (Para facilitar la visualización se ha añadido una línea discontinua).

Como se muestra en ambas figuras, las curvas siguen la misma tendencia para las tres temperaturas evaluadas. En primer lugar, se observa una región de baja presión, donde la cantidad de hidrógeno adsorbido por el compuesto intermetálico es casi nula, conocida como región α . En esta zona, el hidrógeno es adsorbido en los sitios activos de la aleación intermetálica, disociándose en iones H^+ en donde tras su consecuente saturación tiene lugar la región de transición α - β a medida que se incrementa la presión. Esta transición provoca un aumento pronunciado en la adsorción de H_2 , como se observa en las figuras debido a la formación del hidruro correspondiente de acuerdo con las reacciones descritas en las ecuaciones 10 y 11. Finalmente, se alcanza una zona de alta presión donde la adsorción de hidrógeno se mantiene constante debido a la saturación del compuesto intermetálico (zona β).

En el caso del $LaNi_5$, su capacidad máxima de adsorción es de $6,8 \cdot 10^{-3}$ mol de H_2 por gramo de $LaNi_5$ (1,4 % en peso de H_2). El mismo comportamiento se observa para las tres temperaturas, donde para esta aleación concreta se alcanza la máxima capacidad de adsorción independientemente de la temperatura. Por otro lado, en cuanto a la presión, para alcanzar la capacidad máxima de adsorción de hidrógeno, es necesaria una mayor presión de equilibrio, a medida que se aumenta la temperatura. Como ejemplo, para una temperatura de 20 °C se requiere una presión de equilibrio de 2 bar, para una temperatura de 30 °C, una presión de 3 bar, y para la temperatura máxima estudiada, 50°C, una presión de equilibrio de 5 bar. Para estudiar la veracidad de los valores obtenidos para las condiciones de operación dadas, este valor de adsorción máxima se ha comparado con valores de la literatura, siendo este valor de $7,0 \cdot 10^{-3}$ mol de H_2 por gramo de $LaNi_5$ (Zurek et al., 2022), lo cual aseguró la fiabilidad en los resultados.

Por otro lado, para el caso del Mg_2Ni , se observa un comportamiento similar al $LaNi_5$ en cuanto a tres regiones definidas en las curvas de adsorción. En la zona β , se llega a alcanzar en este caso un valor aproximadamente constante de $9,0 \cdot 10^{-3}$ mol de H_2 por gramo de Mg_2Ni . A pesar de presentar una tendencia similar, existen ciertas diferencias en la adsorción del H_2 en ambos compuestos intermetálicos. En primer lugar, la capacidad de adsorción del Mg_2Ni se estabiliza en un valor mayor, indicando que puede almacenar una mayor cantidad de hidrógeno bajo las mismas condiciones de operación. Otra diferencia notable es la presión de equilibrio necesaria para alcanzar dicha capacidad máxima de adsorción. En el caso del Mg_2Ni la saturación se logra a presiones más bajas. Como ejemplo para una temperatura de 20 °C, este compuesto alcanza su capacidad máxima de adsorción a una presión de equilibrio de aproximadamente 1 bar, mientras que el $LaNi_5$, requiere de una presión de 2 bar para alcanzar la capacidad máxima de adsorción a la misma temperatura. Este comportamiento se repite también para las otras dos temperaturas estudiadas, por lo que el Mg_2Ni muestra una menor demanda de presión de equilibrio en comparación con $LaNi_5$. En cambio, cabe destacar que para este compuesto intermetálico, la capacidad máxima de adsorción no es exactamente la misma para las tres temperaturas evaluadas variando ligeramente, a diferencia de lo que sucede con $LaNi_5$, donde la adsorción máxima se mantiene en un valor constante independientemente de la temperatura. Esto indica que el Mg_2Ni presenta una sensibilidad mayor a la temperatura en cuanto a su capacidad de adsorción, sugiriendo que este compuesto podría ser más efectivo a temperaturas altas, donde aumenta la capacidad máxima de adsorción. Por último, se observa que la región α - β es más abrupta en Mg_2Ni , lo que sugiere una adsorción más rápida a medida que

aumenta la presión, mientras que, para el LaNi_5 , esta transición es algo más gradual. Esto indica que el compuesto intermetálico Mg_2Ni podría ser más eficiente en condiciones de presión más baja, mientras que para el LaNi_5 se requieren condiciones de presión más elevadas para alcanzar su máxima capacidad de adsorción como se ha analizado anteriormente.

De igual forma, para estudiar la veracidad de los valores obtenidos para el Mg_2Ni y las condiciones de operación dadas, los valores de adsorción máxima se ha comparado con valores de la literatura. Estos resultados se muestra en la Tabla 10.

Tabla 10. Comparación de la máxima capacidad de adsorción para cada temperatura para una presión de 8 bar (Shao y cols., 2004).

	20 °C	30 °C	50 °C
Resultado Experimental (mol H₂/g Mg₂Ni)	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$
Resultado Literatura (mol H₂/g Mg₂Ni)	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$	$9,8 \cdot 10^{-3}$

Como se puede ver en la Tabla 9, los valores reportados en este estudio coinciden con los de la literatura para cada una de las temperaturas, asegurando fiabilidad en los resultados obtenidos experimentalmente.

4.2. Modelo de adsorción de hidrógeno y validación experimental

Una vez realizados los experimentos, los datos obtenidos han sido ajustados a una ecuación modificada de Langmuir (Ecuación 9) para cada una de las temperaturas y para los dos compuestos intermetálicos estudiados. En este caso, la capacidad máxima de adsorción fue obtenida de los datos experimentales, mientras que los valores de la constante de equilibrio se obtuvieron ajustando el modelo a estos datos. El valor del exponente "m" se definió en función de la composición de los hidruros ($m=6$). Aunque el modelo GSTA toma en cuenta la contribución de cada tipo de absorción de H_2 según el parámetro "m", y dado que "n" varía de 1 a "m" en la Ecuación 9, se identificó que la absorción estimada para valores entre 1 y 5 era despreciable. Por consiguiente, se permite simplificar la Ecuación 9 de la siguiente manera, Ecuación 13.

$$q = \frac{q_{max} \cdot K_{eq} \cdot P_{eq}^m}{1 + K_{eq} \cdot P_{eq}^m} \quad (13)$$

Los resultados obtenidos para cada compuesto intermetálico a diferentes temperaturas se muestran en la Figura 14 para el LaNi_5 y en la Figura 15 para el Mg_2Ni .

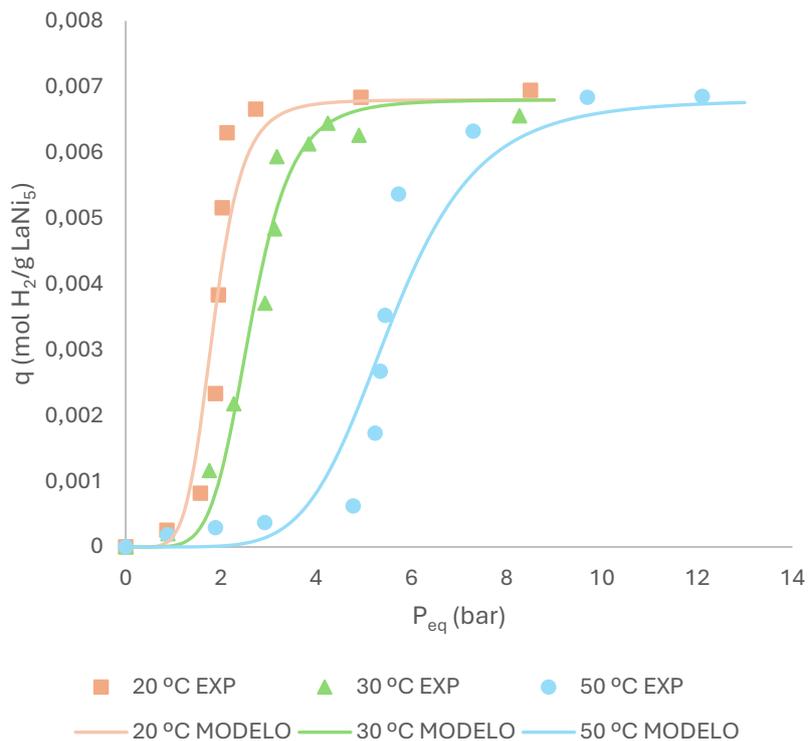


Figura 14. Comparación de los datos experimentales de adsorción de H₂ en LaNi₅ y los valores previstos por GSTA a los 20, 30 y 50 °C.

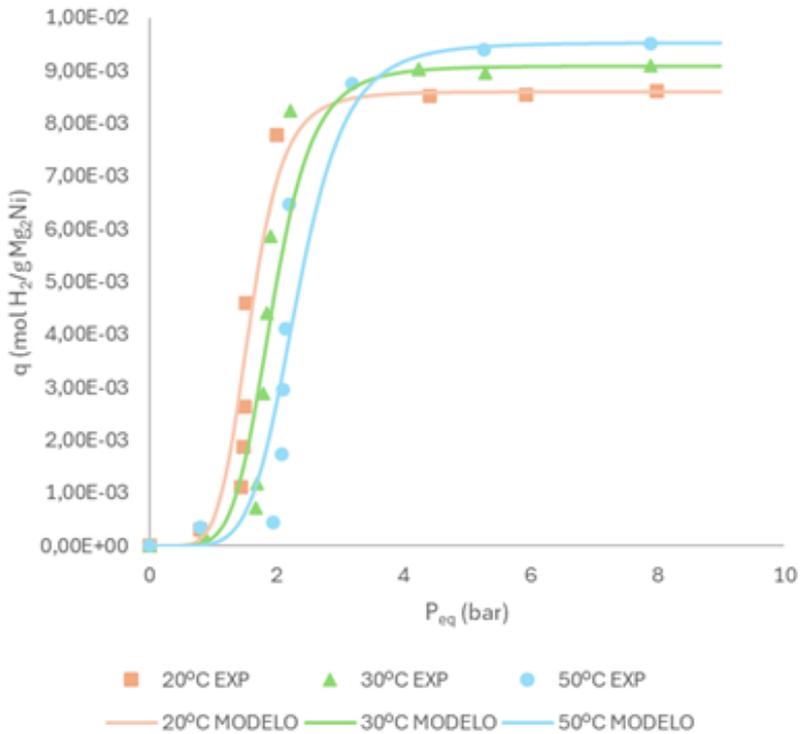


Figura 15. Comparación de los datos experimentales de adsorción de H₂ en Mg₂Ni y los valores previstos por GSTA a los 20, 30 y 50 °C.

En la Figura 14, para el caso del LaNi_5 , los resultados muestran que la cantidad de hidrógeno adsorbido aumenta con la presión parcial de H_2 hasta alcanzar un valor máximo que indica la saturación del material, como ocurre también para el Mg_2Ni . Además, el ajuste del modelo es preciso ya que las curvas predichas se superponen de manera adecuada a los puntos experimentales, excepto en la zona de bajas presiones donde se aprecian pequeñas desviaciones. Este comportamiento es común en materiales con alta capacidad de adsorción, como LaNi_5 , que presentan esta curva característica de saturación a medida que se incrementa la presión. Por otro lado, en la Figura 15, se presentan los resultados para el Mg_2Ni . El comportamiento es similar al de LaNi_5 , con un aumento en la capacidad de adsorción, proporcional a la presión parcial y una tendencia a la saturación en presiones más altas. Como se ha comentado anteriormente, en este caso, la capacidad de adsorción máxima es mayor que la obtenida para el LaNi_5 , indicando para el compuesto intermetálico una menor afinidad para adsorber hidrógeno bajo las mismas condiciones. Al igual que en la Figura 14, el modelo predice adecuadamente los datos experimentales, especialmente en las regiones intermedias y altas de presión, lo que confirma la fiabilidad del ajuste. Por tanto, cabe destacar que el enfoque GSTA puede predecir la absorción con coeficientes de regresión de 0,92, 0,97 y 0,91 a 20, 30 y 50 °C respectivamente para el caso del LaNi_5 , y 0,93, 0,9 y 0,9 a 20, 30 y 50 respectivamente para el caso del Mg_2Ni .

A continuación, para ambos casos, se han determinado los valores de las constantes de equilibrio a partir de los datos experimentales y con los ajustes del modelo matemático para cada temperatura. Estos resultados obtenidos se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Valores de las constantes de equilibrio obtenidos para cada compuesto intermetálico a cada temperatura.

LaNi₅		Mg₂Ni	
T (K)	K _{eq} (bar ⁻⁶)	T (K)	K _{eq} (bar ⁻⁴)
293	2,50E-02	293	6,47E-02
303	3,04E-03	303	1,94E-02
323	3,35E-05	323	6,33E-03

Posteriormente, con los valores obtenidos de constantes de equilibrio, se han obtenido los valores de entalpía y entropía de reacción, aplicando una regresión lineal a la Ecuación 12. Se ha llevado a cabo por tanto la representación del logaritmo neperiano de la constante de equilibrio, frente al inverso de la temperatura para cada uno de los casos, obteniéndose un ajuste de una línea recta, definida por una ecuación de cuya pendiente puede obtenerse el valor de la entalpía de reacción, y del valor de intersección la entropía. La representación con el ajuste para el LaNi_5 se muestra en la Figura 16, mientras que, para el Mg_2Ni , se muestra en la Figura 17.

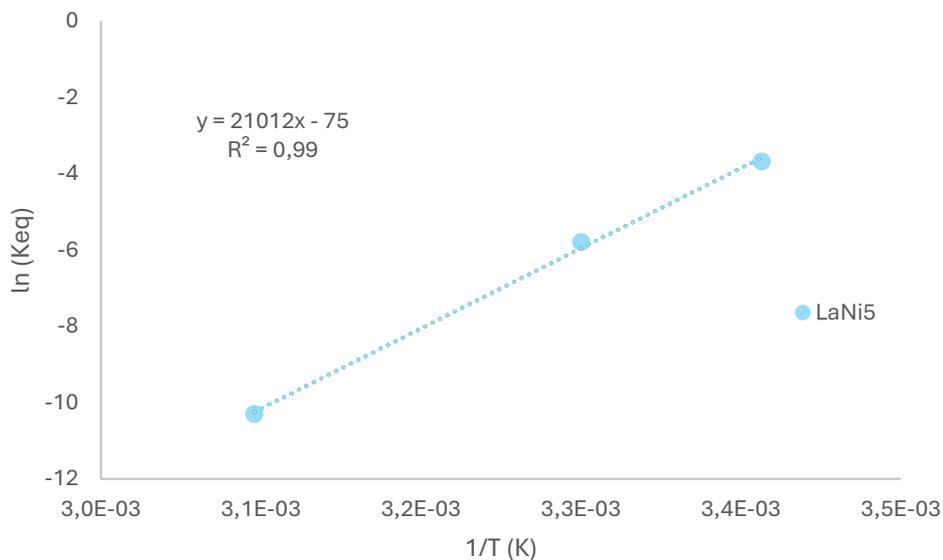


Figura 16. Ajuste de la constante de equilibrio para cada temperatura mediante la ecuación de Van't Hoff para el $LaNi_5$.

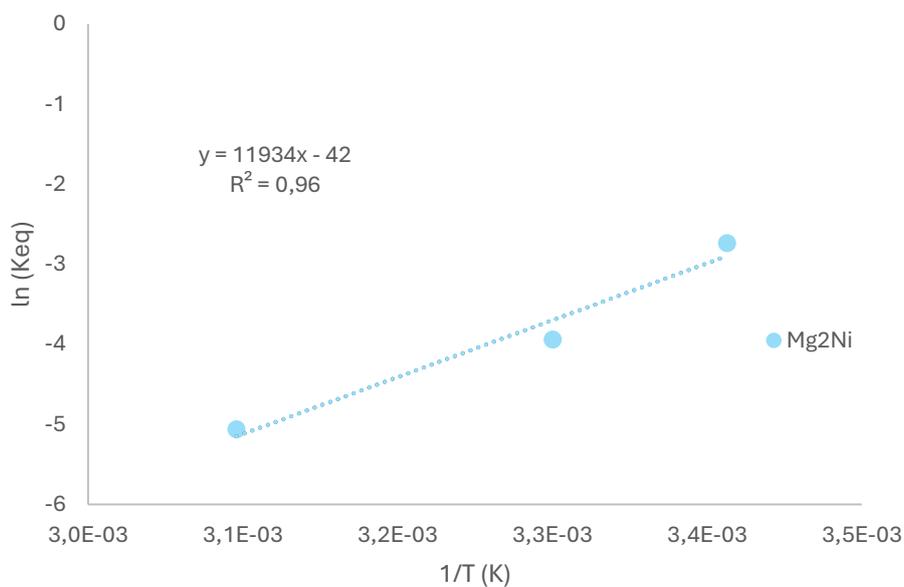


Figura 17. Ajuste de la constante de equilibrio para cada temperatura mediante la ecuación de Van't Hoff para el Mg_2Ni .

Como puede observarse en el valor de R^2 de ambas figuras, se trata de un buen ajuste de los datos de constante de equilibrio. Por otro lado, los valores obtenidos de entalpía y entropía de reacción para cada uno de los compuestos intermetálicos se muestran en la Tabla 12 comparados con valores de la literatura.

Tabla 12. Entalpía y entropía de reacción obtenidos para los compuestos intermetálicos estudiados en comparación con valores de literatura.

		Modelo	Literatura	Referencia
LaNi₅	ΔH (KJ/mol)	-173	-168	(Pinatel y cols., 2015)
	ΔS (KJ/mol·K)	-0,63	-0,68	
Mg₂Ni	ΔH (KJ/mol)	-60	-65	(Mazzaro y Pasquini, 2022)
	ΔS (KJ/mol·K)	-0,225	-0,14	

Como se observa en la Tabla 12, se comparan los valores obtenidos de entalpía y entropía de reacción por el ajuste de regresión lineal de la constante de equilibrio con valores reportados en la literatura. Para el caso del LaNi₅, el modelo predice una entalpía de -173 KJ/mol, cercano al valor literario de 168 KJ/mol, y una entropía de -0,626 KJ/mol·K, frente a -0,68 KJ/mol·K. Estas pequeñas diferencias indican concordancia y buen ajuste del modelo y los datos obtenidos. Por otro lado, para el caso del Mg₂Ni, el valor obtenido de entalpía es de -60 KJ/mol, siendo el valor de literatura de -65 KJ/mol, y para el caso de la entropía, el modelo obtiene un valor de -0,226 KJ/mol·K, mientras que en la literatura el valor es de -0,14 KJ/mol·K, siendo estos los valores que más se diferencian a la literatura de todos los obtenidos, estando aun en un rango similar. Además, cabe destacar que los valores negativos de la entalpía y entropía indican que la formación del hidruro es un proceso exotérmico y que su estabilidad aumenta a temperaturas más bajas. Sin embargo, a temperaturas más altas, aunque la reacción de hidrogenación es menos favorable termodinámicamente, la cinética de adsorción mejora, lo que facilita una mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno en el Mg₂Ni. Por tanto, en general, los resultados del modelo son similares a los valores de la literatura, demostrando su validez y precisión para estimar estas propiedades termodinámicas en los compuestos estudiados. Las discrepancias entre datos podrían atribuirse a diferencias en las condiciones experimentales o metodológicas.

4.3. Permeabilidad de gases puros

En primer lugar, los experimentos de permeación de gases se llevaron a cabo para gases puros. Esto se hizo para tener un punto de referencia previo al estudio de mezclas binarias y multicomponente que se ha realizado posteriormente. En este caso, los experimentos se han llevado a cabo para tres valores de temperatura, 20 °C, 30°C y 50 °C, y cuatro valores de presión entre 1,3 y 5 bar. La permeabilidad efectiva experimental fue calculada relacionando el flujo del componente a través de la membrana, con el espesor de esta y el gradiente de presiones parciales, como se muestra en la Ecuación 14.

$$P_i = J_i \frac{\delta}{(p_i^F - p_i^P)} \quad (14)$$

Donde los subíndices ‘i’ se refieren a cada uno de los gases puros estudiados. Como en este caso, el permeado se encuentra bajo una presión de vacío, la presión parcial en este lado es despreciable y por tanto, se requiere únicamente el valor de la presión de alimentación de los componentes. La Figura 18 muestra la influencia de la presión parcial en el flujo a través de la membrana para cada el hidrógeno, mientras que la Figura 19 para el resto de los componentes.

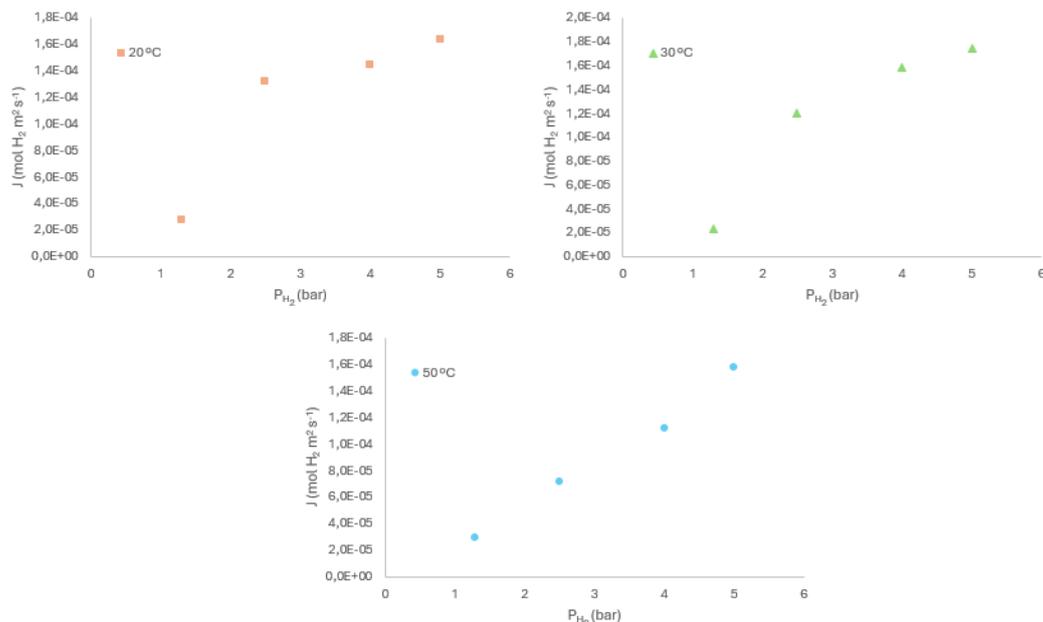


Figura 18. Flujo del hidrógeno puro para diferentes corrientes de alimentación a 20, 30 y 50 °C.

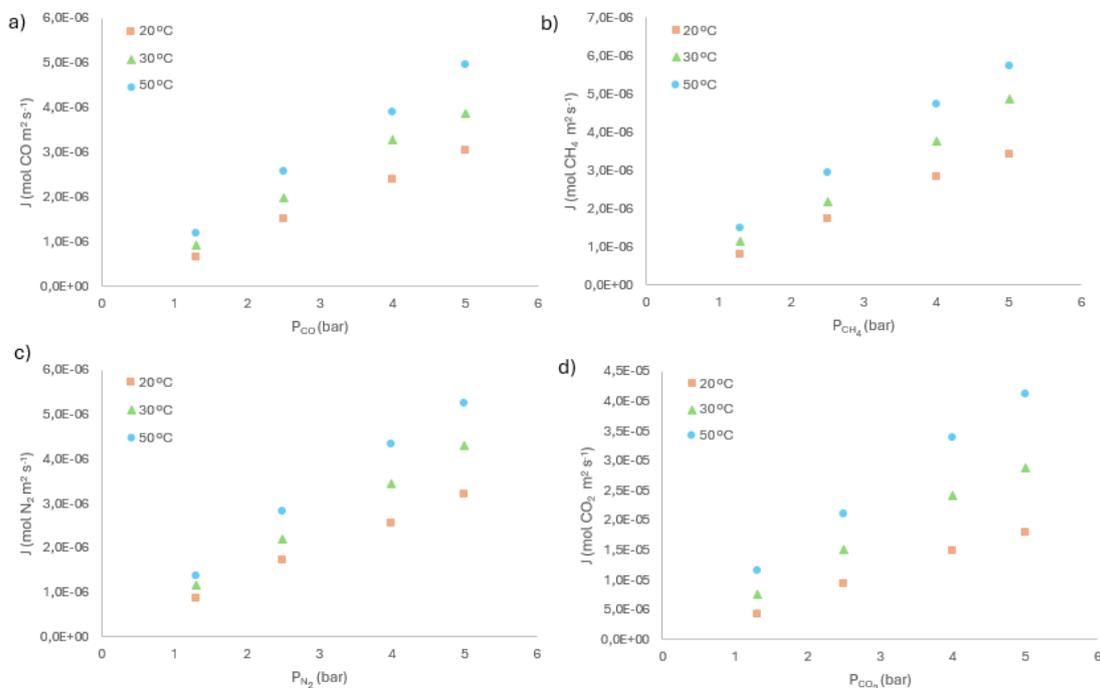


Figura 19. Flujo de los gases puros para diferentes corrientes de alimentación a 20, 30 y 50 °C, a) CO, b) CH₄, c) N₂, d) CO₂.

Como se observa en la Figura 18, para el caso del hidrógeno, la tendencia es similar a la observada en las isotermas de adsorción. Inicialmente hay una zona de baja presión

parcial de hidrógeno, donde el flujo también es bajo. Posteriormente, el aumento en el valor del flujo se correlaciona con la mayor afinidad de la membrana de matriz mixta atribuida a el compuesto intermetálico. Esto es debido a un mecanismo de transporte adicional, que se vuelve prominente a presiones que exceden la presión de la “meseta” cuyo valor aumenta con la temperatura, como se observa en el análisis de las isotermas de adsorción de hidrógeno. En este contexto, los resultados evidencian la notable influencia de la capacidad de adsorción del compuesto intermetálico en la permeación de hidrogeno a través de la membrana. Por otro lado, para el caso del resto de los compuestos, CO₂, N₂, CO y CH₄, en la Figura 19, el flujo sigue una tendencia lineal entre la presión parcial y el flujo del componente. Esto se describe en el modelo de solución-difusión utilizado como se ha comentado anteriormente para describir la permeación de componentes en membranas densas. En este caso, no existe ningún mecanismo de transporte adicional, ya que no hay interacción entre la aleación metálica y estos gases. Además, cabe destacar que el flujo de CO₂ es el más alto después del hidrógeno, debiéndose a su alta solubilidad en el polímero utilizado en la síntesis de membranas, Matrimid®, resultando en valores de flujo más elevados. Se muestran en la Tabla 13 los valores obtenidos de permeabilidad para cada uno de los gases puros estudiados.

Tabla 13. Permeabilidad de gases puros en membranas Matrimid®/LaNi₅.

Temperatura (°C)	P _{H₂} (bar)	Permeabilidad (Barrer)				
		H ₂	CO ₂	N ₂	CO	CH ₄
20	1,3	45,5				
	2,5	109,9	7,7	1,4	1,3	1,4
	4,0	75,1				
	5,0	68,3				
30	1,3	38,0				
	2,5	100,3	12,6	1,8	1,7	1,9
	4,0	82,8				
	5,0	72,9				
50	1,3	47,7				
	2,5	59,9	18,1	2,3	2,1	2,5
	4,0	58,2				
	5,0	65,6				

Como se observa en la Tabla 13, al igual que ocurría con el flujo, la permeabilidad del hidrógeno es significativamente mayor en comparación con el resto de gases estudiados, confirmando así la alta selectividad de la membrana sintetizada para este gas. Además, la permeabilidad del hidrógeno tiende a aumentar con la presión, alcanzando su valor máximo a 2,5 bar en cada temperatura analizada. En cuanto al efecto de la temperatura, se evidencia que a mayor temperatura, la permeabilidad del H₂ disminuye, lo que puede estar relacionado con la mayor adsorción de compuesto intermetálico a menores temperaturas. En este sentido, cabe destacar que la variación de la permeabilidad del hidrógeno con la presión se debe a la adsorción en el compuesto intermetálico. A bajas presiones este compuesto captura hidrógeno de manera progresiva, favoreciendo su transporte. Sin embargo, a medida que la presión aumenta, el material se satura, reduciendo la cantidad de hidrógeno disponible para atravesar la membrana. Los valores de permeabilidad obtenidos, se han comparado con valores de

la literatura, como se muestra en la Tabla 14. En este caso, puede observarse la comparación de las permeabilidades obtenidas con el uso de otros fillers en la matriz polimérica de Matrimid®, así como valores para membranas poliméricas sin integración de aditivo. Destaca en todos los casos, que la incorporación de estos compuestos influye significativamente en un aumento en la permeabilidad de los gases. En particular, la adición de LaNi₅ genera un notable incremento en la permeabilidad del hidrógeno, alcanzando un valor de 109,9 Barrer, lo que representa una mejora de aproximadamente cinco veces en comparación con la matriz pura de Matrimid® (21 Barrer). Por otro lado, la adición de ZIF-8 y ZIF-90 también incrementa la permeabilidad del hidrogeno, aunque en menor medida, alcanzando valores de 52,1 y 54,2 Barrer.

Tabla 14. Comparación de permeabilidad de gases puros para Matrimid®, Matrimid®/ZIF y Matrimid®/LaNi₅ (Temperatura 20 °C, Presión 2,5 bar).

Componente	Permeabilidad (Barrer)			
	Matrimid®	Matrimid®/ZIF-8	Matrimid®/ZIF-90	Matrimid®-LaNi ₅
H ₂	21,0	52,1	54,2	109,9
CO ₂	10,1	13,3	11,5	7,7
N ₂	0,3	1,5	1,3	1,4
CH ₄	0,1	1,6	1,5	1,3
CO	0,3	1,4	1,2	1,4

Para el caso del resto de gases estudiados, se observa un incremento moderado en su permeabilidad con la incorporación de aditivos, siendo el efecto más pronunciado en el caso del CO₂. Este comportamiento sugiere que la inclusión de compuestos como el LaNi₅ no solo mejora significativamente la permeabilidad del hidrógeno, sino que también influye en la estructura de la matriz polimérica, generando un aumento en el volumen libre dentro de la membrana, mejorando la permeabilidad del resto de componentes. Este incremento en el volumen libre facilita la difusión de los gases a través de la estructura polimérica, lo que se traduce en una mayor permeabilidad general. Sin embargo, el efecto es menos pronunciado para los gases de mayor tamaño molecular, como N₂, CO y CH₄ lo que indica que la presencia del filler no afecta de igual manera a todos los componentes. En conjunto, estos resultados refuerzan la idea de que la modificación de la matriz polimérica con compuestos intermetálicos como el LaNi₅ produce un aumento de la permeabilidad para el hidrógeno.

4.4. Permeabilidad y Selectividad de mezclas binarias

De igual forma, se han realizado experimentos de permeación de mezcla binarias para obtener los coeficientes de permeabilidad y selectividad para comparar con los datos de la literatura, además de servir como referencia para el estudio de las mezclas multicomponentes. Los experimentos se han llevado a cabo para tres valores de temperatura, 20 °C, 30°C y 50 °C, y cuatro valores de presión entre 0,3 y 6,4 bar. Los valores de permeabilidad y se selectividad obtenidos se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Permeabilidades y selectividades para mezclas binarias en membranas Matrimid®/LaNi₅.

Mezcla Binaria	T (°C)	P _{H₂} (bar)	Permeabilidad (Barrer)		Selectividad (-)
			H ₂	CO ₂	H ₂ /CO ₂
H ₂ /CO ₂	20	0,3	36,5	7,8	4,7
		1	35,3		4,5
		2,5	108,9		14
		3,8	76,3		9,8
	30	0,3	49,3	11,3	4,4
		1	33,8		3
		2,5	101,4		9
		3,8	81,4		7,2
	50	0,3	65,2	16,6	3,9
		1	50,6		3
		2,5	59,4		3,6
		6,4	59		3,6
H ₂ /N ₂	20	0,3	34	1,3	26,2
		1	37,1		28,5
		2,5	107,2		82,5
		3,8	76,6		58,9
	30	0,3	40,8	1,7	24
		1	39,4		23,2
		2,5	99,6		58,6
		3,8	81,7		48,1
	50	0,3	53,9	2,1	25,7
		1	52		23,9
		2,5	59,3		28,2
		6,4	59,3		28,2
H ₂ /CO	20	0,3	37,5	1,2	31,3
		1	38,6		32,2
		2,5	109,7		91,4
		3,8	76,8		64
	30	0,3	43,4	1,6	27,1
		1	40,5		25,3
		2,5	94,4		59
		3,8	83,1		51,9
	50	0,3	51,2	2,1	24,4
		1	48,1		22,9
		2,5	57,1		27,2
		6,4	59,4		28,3
H ₂ /CH ₄	20	0,3	39,3	1,2	32,8
		1	39,3		32,8
		2,5	106,1		88,4
		3,8	76,9		64,1
	30	0,3	46	1,8	25,6
		1	42,9		23,8
		2,5	92,4		51,3
		3,8	83,4		46,3
	50	0,3	57,7	2,3	25,1
		1	48,2		21
		2,5	63,4		27,6
		6,4	61,6		26,8

Como se observa en la Tabla 15, los resultados reflejan que estas membranas son altamente selectivas al hidrógeno, con valores de permeabilidad considerablemente mayores en comparación con el resto de los gases estudiados. Para las mezclas H₂/CO₂, H₂/N₂, H₂/CO y H₂/CH₄ la selectividad sigue el orden H₂ >> CO₂ > N₂ ≈ CO ≈ CH₄, lo que concuerda con los resultados de flujo comentados anteriormente y la diferencia en diámetros cinéticos de los gases. Concretamente, para la mezcla binaria H₂/CO₂ la permeabilidad del hidrógeno aumenta con la presión parcial, alcanzando valores de 59 Barrer a 50 °C y 6,4 bar de presión parcial, mientras que la permeabilidad del CO₂ en las mismas condiciones es de 16,5 Barrer. La selectividad H₂/CO₂ varía entre 4,7 a 20 °C y 0,3 bar, y desciende hasta 3,6 a 50 °C y 6,4 bar, lo que indica que la capacidad de la membrana para distinguir entre estos dos gases disminuye con el incremento de la temperatura. Para la mezcla binaria H₂/N₂, se mantiene la misma tendencia, con un incremento en la permeabilidad del hidrógeno desde 37,1 Barrer a 20 °C y 0,3 bar hasta 59,3 Barrer a 50 °C y 6,4 bar. La permeabilidad del nitrógeno es mucho menor, alcanzando un máximo de 2,3 Barrer, y una selectividad máxima de 82,5. Esto ocurre de igual forma para las mezclas binarias H₂/CO y H₂/CH₄ con valores de selectividad máxima de 91,4 y 88,4 Barrer respectivamente. En general, estos resultados confirman que las membranas de Matrimid® con LaNi₅ son altamente permeables al hidrógeno y selectivas en su separación de otros gases, aunque la selectividad disminuye con el incremento de temperatura debido a la mayor movilidad de las cadenas poliméricas.

4.5. Permeabilidad y Selectividad en mezclas multicomponente

Una vez comprobado el rendimiento de las membranas de matriz mixta en mezclas binarias comparado con las membranas poliméricas se analizó la purificación de hidrógeno a partir de corrientes sintéticas cuya composición corresponde a la de mezclas residuales industriales. En este caso, se ha seleccionado la corriente residual COG, ya que representa una fuente industrial significativa con alto contenido en hidrógeno y es una de las corrientes residuales más utilizadas y conocidas actualmente, especialmente en la industria siderúrgica. Los resultados obtenidos de permeabilidad y selectividad para temperaturas de 20, 30 y 50 °C, y dos valores de presión de 1,2 y 3 bar, se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16. Permeabilidades y selectividades para la mezcla multicomponente COG en membranas de Matrimid®/LaNi₅.

	Temperatura (°C)	P _{H₂} (bar)	Permeabilidad (Barrer)				Selectividad (-)		
			H ₂	CO ₂	N ₂	CH ₄	H ₂ /CO ₂	H ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄
COG	20	1,2	47,0	7,6	1,4	1,0	6,2	33,6	47,0
		3,0	94,4				12,4	67,4	94,4
	30	1,2	39,3	13,2	1,9	1,8	3,0	20,7	21,8
		3,0	88,5				6,7	46,6	49,2
	50	1,2	48,9	17,2			2,8	19,6	20,4
		3,0	50,5		2,5	2,4	2,9	20,2	21,0

En cuanto a la permeabilidad, como en el resto de los experimentos de gases puros y mezclas binarias, el hidrógeno presenta los valores más altos en comparación con el resto de los gases en las condiciones estudiadas. A una temperatura de 20 °C y una presión de 1,2 bar la permeabilidad de hidrógeno es de 47 Barrer, mientras que, al aumentar la presión hasta 3 bar, el valor se duplica hasta 94,4 Barrer, indicando una mejora en la selectividad a mayor presión. A temperaturas más elevadas, como 30 °C y 50 °C, se observa una ligera disminución de la permeabilidad del hidrógeno a presiones bajas, aunque sigue aumentando con la presión. Por otro lado, la permeabilidad del CO₂, aunque considerablemente menor que la del hidrógeno, también aumenta con la temperatura, alcanzando 17,2 Barrer a 50 °C y 1,2 bar. En contraste, para los gases N₂ y CH₄ presentan valores mucho más bajos, reflejando una menor interacción con la membrana. Respecto a la selectividad, la capacidad de separación varía según el gas, observándose una tendencia general en la que el hidrógeno pasa a través de la membrana con mayor facilidad en comparación al resto de gases. Además, los valores de selectividad indican que la eficiencia de separación es más alta para gases de mayor tamaño molecular. No obstante, ante un incremento de la temperatura, la selectividad tiende a disminuir, debido a una mayor movilidad de las cadenas poliméricas, lo que facilita el flujo de los compuestos de mayor diámetro cinético respecto al hidrógeno. Finalmente, la mejor combinación de alta permeabilidad y selectividad se obtiene a la menor temperatura estudiada temperatura y alta presión, lo que sugiere que estas condiciones podrían ser óptimas para maximizar la recuperación de hidrógeno en esta corriente industrial.

4.6. Análisis de la literatura para purificación de hidrógeno mediante membranas de matriz mixta

Finalmente, se han comparado los resultados de permeabilidad y selectividad obtenidos para las mezclas binarias, y para la mezcla multicomponente estudiada en membranas de matriz mixta Matrimid®/LaNi₅, con valores extraídos de la literatura para otras membranas de matriz mixta en las cuales se han integrado fillers como zeolitas y MOFs, y para las separaciones H₂/CO₂, H₂/N₂, H₂/CO y H₂/CH₄. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 20.

En cuanto a los términos de permeabilidad y selectividad, en primer lugar, se observa que, en la mayoría de los casos, Matrimid® y Matrimid®-filler, se encuentran por debajo de los límites de Robeson en la mayoría de los casos. Se muestra por otro lado, que las membranas de Matrimid®/LaNi₅ superan el límite superior de Robeson de 2008 para el caso de la separación H₂/CO₂. Este resultado es notable, ya que esta separación es considerada una de las más desafiantes con membranas, debido al alto coeficiente de solubilidad del CO₂, observándose que no se muestran valores reportados en la literatura que superen estos límites para membranas poliméricas. Además, también se acercan a este valor los casos de H₂/N₂ y H₂/CH₄ a temperaturas de 20 y 30 °C. Además, las membranas Matrimid®/LaNi₅ muestran un desempeño superior en la separación H₂/CO en comparación con otras membranas Matrimid®/aditivo, aunque aún no se han registrado los límites de Robeson para este tipo de separación. En cuanto la influencia

de la temperatura se observa como comentado anteriormente, que la permeabilidad disminuye con esta variable, al contrario que ocurre con la presión parcial.

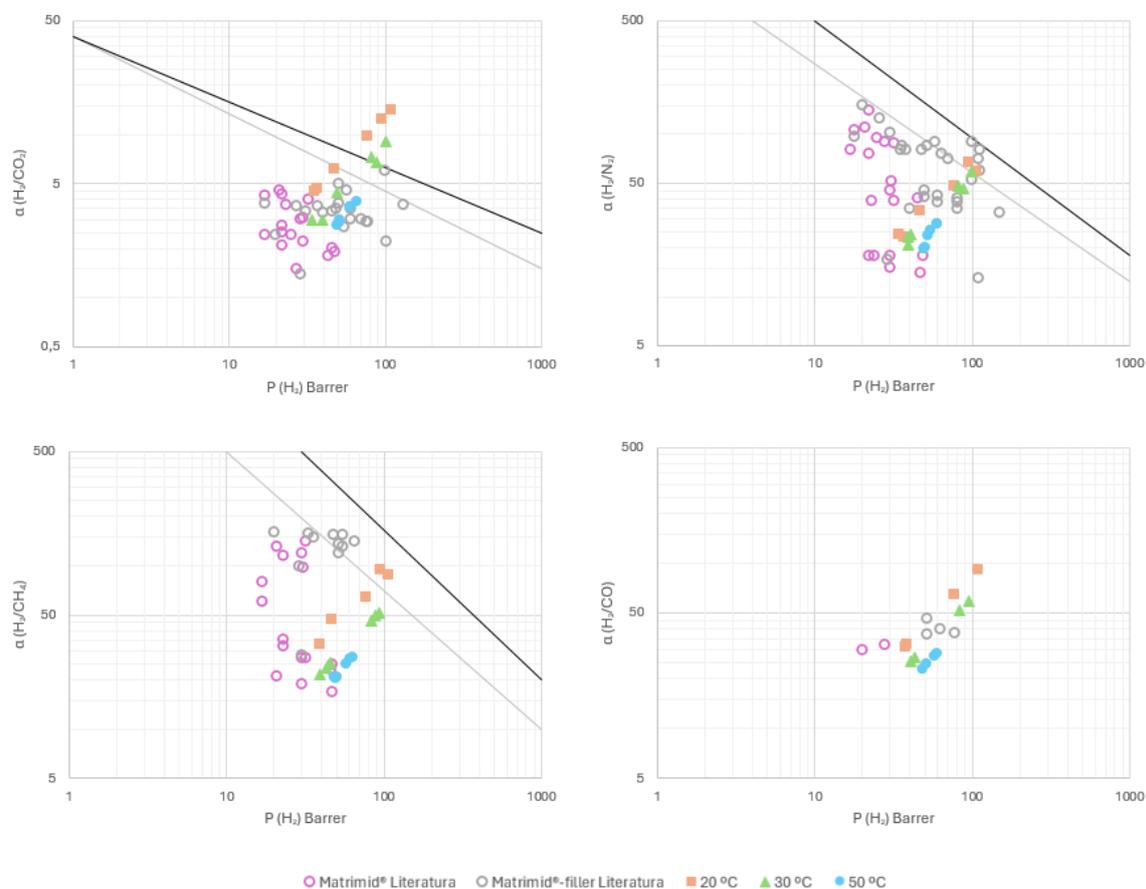


Figura 20. Gráficos de Robeson para membranas de matriz mixta Matrimid®. Valores de la literatura tomados de (Castro-Muñoz y cols., 2018), (Moral y cols., 2023) y (Fernández-Castro y cols., 2021).

Por otro lado, la mayor afinidad hacia el hidrógeno de las membranas de matriz mixta Matrimid®/LaNi₅ proporciona un mecanismo de transporte adicional que genera un rendimiento de separación superior en comparación con otros fillers tradicionales como las zeolitas y los MOFs. Además, ya que la adsorción de hidrógeno en LaNi₅ necesita una presión baja (< 2, 5 bar) para llegar a su máxima capacidad de adsorción a 20 °C, las membranas de matriz mixta estudiadas Matrimid®/LaNi₅ evidencian una elevada permeabilidad y selectividad de hidrógeno a temperatura ambiente, lo que demanda un consumo energético inferior al de otras opciones, como las membranas metálicas. Finalmente cabe destacar que se han obtenido valores de permeabilidad y selectividad por encima de los límites de Robeson lo que resulta en un avance significativo en el rendimiento de las membranas para la separación de hidrógeno, posicionando a las membranas de matriz mixta Matrimid®/LaNi₅ como una opción prometedora para en aplicaciones de separación por membranas.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha llevado a cabo el análisis y comparativa de la adsorción de hidrógeno en los compuestos LaNi_5 y Mg_2Ni . Además, se ha aplicado un modelo matemático como ajuste a los datos experimentales. Por otro lado, se ha llevado a cabo la síntesis de membranas de matriz mixta para ambos compuestos intermetálicos, y se ha estudiado la separación de hidrógeno con las membranas Matrimid®/ LaNi_5 . A continuación se presentan las conclusiones obtenidas:

- En el caso de la adsorción de los compuestos intermetálicos, los datos experimentales obtenidos se han comparado con los resultados existentes en la literatura hasta el momento, siendo muy similares, indicando buen procedimiento experimental.
- La obtención de un modelo matemático que se ajuste a los datos experimentales en función de las variables presión y temperatura se adapta a los datos experimentales obtenidos.
- Se ha observado que un aumento de la temperatura tiene una influencia positiva para el caso del Mg_2Ni en los ciclos de adsorción, produciéndose un aumento en la capacidad máxima de adsorción, mientras que, para el LaNi_5 , no afecta a la capacidad de adsorción máxima.
- La capacidad máxima de adsorción de hidrógeno en LaNi_5 (1,4 wt%) requiere presiones más altas a temperaturas elevadas, como en el caso del Mg_2Ni , siendo la selección de las condiciones de operación (presión y temperatura) es crucial para optimizar la adsorción y el transporte de hidrógeno a través de la membrana.
- La incorporación de partículas de LaNi_5 en la matriz de Matrimid® mejora notablemente la permeabilidad de hidrógeno en comparación con las membranas convencionales de Matrimid®. Esta mejora en la permeabilidad se debe a la mayor afinidad de la membrana hacia el hidrógeno proporcionada por el compuesto intermetálico LaNi_5 .
- Las membranas Matrimid®/ LaNi_5 lograron una selectividad de 14,5 en la separación H_2/CO_2 a 20 °C y 2,5 bar, superando el límite superior de Robeson y demostrando su alto rendimiento para la purificación de hidrógeno en aplicaciones industriales.
- Las membranas fueron evaluadas a diferentes temperaturas, presiones y composiciones de alimentación, incluidas mezclas multicomponentes que simulan corrientes residuales industriales como COG, mostrando una notable estabilidad en términos de permeabilidad y selectividad.

Dado que las membranas de matriz mixta han mejorado el rendimiento de las membranas de Matrimid® en términos de permeabilidad y selectividad, los trabajos futuros deberían centrarse en el análisis de estas membranas para la separación de otras corrientes residuales industriales (APG y MPG). Además, se podrían desarrollar membranas de fibra hueca, ya que esta configuración permite proporcionar una mayor área superficial específica.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Abdin, Z., Zafaranloo, A., Rafiee, A., Mérida, W., Lipiński, W., & Khalilpour, K. R. (2020). 'Hydrogen as an energy vector'. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 120(109620). DOI: 10.1016/j.rser.2019.109620.
- Badía, C. F. (2019). '2.4 Propiedades del Hidrógeno'. Tesis Doctoral, Química Orgánica, Universidad de Sevilla, España, 73–81.
- Barbarias I, Lopez G, Alvarez J, Artetxe M, Arregi A, Bilbao J, et al. (2016). 'A sequential process for hydrogen production based on continuous HDPE fast pyrolysis and inline steam reforming'. *Chem Eng J*. 296:191–198. DOI: 10.1016/j.cej.2016.03.091.
- Bouaziz, N., Manaa, M. B., Aouaini, F., & Lamine, A. B. (2019). 'Investigation of hydrogen adsorption on zeolites A, X and Y using statistical physics formalism'. *Materials Chemistry and Physics*, 225, 111-121.
- Botta, W. J., Zepon, G., Ishikawa, T. T., & Leiva, D. R. (2022). 'Metallurgical processing of Mg alloys and MgH₂ for hydrogen storage'. *Journal of Alloys and Compounds*, 897, 162798.
- Brijaldo MH, Castillo C, Pérez G. (2021). 'Principales Rutas en la Producción de Hidrógeno'. *Ingeniería y Competitividad*, 23(2). DOI: 10.25100/iyc.v23i2.11155.
- Castañeda, A. (2017). 'Incorporación de nanotubos de carbono en estructuras metal-orgánicas para el almacenamiento de hidrógeno' (Tesis doctoral). Universidad Autónoma Metropolitana.
- Castro-Muñoz, R., Martín-Gil, V., Ahmad, M. Z., & Fíla, V. (2018). 'Matrimid® 5218 in preparation of membranes for gas separation: Current state-of-the-art'. *Chemical Engineering Communications*, 205(2), 161-196. DOI: 10.1080/00986445.2017.1378647
- Chuah, C.Y.; Jiang, X.; Goh, K.; Wang, R. (2021). 'Recent Progress in Mixed-Matrix Membranes for Hydrogen Separation'. *Membranes*, 11, 666. DOI: 10.3390/membranes11090666
- David, E. (2005). 'An overview of advanced materials for hydrogen storage' *Journal of Materials Processing Technology* 162-163 169-177. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2005.02.027.
- David, O. C. (2012). 'Membrane technologies for hydrogen and carbon monoxide recovery from residual gas streams'. 1–183. (Tesis Doctoral, Universidad de Cantabria).
- Dhaou, H., Askri, F., Ben Salah, M., Jemni, A., Ben Nasrallah, S., & Lamloumi, J. (2007). 'Measurement and modelling of kinetics of hydrogen sorption by LaNi₅ and two related pseudobinary compounds'. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(5), 576–587. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.07.001

- Dincer, I., Acar, C. (2022). 'Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability'. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 40.
- Durbin, D. J., Allan, N. L., & Malardier-Jugroot, C. (2016). 'Molecular hydrogen storage in fullerenes—A dispersion-corrected density functional theory study'. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(30), 13116-13130.
- Fernández-Castro, P.; Ortiz, A.; Gorri, D. (2021). 'Exploring the Potential Application of Matrimid® and ZIFs-Based Membranes for Hydrogen Recovery: A Review' *Polymers* 2021, 13, 1292. doi: 10.3390/polym13081292.
- Hao, P., Shi, Y., & Cai, N. (2021). 'Elevated temperature pressure swing adsorption using LaNi₄. 3AlO. 7 for efficient hydrogen separation'. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(1), 697-708.
- Iulianelli, A., Liguori, S., Wilcox, J., & Basile, A. (2016). 'Advances on methane steam reforming to produce hydrogen through membrane reactors technology: A review'. *Catalysis Reviews*, 58(1), 1-35.
- Kagita, H., Ohba, T., Fujimori, T., Tanaka, H., Hata, K., Taira, S.-I., Kanoh, H., Minami, D., Hattori, Y., Itoh, T., Masu, H., Endo, M., & Kaneko, K. (2012). 'Quantum molecular sieving effects of H₂ and D₂ on bundled and nonbundled single-walled carbon nanotubes'. *The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces*, 116(39), 20918–20922. DOI: 10.1021/jp3065085.
- Konik, P., Berdonosova, E., Savvotin, I., Zadorozhnyy, V., Zadorozhnyy, M., Semenov, D., ... & Klyamkin, S. (2021). 'Structure and hydrogenation features of mechanically activated LaNi₅-type alloys'. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(25), 13638-13646.
- Liu, P., Lian, J., Chen, H., Liu, B., Zhou, S. (2021). 'In Situ Formation of Mg₂Ni on Magnesium Surface via Hydrogen Activation for Improving Hydrogen Sorption Performance' *Appl. Energy Mater.* 5, 6043-6049.
- Loera, S., Ortiz, M. (2015). 'Adsorción de hidrógeno a alta presión en zeolitas naturales y sintéticas' *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química. Azcapotzalco. Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química.*
- Luberti, M., & Ahn, H. (2022). 'Review of Polybed pressure swing adsorption for hydrogen purification'. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(20), 10911-10933.
- Mansilla, C., Bourasseau, C., Cany, C., Guinot, B., Le Duigou, A., & Lucchese, P. (2018). 'Hydrogen applications: Overview of the key economic issues and perspectives'. *Hydrogen supply chains*, 271-292.
- Mazzaro, R., & Pasquini, L. (2022). 'Structure and hydrogen sorption properties of Mg-Mg₂Ni nanoparticles prepared by gas phase condensation'. *Journal of Alloys and Compounds*, 911, 165014. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.165014.

- Miguel VA, Rodríguez S, Ángel M. (2017). 'Desarrollo de miméticos de dihidrogenasas modulables por metales de transición para la producción de hidrógeno en ausencia de agentes reductores moleculares'. *Jóvenes en la Ciencia*. 3(1):231–234.
- Moral, G. (2021). 'Membranas de Matriz Mixta Matrimid-ZIF para la Recuperación de Hidrógeno de Corrientes Residuales de Origen Industrial'. Universidad de Cantabria. Trabajo Fin de Máster.
- Moral, G., Ortiz-Imedio, R., Ortiz, A., Gorri, D., Ortiz, I. (2022). 'Hydrogen Recovery from Coke Oven Gas. Comparative Analysis of Technical Alternatives' *International Journal of Hydrogen Energy*. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.03.368.
- Moral, G., Ortiz, A., Gorri, D., Ortiz, I. (2023). 'Hydrogen Recovery from Industrial waste streams using Matrimid®/ZIF mixed matrix membranes' *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2022, 61, 6106-6124. DOI: 10.1021/acs.iecr.1c04668.
- Moral, G., Ortiz, A., Gorri, D., & Ortiz, I. (2025). 'Matrimid®/LaNi₅ mixed matrix membranes for selective hydrogen separation from industrial waste gas streams'. *Journal of Membrane Science*, 717, 123591.
- Muthukumar, P., Linder, M., Mertz, R., Laurien, E. (2009). 'Measurement of thermodynamic properties of some hydrogen absorbing alloys' *International Journal of Hydrogen Energy* 34. 1873-1879. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.12.052.
- Norouzi, N. (2022). 'Hydrogen production in the light of sustainability: A comparative study on the hydrogen production technologies using the sustainability index assessment method'. *Nuclear Engineering and Technology*, 54(4), 1288–1294.
- Orcajo, M. G., Echevarría, J. Á. B., Pardo, G. C., & Sánchez, M. S. (2012). 'Materiales MOF para el almacenamiento de hidrógeno'. *An. de Química de la RSEQ*, (1), 13-20.
- Pinatel, E. R., Palumbo, M., Massimino, F., Rizzi, P., & Baricco, M. (2015). 'Hydrogen sorption in the LaNi_{5-x}Al_x-H system (0 ≤ x ≤ 1)'. *Intermetallics*, 62, 7–16. DOI: 10.1016/j.intermet.2015.03.002
- Prachi R., P., Mahesh M., W., Aneesh C., G. (2016). 'A review on solid state hydrogen storage material'. *Advances in Energy and Power*, 4(2), 11–22. DOI: 10.13189/aep.2016.040202
- Rahimpour, M.R, Asgari, A. (2009). 'Production of hydrogen from purge gases of ammonia plants in a catalytic hydrogen-permselective membrane reactor' *International Journal of Hydrogen Energy* 24 (2009) 5795-5802. DOI:10.1016/j.ijhydene.2009.05.013.
- Reguera, E. (2009). 'Almacenamiento de hidrógeno en nanocavidades' *Revista Cubana de Física*. Vol 26. No. 1. 3-14. ISSN: 0253-9268.

- Rodrigues de Almeida, G. Goncalves, C. Leiva, D., Pessan, L. (2021). 'Polyetherimide-LaNi₅ composite films for hydrogen storage applications' *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021) 23767-23778. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.04.191.
- Ruiz, L. (2020). 'Recuperación de Hidrógeno de Corrientes Gaseosas Residuales de Origen Industrial Mediante Tecnología de Membranas'. Universidad de Cantabria. Trabajo Fin de Grado.
- Ruiz, L. (2023). 'Análisis y optimización tecno-económica de un sistema híbrido fotovoltaico-hidrógeno para suministro eléctrico en un alojamiento rural.' Universidad de Cantabria. Trabajo Fin de Máster.
- Sato, T.; Saitoh, H.; Utsumi, R.; Ito, J.; Nakahira, Y.; Obana, K.; Takagi, S.; Orimo, S. (2023) 'Hydrogen Absorption Reactions of Hydrogen Storage Alloy LaNi₅ under High Pressure'. *Molecules* 2023, 28, 1256. DOI: 10.3390/molecules28031256.
- Schlapbach L., Züttel A. (2001). 'Hydrogen-storage materials for mobile applications' *Nature* Vol 414. MacMillan Magazines Ltd. DOI: 10.1038/35104634.
- Shao, H., Xu, H., Wang, Y., & Li, X. (2004). 'Preparation and hydrogen storage properties of Mg₂Ni intermetallic nanoparticles'. *Nanotechnology*, 15(3), 269–274. DOI: 10.1088/0957-4484/15/3/006.
- Stolten, D. Bernd, E., (2016). 'Hydrogen Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology'. Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
- Villajos, J.A. (2017). 'Adsorción de hidrógeno en materiales MOF'. Universidad Rey Juan Carlos. Tesis Doctoral.
- Yang, J., Zavabeti, A., Guo, Y., Yu, Z., Dehdari, L., Guo, J., Wu, C., Wang, D., Goh, J. M., Xiao, P., & Li, G. K. (2024). 'Recovery of low-concentration hydrogen using alloy LaNi₅ based pressure swing adsorption'. *Chemical Engineering Journal* (Lausanne, Switzerland: 1996), 493(152395), 152395. DOI: 10.1016/j.cej.2024.152395
- Yáñez, M. (2019). 'Hydrogen recovery from industrial waste gas streams for fuel cell application' (Tesis doctoral). Universidad de Cantabria.
- Yu, Y., Ji, Y., Zhang, S., Wang, S., Chen, Y., Liu, B., & Zhang, Y. (2022). 'Microstructure characteristics, hydrogen storage thermodynamic and kinetic properties of Mg–Ni–Y based hydrogen storage alloys'. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(63), 27059-27070.
- Zurek, M., Zajac, W. (2022). 'Investigation of the Hydrogen Absorption by the LaNi₅ and LaNi_{4.75}Pb_{0.25} Alloys Using a Statistical Physics Model' *Hydrogen* 2022, 3, 361–378. DOI: 10.3390/hydrogen3030022.

7. NOMENCLATURA

PARÁMETROS

A	Área de membrana (cm^2)
APG	Ammonia Purge Gas
C_i	Concentration del componente "i" (mol m^{-3})
COG	Coke Oven Gas
D	Difusividad ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
J_i	Flujo a través de la membrana del componente "i" ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
MPG	Methanol Purge Gas
p	Presión parcial
P_i	Coefficiente de permeabilidad del componente "i" (Barrer)
PSA	Pressure Swing Adsorption
S	Solubilidad ($\text{cm}^3 \text{(STP)} \text{cm}^{-3} \text{bar}^{-1}$)
x	Diferencial de espesor (m)

SUBÍNDICES

i,j	Componentes del gas
F	Alimentación
P	Permeado

SÍMBOLOS

δ	Espesor
α	Selectividad (-)
∂	Operador diferencial