



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Análisis termogravimétrico de diferentes adsorbentes para la
purificación de hidrógeno*

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Francisco Díez de los Ríos Priego

DIRECTORES: Leticia Pérez Rial
Miguel Ángel Álvarez Feijoo

CURSO ACADÉMICO: 2023-2024

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Análisis termogravimétrico de diferentes adsorbentes para la
purificación de hidrógeno*

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Cuerpo General

Universida_deVigo

RESUMEN

En el contexto de una crisis energética global y la urgente necesidad de encontrar alternativas sostenibles, la búsqueda de nuevos vectores energéticos y combustibles renovables ha adquirido una relevancia crítica. La transición energética es fundamental para mitigar los efectos del cambio climático y reducir la dependencia de los combustibles fósiles. Dentro de esta transición, el hidrógeno (H_2) se posiciona como un elemento clave debido a su versatilidad en aplicaciones industriales, transporte y capacidad para almacenar y transportar energía de manera eficiente, lo que lo posiciona como un recurso clave en la mitigación del cambio climático. Sin embargo, su producción eficiente y sostenible sigue siendo un desafío. La obtención de H_2 puro mediante la adsorción de gases como CO, CO_2 y CH_4 representa una vía prometedora en esta dirección. En este contexto, el presente trabajo se enfoca en la evaluación de diferentes adsorbentes, tanto físicos como químicos, mediante análisis termogravimétricos (TGA) cuyo objetivo principal es determinar cuál de estos materiales puede ser el adsorbente más eficaz en la captura de estos gases. Este enfoque busca contribuir al desarrollo de tecnologías más eficientes y sostenibles para la producción de hidrógeno, apoyando así la transición hacia una economía energética más verde y sostenible.

PALABRAS CLAVE

Adsorbente, Purificación, Hidrógeno, Análisis termogravimétrico, Gas de síntesis.

AGRADECIMIENTOS

A mis tutores, por su invaluable orientación y tiempo dedicado, así como la ayuda que han prestado con los problemas que han ido surgiendo durante la realización de este trabajo de fin de grado.

A mis queridos padres, su amor incondicional y aliento han sido mi mayor fortaleza en este viaje académico, impulsándome hacia adelante con su confianza y amor inquebrantables.

A mis compañeros, por ser parte de este viaje y por inspirarme constantemente a superar mis límites. Su incondicional apoyo, amistad y lealtad han enriquecido cada momento de esta experiencia compartiendo desafíos, triunfos y aprendizajes que nunca olvidaré.

A mi hermana, por enseñarme a mirar la vida con una sonrisa, por su valentía, por ser un reflejo de los pasos que he dado a lo largo de mi vida y, sobre todo, por su capacidad para enfrentar desafíos, como este al que se enfrentará dentro de un par de años.

CONTENIDO

1	Introducción y objetivos.....	1
1.1	Introducción y motivación	1
1.2	Objetivos	1
1.3	Estructura del trabajo	2
2	Estado del arte	3
2.1	Problemática energética	3
2.1.1	Crisis energética actual.....	3
2.1.2	Política energética y transición.....	4
2.2	Combustibles alternativos y vectores energéticos	5
2.2.1	Combustibles alternativos	5
2.2.2	Vectores energéticos.....	6
2.3	Importancia del hidrógeno	6
2.3.1	Contenido energético.....	7
2.4	Producción de hidrógeno	8
2.4.1	Hidrógeno verde	9
2.4.2	Hidrógeno azul	10
2.4.3	Hidrógeno gris.....	11
2.5	Técnicas de purificación del hidrógeno	11
2.5.1	Destilación criogénica	12
2.5.2	Separación con membranas	12
2.5.3	Adsorción	13
2.6	Proceso de adsorción.....	14
2.6.1	Tipos de adsorbentes	15
3	Desarrollo del tfg.....	27
3.1	Adsorbentes analizados.....	27
3.2	Descripción ensayos de adsorción	31
3.3	Caracterización propiedades de los adsorbentes: análisis termogravimétrico (TGA)	33
4	Resultados y Discusión	37
4.1	Dolomitas	37
4.2	Zeolitas.....	38
4.3	Harina de basalto.....	39
4.4	Harina de lava volcánica	40
4.5	Caolin y metacaolín	41
4.6	Carbón activo	42

4.7	Conchas de bivalvo	42
4.8	Óxido de calcio	44
4.9	Óxido de magnesio.....	45
4.10	Cal agrícola dolomita	46
5	Conclusiones y líneas futuras	49
5.1	Conclusiones	49
5.2	Líneas futuras	50
6	Bibliografía.....	51
	Anexo I: Implicaciones Sociales, y/o Económicas, y/o Ambientales	57
	Anexo II: Reflexiones Éticas y Sociales	59

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1. Distribución global del consumo de energía.	3
Figura 2-2. Plan Estratégico de Tecnología Energética	5
Figura 2-3 Esquema de los métodos de obtención de hidrógeno.	8
Figura 2-4. Clasificación de los métodos de producción de hidrógeno.	9
Figura 2-5. Esquema del proceso de obtención de hidrógeno verde	9
Figura 2-6. Esquema del proceso de obtención de hidrógeno azul	10
Figura 2-7. Esquema del proceso de obtención de hidrógeno gris	11
Figura 2-8. Esquema del proceso de destilación criogénica	12
Figura 2-9. Esquema de separación por membrana	13
Figura 2-10. Proceso de adsorción de partículas.	13
Figura 2-11. Mecanismo de adsorción física y adsorción química.	15
Figura 2-12. Clasificación de adsorbentes según su naturaleza	16
Figura 2-13. A) Estructura molecular de zeolita tipo A, compuesta por 8 celdas de sodalita. B) Estructura molecular de zeolita tipo X, compuesta por 10 celdas de sodalita C) Aspecto físico de la zeolita.	17
Figura 2-14. Aspecto físico de la zeolita 13X	17
Figura 2-15. A) Estructura molecular del caolín B) Aspecto físico del caolín.	18
Figura 2-16. A) Estructura molecular del metacaolín B) Aspecto físico del metacaolín.....	19
Figura 2-17. A) Estructura interna del carbón activo y B) Aspecto físico del carbón.	19
Figura 2-18. Estructura estequiométrica de la dolomita B) Aspecto físico de la dolomita.....	21
Figura 2-19. A) Estructura molecular del óxido de magnesio B) Aspecto físico del óxido de magnesio	21
Figura 2-20. A) Estructura molecular del óxido de calcio B) Aspecto físico del óxido de calcio ..	22
Figura 2-21. A) Estructura de concha de molusco. B) Aspecto de una muestra de concha calcinada .	23
Figura 2-22. Aspecto físico de la harina de basalto	24
Figura 2-23. Aspecto físico de la lava volcánica.....	24
Figura 2-24. Aspecto físico de la cal agrícola dolomita.	25
Figura 3-1 Adsorbentes estudiados	27
Figura 3-2. Esquema montaje experimental adsorción. Fuente: Autoría propia.....	32
Figura 3-3. Reactor de adsorción utilizado. B) Distribución de materiales en el interior del reactor de adsorción.....	32
Figura 3-4. Vista seccionada del Labsys Evo 1180.....	33
Figura 3-5. Configuración de las válvulas.....	34
Figura 3-6. Parámetros ajustables del proceso.	34

Figura 3-8. A) Muestra del crisol de alúmina y B) Fotografía de la balanza del laboratorio de química.	35
Figura 3-9. A) Pérdida de peso asociada a ciertas transformaciones tales como pirolisis, deshidroxilación o deshidratación. B) Ganancia de peso asociada a ciertas reacciones como la adsorción, la corrosión o la oxidación.	35
Figura 3-10. Gráfica temperatura-tiempo de una de las muestras analizadas.	36
Figura 4-1. Análisis termogravimétrico dolomitas.	37
Figura 4-2. Análisis termogravimétrico zeolitas.	38
Figura 4-3. Análisis termogravimétrico zeolita 13X.	39
Figura 4-4. Análisis termogravimétrico harina de basalto.	40
Figura 4-5. Análisis termogravimétrico harina de lava volcánica.	40
Figura 4-6. Análisis termogravimétrico caolín y metacaolín.	41
Figura 4-7. Análisis termogravimétrico carbón activo.	42
Figura 4-8A Análisis termogravimétrico conchas de bivalvo.	43
Figura 4-9. Análisis termogravimétrico del óxido de calcio.	44
Figura 4-10. Análisis termogravimétrico del óxido de calcio seco y saturado.	45
Figura 4-11. Análisis termogravimétrico del óxido de magnesio.	46
Figura 4-12. Análisis termogravimétrico de la cal agrícola dolomita.	47

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1. Contenido energético de diferentes combustibles (a 25 °C y 1 atm).	8
Tabla 2-1 Características y rendimiento de los principales procesos de purificación de oxígeno. ...	14
Tabla 3-1. Textura y tratamientos aplicados a los adsorbentes empleados en el laboratorio.....	29
Tabla 4-1. Aspecto físico y composición de los adsorbentes analizados en el laboratorio.....	31

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción y motivación

En las últimas décadas el mundo se ha enfrentado a un gran desafío: el cambio climático. Las emisiones de gases de efecto invernadero, principalmente dióxido de carbono (CO_2), están provocando un calentamiento global que está teniendo graves consecuencias para el planeta y sus habitantes. Los combustibles fósiles, como el petróleo, el gas natural y el carbón, son la principal fuente de energía del mundo y son responsables de la mayor parte de estas emisiones. Por ello, es necesario encontrar alternativas limpias y sostenibles que permitan reducir la dependencia de los combustibles fósiles y combatir el cambio climático [1].

El hidrógeno (H_2) se postula como una alternativa prometedora, con gran potencial de aplicación en diversos sectores tales como la producción de energía, el transporte y la industria. Se trata de un elemento químico que no produce emisiones de CO_2 cuando se quema. Además, es abundante en la naturaleza y se puede obtener a partir de diversas fuentes como el agua, el gas natural o el carbón. Sin embargo, su uso a gran escala aún se encuentra en una fase inicial, ya que el hidrógeno se obtiene a partir de sus fuentes naturales y por ello suele contener impurezas que limitan su uso. Esto precisa de un proceso de purificación para eliminar estas sustancias y obtener un producto puro de calidad [2].

Existen diferentes vías de obtención de hidrógeno como son la gasificación, fermentación oscura, electrólisis, oxidación parcial, etc. siendo una de las predominantes en la actualidad el reformado con vapor de agua. Este método permite la obtención de H_2 a partir de glicerina u otras materias primas dando como resultado una corriente gaseosa rica en hidrógeno (H_2), metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) y monóxido de carbono (CO), denominada gas de síntesis. Tanto el hidrógeno generado por esta vía como por otras debe ser purificado con el objetivo de obtener un hidrógeno de alta pureza.

La purificación del hidrógeno tiene numerosas ventajas, entre las que destacan una mejora en la seguridad puesto que las impurezas pueden ser tóxicas o inflamables, por lo que su eliminación reduce los riesgos asociados al uso del H_2 . Por otro lado, supone un aumento de eficiencia ya que las impurezas pueden reducir el rendimiento de los procesos que utilizan hidrógeno, por lo que su eliminación mejora la efectividad de estos procesos.

En la actualidad, la purificación del hidrógeno juega un papel clave en la transición energética, ya que la creciente demanda de hidrógeno de alta pureza para aplicaciones limpias y sostenibles está impulsando el desarrollo de nuevos métodos de purificación más eficientes y económicos.

1.2 Objetivos

El presente trabajo se centra en el análisis termogravimétrico (TGA) de diferentes adsorbentes, tanto naturales como comerciales, que pueden ser utilizados en el proceso de purificación de hidrógeno

contenido en una mezcla gaseosa. Este proceso se realizará mediante adsorción por oscilación de presión, técnica conocida como PSA (Pressure Swing Adsorption).

El principal objetivo de este trabajo consiste en identificar aquellos adsorbentes que puedan resultar más adecuados para la obtención de hidrógeno de alta pureza. Para ello, se analizarán diferentes adsorbentes comerciales y otros menos conocidos y explotados industrialmente, siendo en su mayoría de bajo coste y/o teniendo la consideración de residuos. Dichos adsorbentes han sido escogidos en base a estudios previos o a su posible potencial para purificar hidrógeno por ser materiales naturales, de amplia disponibilidad y altamente porosos. Para alcanzar este objetivo, se realizarán análisis termogravimétricos de los diferentes materiales seleccionados.

1.3 Estructura del trabajo

Para facilitar la comprensión del presente Trabajo Fin de Grado en este apartado se muestra una breve descripción de los diferentes puntos abordados en el mismo:

- Introducción, motivación y objetivos: En primer lugar, se presentan de manera concisa los motivos que han llevado a la realización de este trabajo, así como los objetivos que se pretender alcanzar.
- Estado del arte: En este apartado se aborda el desafío energético a nivel mundial y la necesidad de explorar nuevas fuentes de energía. Se examina la relevancia del hidrógeno como una alternativa a los combustibles fósiles, analizando diversos procesos y metodologías para la obtención de H₂. En este sentido, se proporciona una descripción detallada del proceso de adsorción y, además, se lleva a cabo una clasificación exhaustiva de los distintos tipos de adsorbentes analizados, detallando su origen, composición y sus principales propiedades.
- Desarrollo: En esta sección se realiza una clasificación de los adsorbentes estudiados en función de si han recibido o no pretratamiento o se encuentren saturados. Además, se proporciona información sobre su textura, composición y aspecto físico mediante fotografías tomadas de las propias muestras en el laboratorio. En segundo lugar, se describe detalladamente el proceso llevado a cabo en el laboratorio para realizar los ensayos termogravimétricos, desde la preparación de la muestra, pasando por la configuración de parámetros del software que controla el ciclo de calentamiento, hasta la finalización del mismo y lavado del crisol. Se aporta también información relativa a cómo se ha llevado a cabo los ensayos de adsorción que han dado lugar a los adsorbentes saturados.
- Resultados obtenidos: En este apartado se lleva a cabo un análisis de los ensayos realizados en la TG. Se analiza el comportamiento de las curvas termogravimétricas obtenidas de acuerdo con las características y propiedades de los materiales adsorbentes, explicando los fenómenos químicos que tienen lugar durante el ciclo de calentamiento.
- Conclusiones y líneas futuras: En esta sección se busca recoger y resumir toda la información adquirida previamente con el propósito de comparar los distintos materiales adsorbentes y determinar cuál presenta un rendimiento más eficaz en la adsorción de gases con el fin de obtener hidrógeno lo más puro posible. Finalmente, se plantean las posibles direcciones que se pueden seguir en investigaciones futuras en este ámbito de trabajo.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 Problemática energética

2.1.1 Crisis energética actual

A lo largo de la historia, la cantidad de energía utilizada diariamente por la humanidad ha experimentado un incremento notable. En la actualidad, la mayor parte de la energía proviene del petróleo (33 %), el carbón (27 %), el gas natural (21 %) y la energía nuclear (6 %), como se observa en la Figura 2-1. A medida que la demanda mundial de energía sigue creciendo, nos enfrentamos a un agotamiento cada vez más rápido de las reservas de recursos fósiles como el petróleo, el gas natural y el carbón [3].

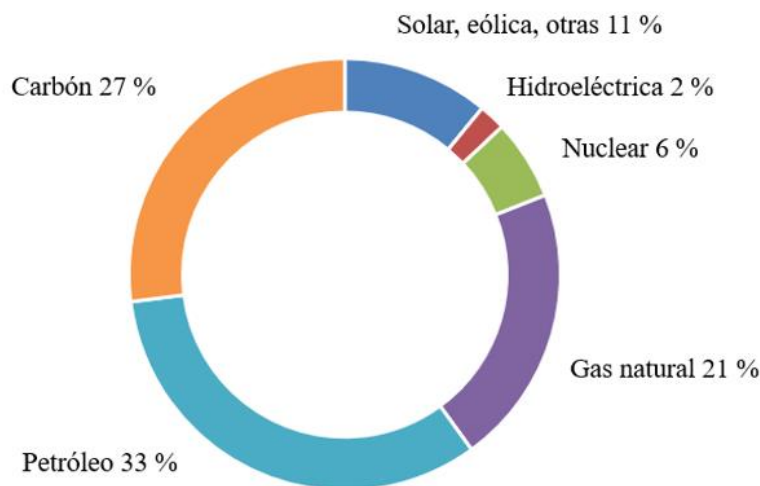


Figura 2-1. Distribución global del consumo de energía.

En el año 2021, se manifestaron tensiones en los mercados energéticos como resultado de diversos factores, incluyendo la pronta recuperación económica tras la pandemia del COVID-19. Esta situación evolucionó hacia una auténtica crisis energética a nivel global después de la invasión de Ucrania por parte de Rusia en febrero de 2022. Los precios del gas natural alcanzaron niveles históricos sin precedentes, generando un aumento también significativo en el precio de la electricidad en ciertos mercados. Cabe destacar que los precios del petróleo se encuentran en su punto más alto desde 2008.

Este incremento en los costos energéticos ha contribuido a una inflación alarmante, empujando a algunas familias hacia la pobreza, forzando a ciertas fábricas a reducir su producción o incluso a cerrar, y desacelerando el crecimiento económico.

A pesar de que la actual crisis energética comparte algunas similitudes con la crisis petrolera de 1970, existen diferencias significativas. La crisis actual afecta a todos los combustibles fósiles, a diferencia de las fluctuaciones abruptas de precios observadas en la década de 1970, que se limitaron principalmente al petróleo. En ese momento, la economía mundial dependía más del petróleo y menos del gas.

En Europa, algunas fábricas con un elevado consumo de gas se han visto obligadas a reducir su producción debido a la escasez de suministros. Por otro lado, en China, algunas empresas han experimentado cortes de energía directos. Incluso en las economías avanzadas, el aumento de los precios ha afectado a los hogares vulnerables, generando tensiones económicas, sociales y políticas significativas [5].

2.1.2 Política energética y transición

Como se ha mencionado anteriormente, desde la crisis del petróleo en los años 70 Europa ha disfrutado durante muchos años de suministros energéticos abundantes y baratos. El fácil acceso a los recursos, la falta de límites a las emisiones de carbono y los mandatos del mercado comercial no sólo nos han mantenido dependientes de los combustibles fósiles, sino que también han sofocado la innovación y la inversión en nuevas tecnologías energéticas. Este fenómeno ha sido descrito como la falla de mercado más grande y profunda jamás observada. Los países europeos se han visto obligados a actuar juntos para lograr la sostenibilidad, la seguridad y la competitividad en el sector energético [6].

El cambio climático, la seguridad del suministro energético y la competitividad son desafíos inseparables, multifacéticos y requieren una respuesta coordinada. Para ello, Europa cuenta con importantes institutos nacionales de investigación energética y excelentes grupos de investigación que trabajan en universidades y centros especializados. Sin embargo, aunque persiguen objetivos similares, determinan sus estrategias y planes de trabajo de forma individual. Las herramientas tradicionales utilizadas para coordinar los esfuerzos (por ejemplo, proyectos y redes) ya no son suficientes. Se precisa pues, de una cooperación más estrecha a nivel comunitario que permitirá un uso más eficiente de los recursos. Por esta razón, se está apostando por la creación de una Unión Europea para la investigación en el ámbito de la energía que tiene como fin promover la transición del actual modelo de cooperación en proyectos al nuevo modelo de cooperación mediante la implementación de programas, cuyo objetivo es alinear estos programas con las prioridades del Plan Estratégico Europeo de Tecnología Energética, es decir, conectar las capacidades distribuidas existentes y establecer asociaciones a largo plazo con la industria [7].

El Plan Estratégico Europeo de Tecnología Energética (Plan EETE) es uno de los pilares principales en materia de innovación, investigación y competitividad para la Unión de la Energía creada en 2015. Dicho Plan promueve la cooperación entre países de la Unión Europea, instituciones de investigación y diferentes empresas y resulta clave en el impulso de una transición hacia un sistema energético climáticamente neutro a través del desarrollo de tecnologías bajas en carbono y competitivas en costes [8].

Las actividades recogidas en el Plan EETE se agrupan en 10 acciones clave en materia de investigación e innovación contemplando la adopción de las medidas estudiadas en los diferentes mercados, así como los marcos financieros o reglamentarios [9]:

- Integración de tecnologías renovables en los sistemas energéticos.
- Reducción de costes de las tecnologías.
- Nuevas tecnologías y servicios para los consumidores.
- Resiliencia y seguridad en los sistemas energéticos.
- Nuevos materiales y tecnologías para edificios.

- Eficiencia energética para la industria.
- Competitividad en el sector mundial de las baterías y la movilidad eléctrica.
- Combustibles renovables y bioenergía.
- Captura y almacenamiento de carbono.
- Seguridad nuclear.

Las acciones recogidas en el Plan son implementadas por catorce grupos de trabajo expertos en cada una de las tecnologías clave (véase Figura 2-2). Así, los programas conjuntos que se pueden implementar a través de la alianza incluyen aquellos relacionados con la ciencia energética básica y la tecnología de difusión, y demuestran avances y aumentos en la cantidad de eficiencia energética.

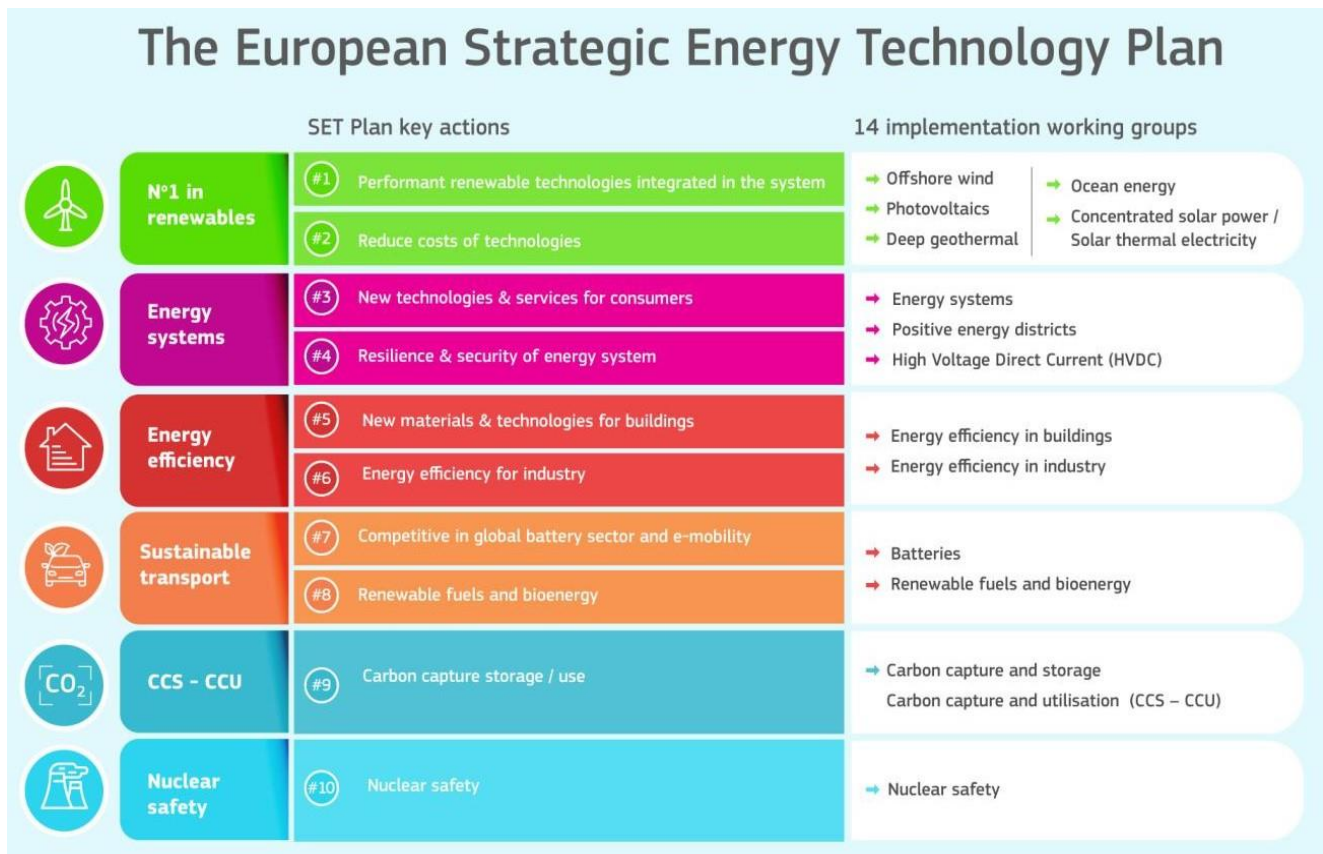


Figura 2-2. Plan Estratégico de Tecnología Energética [8].

En este contexto, el Instituto Europeo de Tecnología podría ser el vehículo adecuado para lograr este objetivo a través de una comunidad de conocimiento e innovación, además de servir como fuente de financiación para la investigación y el desarrollo de nuevos vectores energéticos [10].

2.2 Combustibles alternativos y vectores energéticos

En un mundo cada vez más consciente de la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y mitigar los impactos del cambio climático, la búsqueda de combustibles alternativos y vectores energéticos sostenibles se ha convertido en una prioridad crucial. Los combustibles alternativos y los vectores energéticos ofrecen la promesa de reducir la dependencia de los combustibles fósiles y de contribuir a un futuro energético más limpio y sostenible.

2.2.1 Combustibles alternativos

Los combustibles alternativos son aquellos combustibles o fuentes de energía que sustituyen, al menos en parte, a los combustibles fósiles clásicos (petróleo, carbón y gas natural). Estos ofrecen una serie de ventajas sobre los combustibles fósiles tradicionales, ya que reducen la dependencia de los

combustibles fósiles importados, contribuyen a la descarbonización de la economía y ayudan a mejorar la calidad del aire. Sin embargo, también presentan algunas desventajas como el coste de producción, que puede ser superior al de los combustibles fósiles tradicional y además requiere de una infraestructura necesaria para su distribución y suministro, pudiendo ser limitada [11]. Entre los principales combustibles alternativos encontramos:

- Biodiesel
- Bioetanol
- Gas natural y sus derivados: GNC (gas natural comprimido), GNL (gas natural licuado), así como el GLP (gas licuado del petróleo).

2.2.2 Vectores energéticos

Cuando hablamos de vectores energéticos, nos referimos a cualquier dispositivo capaz de almacenar energía, ofreciendo una gran flexibilidad en cuanto a la gestión y distribución de la energía, permitiendo adaptarse a diferentes demandas y necesidades energéticas en distintos sectores [12]. Por lo general, suelen estar vinculados a una instalación anterior que permite obtener la energía y a una instalación posterior que la libera. La principal diferencia respecto a las fuentes de energía primarias es que estas últimas son los recursos naturales disponibles en forma directa o indirecta que no necesitan de ninguna modificación química o física para su uso energético.

Hoy en día, a nuestro alrededor se pueden observar una gran cantidad de vectores (pilas, baterías, condensadores, hidrógeno, amoníaco, sales fundidas, agua contenida en una represa, etc.) y el proceso de conversión de energía atrae un mayor interés por parte de la industria. Algunos de los principales vectores energéticos son:

- Baterías solares. Compuestas por celdas fotovoltaicas, aceleran el flujo de electrones con el fin de liberar reacciones químicas y que, posteriormente, estas se vuelven a transformar en electricidad para verse a la red de los hogares.
- Hidrógeno. Es posible separar las moléculas de hidrógeno y las de oxígeno para conservar la energía. El dispositivo más usado en este sentido es la pila de combustible, que se está empezando a incorporar cada vez más en vehículos.
- Amoníaco. Mediante el óxido de nitrógeno, es posible almacenar la energía con mayor eficiencia incluso que el hidrógeno. Sin embargo, no es un vector del que se estén explorando demasiadas posibilidades en la actualidad ya que su principal problema es que da lugar a reacciones químicas inestables.

Debido a la necesidad de almacenamiento de energía y de nuevos vectores, el hidrógeno se postula como uno de los vectores energéticos con más potencial para mejorar la eficiencia energética y la conservación del medio ambiente. El hidrógeno podría ayudar a resolver los problemas de almacenamiento y transporte de energía que en el futuro requerirán el uso de mucha energía renovable, pero al mismo tiempo en el período de transición permitirá el uso de combustibles fósiles de manera más eficiente y menos contaminante. Los estudios continúan demostrando que la utilidad del hidrógeno como portador de energía radica en el surgimiento de la pila de combustible como sistema que convierte la energía almacenada en el hidrógeno en electricidad y calor. De esta manera, se abrirá un nuevo futuro energético que puede soportar tanto energías renovables como energía nuclear, con algunas funciones similares, pero a diferentes escalas.

2.3 Importancia del hidrógeno

El hidrógeno es el elemento más simple y abundante de la Tierra. Ocupa un lugar predominante en nuestro sistema energético actual ya que el hidrógeno se encuentra, junto al carbono, en forma de moléculas conocidas genéricamente como hidrocarburos. La característica fundamental del hidrógeno es que, aunque no es una fuente energética en sí, es un portador de energía como la electricidad, puesto que toda energía que puede convertirse en electricidad puede convertirse también en hidrógeno. De este

modo el hidrógeno es un vector energético que complementa perfectamente a la electricidad para almacenar y transportar la energía. Además, mediante el uso de las pilas de combustible alimentadas por hidrógeno, es capaz de almacenar energía sin que se produzca descarga, con las que se consigue una alta eficiencia en la generación de electricidad [13]. Las propiedades más destacables del hidrógeno se pueden resumir en las siguientes:

- Más eficiente que otros combustibles.
- Inagotable y seguro.
- Fácilmente almacenable y transportable.
- No altera el estado de la atmósfera, no contamina.
- Económico de producir.

Ante las emisiones de CO₂ asociada a la combustión de hidrocarburos, el hidrógeno está despertando un mayor interés en su uso directo como fuente de energía. Aunque su uso directo como fuente de energía lleva muchos años atrayendo la atención, los desafíos técnicos y comerciales han dificultado su uso generalizado. En la actualidad, el hidrógeno se utiliza en la refinería (para eliminar el azufre del petróleo crudo), la producción de fertilizantes, la reducción de minerales metálicos y una amplia gama de aplicaciones industriales en las industrias química, textil, electrónica y combustibles de aviación [14]. Cabe destacar que el empleo más relevante del hidrógeno fue su uso en forma líquida como combustible para los cohetes Saturn V empleados en el viaje del Apolo 11. En la primera fase del despegue, los cinco motores F-1 del Saturn V usaban queroseno y oxígeno como combustibles. Pero en la segunda y tercera etapas, los motores J-2 empleaban hidrógeno y oxígeno, siendo los encargados de poner la sonda en órbita y proporcionar el empuje final hacia la Luna [15].

En el futuro, el hidrógeno ofrece muchas aplicaciones potenciales que podrían ampliarse significativamente en una variedad de áreas de uso final, desde el transporte hasta la energía y la industria. Por ejemplo, el hidrógeno se puede utilizar en pilas de combustible para propulsar turismos, vehículos comerciales, camiones, autobuses, ferrocarriles y barcos. Además del transporte, el hidrógeno se puede utilizar en pilas de combustible para generar electricidad, para almacenar energía y/o distribuirla.

Conviene mencionar que estas pilas de combustible se encontrarán a bordo de los nuevos submarinos S-80 Plus de la Armada Española. Estos submarinos estarán equipados con un sistema de propulsión independiente del aire (AIP) que utiliza hidrógeno como combustible y permitirá navegar en inmersión durante períodos de tiempo más prolongados sin necesidad de emerger para recargar las baterías, así como mejorar su discreción y capacidad operativa. El sistema AIP de los S-80 está compuesto por un reformador de bioetanol, una pila de combustible y un sistema de almacenamiento de hidrógeno. El reformador convierte el bioetanol en H₂ y CO₂. Posteriormente, el H₂ se almacena en tanques criogénicos a una temperatura de -253 °C mientras que la pila de combustible combina el hidrógeno con el oxígeno del aire para producir electricidad.

El hecho de que el hidrógeno pueda utilizarse en una variedad de aplicaciones en muchos sectores lo convierte en un candidato ideal para desempeñar un papel clave en la transformación del sistema energético. No obstante, para que se produzca esta transición, la oferta debe satisfacer la demanda.

2.3.1 *Contenido energético*

Dado que el H₂ emerge como un vector energético clave en el panorama actual debido a su capacidad para liberar energía cuando se combina con oxígeno, la evaluación de esta energía se realiza a través de parámetros como el Poder Calorífico Superior (PCS) y el Poder Calorífico Inferior (PCI). La diferencia entre el PCS y el PCI radica en el calor de vaporización del agua, representando la energía necesaria para vaporizar un combustible líquido a uno gaseoso, así como la energía empleada en la conversión del agua en vapor. Es importante señalar que los combustibles gaseosos no requieren energía para su vaporización. Dado que el agua producida durante un proceso de combustión o en una reacción electroquímica en una pila de combustible se encuentra en forma de vapor, el Poder Calorífico Inferior

refleja la cantidad de energía disponible para realizar trabajo externo [16]. En la Tabla 1 se detallan el PCS y el PCI de diversos combustibles:

Combustible	PCS	PCI
Hidrógeno	141,86 MJ/kg	119,93 MJ/kg
Metano	55,53 MJ/kg	50,02 MJ/kg
Propano	50,36 MJ/kg	45,6 MJ/kg
Gasolina	47,5 MJ/kg	44,5 MJ/kg
Diesel	44,8 MJ/kg	42,5 MJ/kg
Metanol	19,96 MJ/kg	18,05 MJ/kg

Tabla 1-1. Contenido energético de diferentes combustibles (a 25 °C y 1 atm) [16].

2.4 Producción de hidrógeno

Como se ha mencionado anteriormente, el hidrógeno (H_2) es considerado el elemento más abundante de la corteza terrestre representando el 92 % de la totalidad, sin embargo, para obtener hidrógeno este debe separarse de los demás elementos ya que no es una fuente de energía primaria al no encontrarse libre en la naturaleza.

En la actualidad, más del 95 % del hidrógeno se obtiene a partir de combustibles fósiles. Se trata de un vector energético que se encuentra en auge ya que está acaparando más atención debido a que permite reducir las emisiones de dióxido de carbono mediante su empleo. Además, presenta una combustión limpia al combinarse con oxígeno ya que se obtiene únicamente agua como producto de la reacción. Sin embargo, diferentes fuentes de energía pueden ser utilizadas para producir hidrógeno, pero únicamente puede considerarse sostenible si la energía necesaria para la producción proviene de fuentes de energía renovables [10]. En la Figura 2-3 se pueden observar las diferentes vías de obtención de hidrógeno.

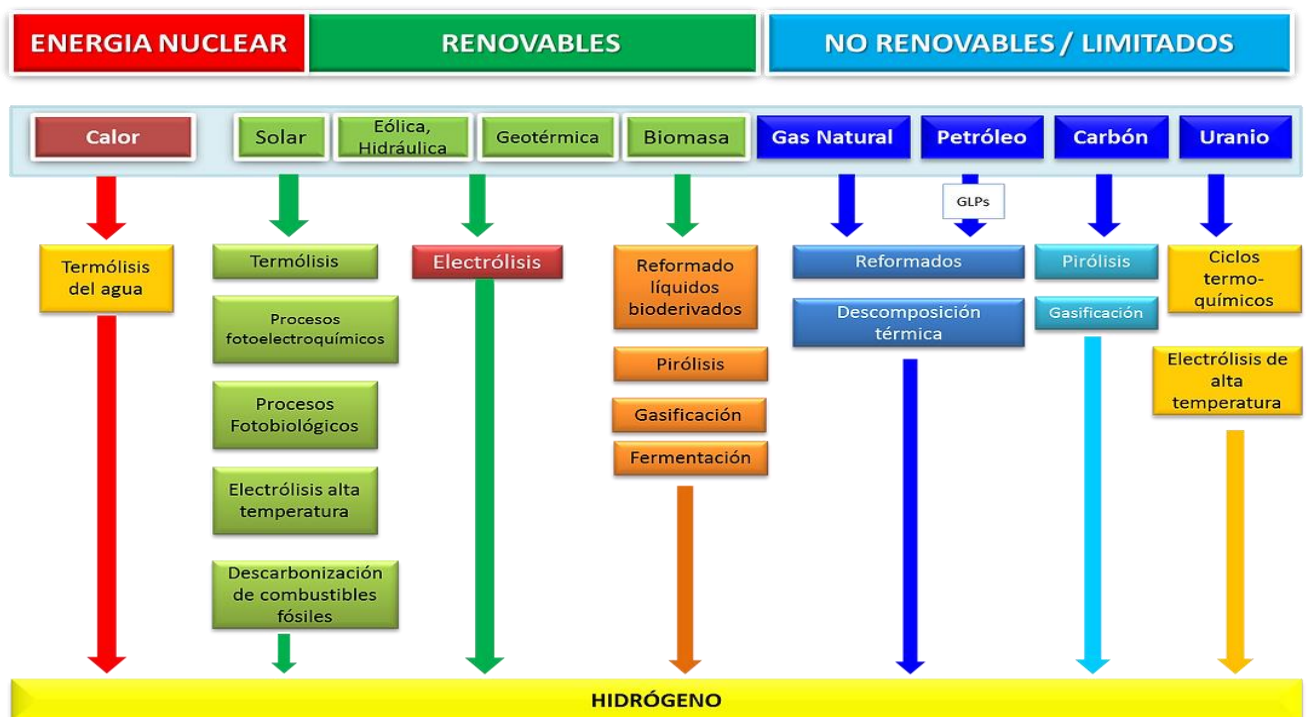


Figura 2-3 Esquema de los métodos de obtención de hidrógeno [13].

La producción de H_2 puede clasificarse en tres grupos principales: verde (basada en energía renovable), azul (basada en gasificación de carbón y gas natural, junto con sistemas de generación de hidrógeno con captura y almacenamiento de carbono) y gris (basada en combustibles fósiles convencionales) tal y como se puede observar en la Figura 2-4 [17].

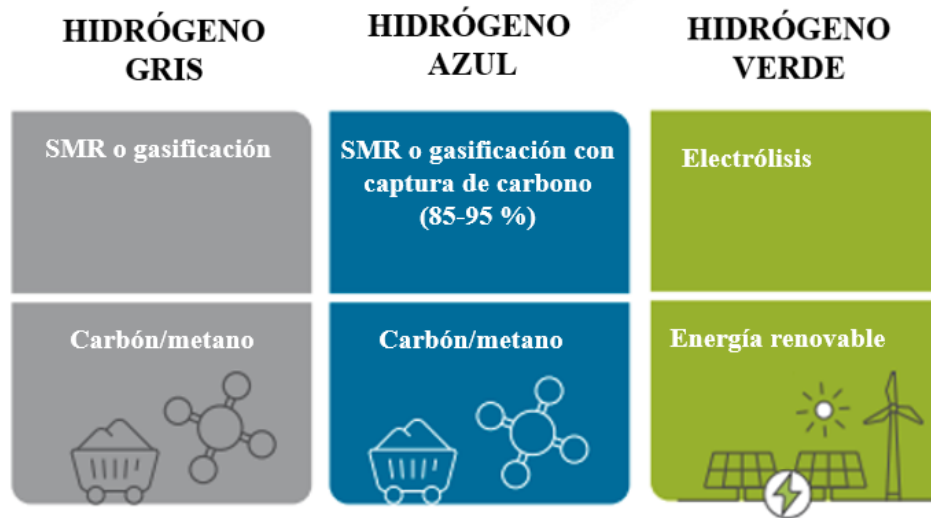


Figura 2-4. Clasificación de los métodos de producción de hidrógeno [17].

2.4.1 Hidrógeno verde

El hidrógeno verde es el término que se utiliza para describir la generación de hidrógeno basada en energía renovable. El hidrógeno verde se obtiene de la electrólisis del agua con electricidad procedente de fuentes de energía renovables o fuentes de energía de bajas emisiones de carbono. Un esquema del proceso de obtención es mostrado en la Figura 2-5.

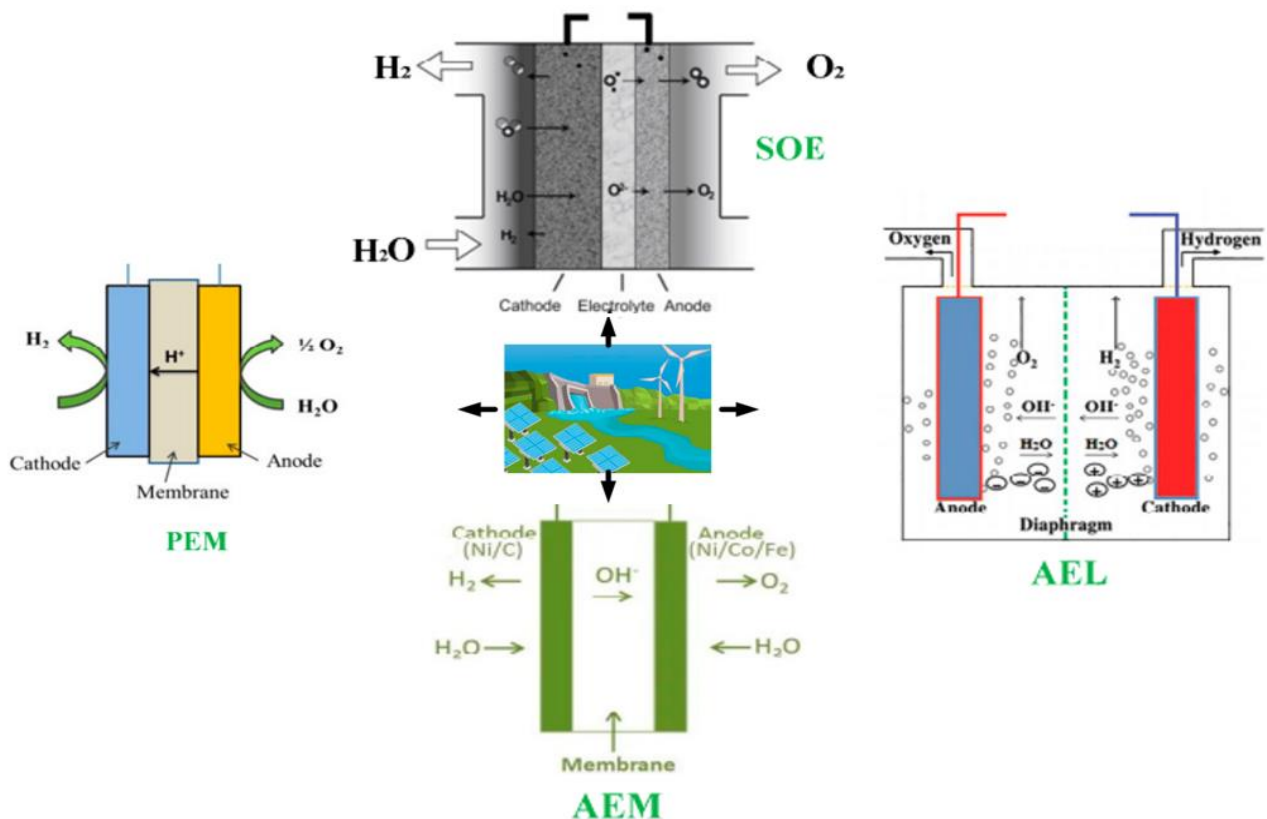


Figura 2-5. Esquema del proceso de obtención de hidrógeno verde [17].

Actualmente existen numerosos procesos de obtención de hidrógeno como la fotocatálisis, fotoelectrólisis, electrólisis alcalina, electrólisis de membrana de intercambio de protones o electrólisis de óxido sólido. Sin embargo, el proceso más utilizado comercialmente para producir hidrógeno es la electrólisis del agua. Este proceso consiste en descomponer el agua en sus componentes elementales, hidrógeno y oxígeno, utilizando una corriente eléctrica. Los iones positivos (H^+) son atraídos por el cátodo por el potencial eléctrico, mientras que los iones negativos (OH^-) son atraídos por el ánodo. Algunos de los métodos de electrólisis del agua que se muestran en la figura siguiente son la electrólisis alcalina del agua (AEL), la electrólisis del agua con membrana de intercambio de protones (PEM), la electrólisis del agua con óxido sólido (SOE) y la electrólisis del agua con membrana de intercambio aniónica alcalina (AEM) [18].

2.4.2 Hidrógeno azul

La mayoría del hidrógeno convencional se produce a partir de combustibles fósiles, principalmente mediante la oxidación parcial del metano y el reformado del gas natural (véase Figura 2-6). El gas natural sin procesar contiene gas de sulfuro de hidrógeno (H_2S), que se elimina del gas durante la primera etapa de procesamiento por desulfuración, es decir, el proceso que se utiliza para extraer azufre del gas H_2S .

Otra manera común de obtener hidrógeno es a través de la gasificación del carbón. Los sistemas basados en gasificación son tecnologías eficientes y respetuosas con el medio ambiente que permiten producir electricidad a bajo costo. En este proceso, las materias primas hechas de carbono se convierten en un gas llamado gas de síntesis, que es una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno. Esto sucede en un gasificador, donde las materias primas se combinan con vapor y oxígeno a altas temperaturas y moderada presión.

En las primeras etapas de la gasificación, el aumento de la temperatura en el gasificador hace que las materias primas liberen alquitranes, aceites, fenoles e hidrocarburos gaseosos. Estos productos luego reaccionan para formar hidrógeno (H_2), monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO_2). El carbono restante después de esta etapa reacciona con oxígeno, vapor, dióxido de carbono e hidrógeno para contribuir aún más a la mezcla de gas final.

La formación de metano (CH_4), a través de dos reacciones específicas, se ve favorecida en condiciones de alta presión y bajas temperaturas, siendo esta una reacción que libera gran cantidad de energía que no utiliza oxígeno, lo que mejora la eficiencia de la gasificación y el valor calórico final del gas de síntesis.

En general, alrededor del 70 % del valor calórico del combustible de entrada está relacionado con los componentes CO y H_2 del gas, aunque este porcentaje puede variar dependiendo del tipo de gasificador [19].

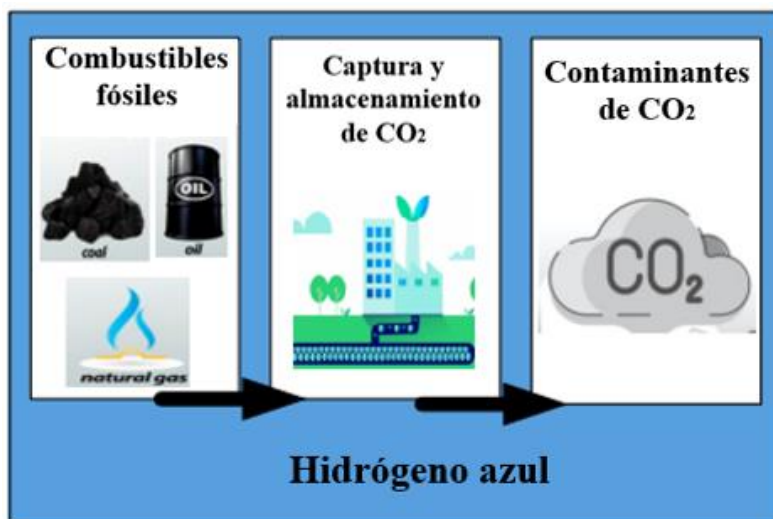


Figura 2-6. Esquema del proceso de obtención de hidrógeno azul [17].

2.4.3 Hidrógeno gris

El hidrógeno gris es el resultado del reformado con vapor de carbón o gas natural sin la adición, el uso o el almacenamiento de carbono. Más del 40 % del hidrógeno gris se produce como subproducto de otros procesos químicos. El hidrógeno gris se utiliza principalmente en la industria petroquímica y en la producción de amoníaco.

La principal desventaja del hidrógeno gris es debido a las importantes emisiones de CO_2 que se generan durante la síntesis de hidrógeno, que se estiman en alrededor de 830 Mt de CO_2 al año [20]. Debido a que el carbón posee las reservas más grandes de cualquier combustible fósil en el mundo, la gasificación del carbón es con frecuencia la técnica más utilizada. China, en particular, genera una gran cantidad de hidrógeno mediante gasificación del carbón debido al alto costo del gas natural y la abundancia de reservas de carbón [21]. Sin embargo, una técnica probada que genera hidrógeno a un precio razonable es reformado con vapor de gas natural (SMR) sin utilización de carbono. En este proceso, el gas natural, que es principalmente metano, se combina con vapor de agua a alta temperatura en presencia de un catalizador, generalmente a base de níquel. Esta reacción química produce una mezcla de hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono.

Posteriormente, la mezcla resultante se somete a un proceso de conversión en un convertidor de desplazamiento, donde el monóxido de carbono y el vapor de agua se transforman en dióxido de carbono y más hidrógeno. Luego, el gas convertido se enfría y se purifica en una unidad de adsorción por oscilación de presión (PSA), lo que resulta en la obtención de gas de hidrógeno puro [22]. La Figura 2-7 muestra la producción de hidrógeno gris.

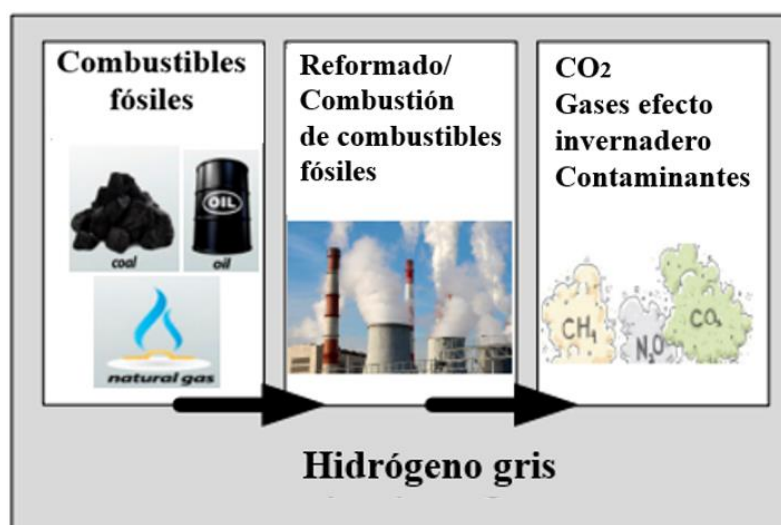


Figura 2-7. Esquema del proceso de obtención de hidrógeno gris [17].

2.5 Técnicas de purificación del hidrógeno

En la mayoría de los procesos de producción de hidrógeno, tales como el reformado o gasificación del carbón, se obtienen mezclas de compuestos donde se encuentra el producto de interés, en este caso H_2 , pero también da lugar a productos no deseados como pueden ser CH_4 , CO , CO_2 y/o H_2O . Dado que la mayoría de aplicaciones del hidrógeno requieren que este sea de alta pureza, es preciso implantar una serie de sistemas que permitan eliminar las impurezas y purificar así el H_2 presente en la corriente de gases [23].

Entre los métodos de purificación más utilizados en la actualidad, aquellos que tienen una mayor implantación a nivel industrial y que están basados en diferentes principios físicos son los siguientes:

2.5.1 Destilación criogénica

La destilación criogénica es un proceso de separación de gases que se basa en la diferencia de sus puntos de ebullición a bajas temperaturas (véase Figura 2-8). Este proceso, de naturaleza fisicoquímica, implica el enfriamiento de una mezcla de gases a temperaturas extremadamente bajas, generalmente entre $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo que provoca la licuefacción de estos. Posteriormente, se aprovecha la diferencia en los puntos de ebullición de los gases licuados para separarlos mediante un proceso de destilación fraccionada [24].

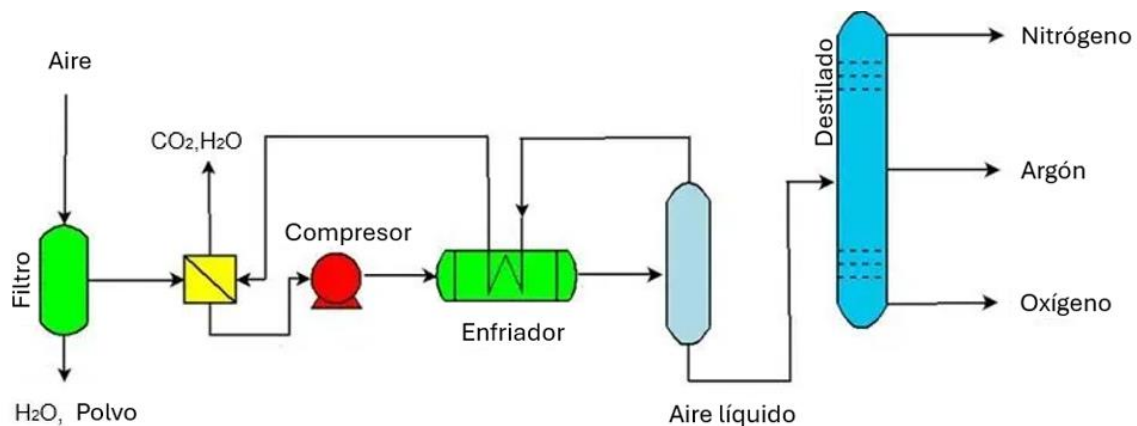


Figura 2-8. Esquema del proceso de destilación criogénica [26].

Esta tecnología, desarrollada a mediados del siglo XX, ha experimentado un notable crecimiento en las últimas décadas debido a su eficiencia y versatilidad. Entre las aplicaciones más relevantes de la destilación criogénica se encuentra la producción de gases industriales de alta pureza, como oxígeno, nitrógeno, argón, helio y criptón. Estos gases son esenciales para diversos sectores industriales y se utilizan en la industria médica, la industria química, la industria metalúrgica, la industria alimentaria y muchas otras. Aunque es ampliamente utilizado para la separación de otros gases, por lo general, no se considera como un medio práctico para separar el CO_2 de los flujos de gases, debido a la complejidad y alta demanda energética que requiere [25]. La Figura 2-8 muestra el proceso de destilación criogénica:

2.5.2 Separación con membranas

Dentro de los diferentes métodos de purificaciones disponibles, la tecnología de separación de corrientes gaseosas por membranas se considera una tecnología madura que supone una opción viable y presenta ciertas ventajas como son seguridad del proceso y naturaleza ambientalmente benigna. Desde que comenzó a desarrollarse en los años 80 se ha ido mejorado permitiendo procesar hoy en día grandes cantidades de gases [27].

Una membrana es una barrera semipermeable que permite el paso de ciertos componentes y restringe el paso de otros. Esto se consigue separando los componentes del gas crudo a través de una membrana delgada, de aproximadamente 1 mm de espesor, permitiendo que unos pasen a través mientras que otros son detenidos. Para que este proceso tenga lugar, se necesita una fuerza conductora (presión, diferencia de potencial eléctrico, temperatura, etc.) que requerirá un consumo mínimo de energía [28]. Gracias a esta fuerza conductora, la membrana puede discriminar entre dos tipos de moléculas por diferencias de tamaño, de forma, de estructura química, de carga, etc tal y como se puede observar en la Figura 2-9. Las membranas más comúnmente utilizadas presentan naturaleza inorgánica o polimérica.

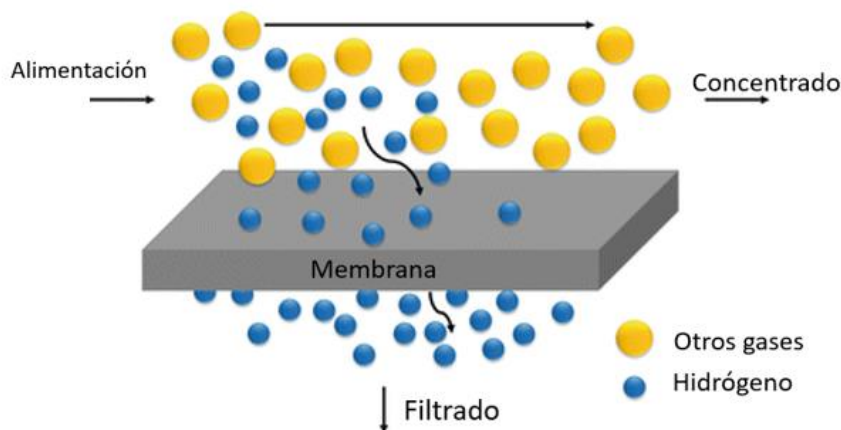


Figura 2-9. Esquema de separación por membrana [28].

Sin embargo, la presión necesaria para este proceso puede ser muy alta. Las membranas sólidas hechas de polímeros de celulosa-acetato tienen una capacidad 20 veces mayor de permitir el paso de CO_2 y 60 veces más para el H_2S que el CH_4 . Pero, para utilizarlas en este proceso, se necesita una presión de 25 a 40 bar [51], lo que puede causar deformación en la membrana polimérica y afectar a su permeabilidad y selectividad [52].

2.5.3 Adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial que se caracteriza por la acumulación de componentes de un fluido en fase gaseosa o líquida en las superficies o poros de un material sólido denominado adsorbente (véase Figura 2-10). Este fenómeno se produce cuando la energía atractiva de una sustancia con la superficie sólida es mayor que la energía cohesiva de la sustancia misma, también denominada adsorbato.

El proceso de adsorción está compuesto por dos fases elementales: adsorción y desorción. La adsorción se produce cuando una molécula (adsorbato) se adhiere desde el volumen en estado líquido o gaseoso a la superficie del sólido (adsorbente). El proceso inverso es la desorción, donde la molécula se despegue de la superficie del sólido al volumen [29].

Dentro de las diferentes técnicas de adsorción, la adsorción por oscilación de presión (PSA, *Pressure Swing Adsorption*) es una de las que presenta una mayor implantación a nivel industrial, pudiendo obtener hidrógeno de pureza incluso superior al 99,99 % [30].

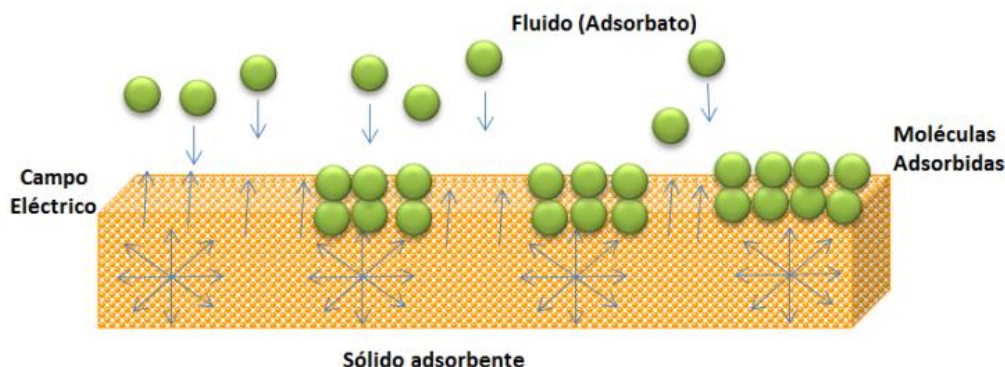


Figura 2-10. Proceso de adsorción de partículas [21].

Por lo tanto, en función del porcentaje de hidrógeno existente en la mezcla gaseosa o el grado de pureza requerido para el H_2 se deberá emplear aquella técnica de purificación que presente un mayor rendimiento. En la Tabla 2-1 se presenta de manera resumida, las características y rendimientos alcanzados por los principales métodos de purificación [31] :

Método	Medio	Concentración de hidrógeno (%)		Recuperación de hidrógeno (%)	Impurezas principales
		Alimentación	Producto		
Destilación criogénica	Agentes refrigerantes	30-90	90-98	95	CH_4 , CO
Adsorción PSA	Sólidos adsorbentes	60-90	>99,999	70-90	Hidrocarburos, CO , CH_4 , CO_2 , H_2O
Membrana polimérica	Poliamida	70-95	85-99	85-95	Hidrocarburos, CO
Membrana Pd-Ag	Aleaciones Pd-Ag	>98	>99,9999	<99	N_2 , O_2 , CO , CO_2

Tabla 2-1 Características y rendimiento de los principales procesos de purificación de oxígeno.

2.6 Proceso de adsorción

Vista la definición de adsorción, en este apartado se expondrá dicho proceso con un mayor nivel de detalle.

Como se ha explicado en líneas anteriores, la adsorción se define como el proceso en el cual, las partículas, átomos o iones, llamados adsorbato, se acumulan en la superficie de otra sustancia llamada adsorbente. Esto sucede comúnmente en líquidos y sólidos debido a sus superficies específicas. Puede ocurrir en diferentes combinaciones, como líquido-líquido, sólido-sólido, sólido-líquido y sólido-gas. La adsorción es útil para eliminar contaminantes en bajas concentraciones, siendo un método versátil y simple [32].

La razón detrás de la adsorción es la presencia de campos de fuerza no saturados. Durante la adsorción, los campos de fuerza en la superficie se saturan, disminuyendo los valores de energía libre (ΔG). También hay una disminución en el valor de la entropía (ΔS) ya que las moléculas quedan restringidas a la superficie adsorbente. La desorción es el proceso opuesto, donde las moléculas adsorbidas se separan de la superficie, liberando energía al sistema.

Como se observa en la Figura 2-11, la adsorción puede ser física o química. La física involucra fuerzas atractivas naturales o enlaces de van der Waals, con una atracción relativamente baja entre adsorbente y adsorbato. Esto puede ocurrir a bajas temperaturas sin requerir mucha energía. La adsorción química implica enlaces covalentes y necesita más energía, ocurriendo a temperaturas más altas. En este proceso, la carga y regeneración del adsorbente se realizan mediante variaciones en la presión del recipiente donde ocurre la transferencia de masa, conocido como sistema PSA (Pressure Swing Adsorption). Este sistema permite alcanzar purezas del 99,999 %, siendo muy utilizado en la purificación de hidrógeno ya son relativamente fáciles de instalar, con bajos costos operativos y una larga vida útil.

En la industria, se utiliza un enfoque cíclico y continuo con adsorbentes conectados entre sí. Mientras uno realiza una fase, el otro realiza la fase opuesta, permitiendo una producción constante. Las etapas básicas de un sistema PSA incluyen presurización y despresurización, adsorción y desorción, e igualación de presión. El esquema de una planta PSA se representa mediante válvulas que ajustan la

presión, permitiendo la salida de hidrógeno puro y dirigiendo los gases residuales a un tanque de almacenamiento [33].

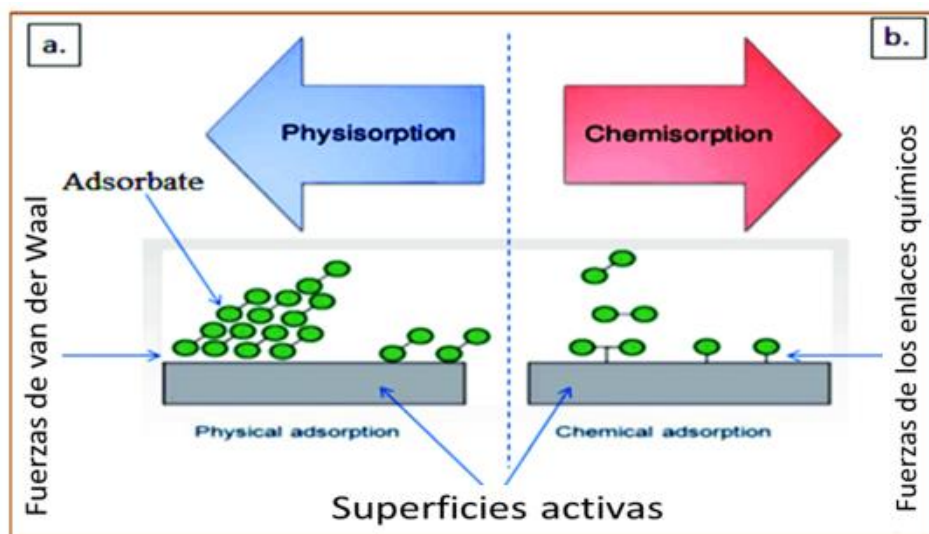


Figura 2-11. Mecanismo de adsorción física y adsorción química [34].

2.6.1 Tipos de adsorbentes

La selección del material adsorbente es un factor determinante para el éxito de cualquier proceso de adsorción. Este debe ser elegido teniendo en cuenta una serie de factores [35]:

- Capacidad de adsorción
- Coste moderado
- Resistencia mecánica, térmica y química a fin de asegurar su durabilidad
- Capacidad selectiva con respecto al adsorbato

Hay una amplia gama de materiales adsorbentes que han sido investigados, algunos de los cuales son de origen sintético, otros de origen natural e incluso existen otros procedentes de subproductos de procesos. Las propiedades físicas de estos materiales, incluyendo el tamaño y la distribución de poros, así como el área superficial, la textura y la estructura del adsorbente, desempeñan un papel crucial, dado que la adsorción ocurre principalmente en la superficie de los materiales. La composición química del adsorbente determina su carga superficial, siendo común que los adsorbentes ricos en óxidos/hidróxidos de metales presenten una carga positiva, lo que les permite atraer compuestos con carga negativa hacia su superficie [36].

Algunos de estos materiales adsorbentes sintéticos están disponibles comercialmente, mientras que otros han sido evaluados únicamente en entornos de laboratorio. Es importante señalar que se consideran materiales sintéticos no solo aquellos fabricados artificialmente, sino también aquellos materiales naturales que han sido sometidos a modificaciones específicas.

Entre los adsorbentes que se encuentran más implantados a escala industrial destacan el carbón activo, las zeolitas y la gel de sílice [37], si bien existen otros tipos de compuestos, muchos de ellos de origen natural, no tan estudiados y probados que pueden resultar prometedores en el campo de la adsorción. El bajo coste de algunos de estos materiales, como puede ser el caso del caolín, o incluso el carácter residual de otros, como por ejemplo ocurre con las conchas de bivalvos, está llevando a la comunidad científica a realizar diversas investigaciones en este campo.

En la Figura 2-12 se presenta una clasificación de los adsorbentes estudiados en este Trabajo Fin de Grado.

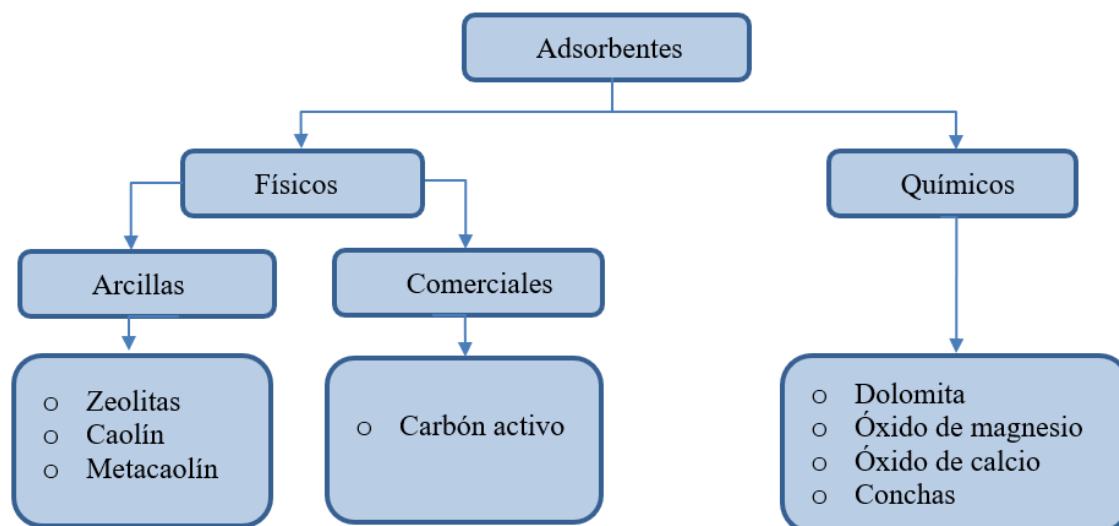


Figura 2-12. Clasificación de adsorbentes según su naturaleza

2.6.1.1 Adsorbentes físicos

Los agentes de adsorción físicos son aquellos materiales que retienen las sustancias en su superficie mediante fuerzas intermoleculares débiles. Este proceso reversible y exotérmico depende del área superficial, porosidad y tipo de superficie del adsorbente. Se emplean en diversas aplicaciones como purificación de agua y aire, separación de gases, catálisis, industria farmacéutica y alimentaria. Entre los ejemplos más comunes encontramos carbón activo o gel de sílice.

2.6.1.1.1 Zeolitas

Las zeolitas son minerales aluminosilicatos microporosos compuestos principalmente por SiO_4 y AlO_4 . Su estructura cristalina les confiere características únicas de adsorción y está compuesta por unidades tetraédricas con un átomo de silicio en el centro rodeado por cuatro átomos de oxígeno. Durante la fase de activación, las moléculas de agua se eliminan de la estructura cristalina, creando espacios vacíos donde se pueden retener las moléculas de adsorbato. Los cationes presentes en la zeolita compensan la carga negativa de la estructura y son susceptibles de intercambio. Esto permite ajustar el tamaño de los poros por los cuales las moléculas de adsorbato pueden acceder a las cavidades cristalinas. Al modificar el tamaño de los poros, se puede controlar la selectividad de la zeolita hacia diferentes adsorbatos. De esta manera, las zeolitas pueden ser utilizadas para una amplia variedad de aplicaciones, como la separación de gases, la purificación de agua y la catálisis [38].

Durante siglos, las zeolitas han sido utilizadas en la medicina tradicional y en una amplia variedad de usos terapéuticos, aunque hoy en día, existen más de 30 tipos de cristales de zeolita en minas naturales que se emplean como adsorbentes para la separación de aire, intercambiadores de iones para la purificación del agua, especialmente para eliminar iones de amonio y metales pesados, y mejora del suelo [39]. Sin embargo, algunas de estas zeolitas se suelen sintetizar industrialmente mediante reacciones hidrotermales, siendo las más utilizadas en la industria las de Tipo A y X.

Las zeolitas de tipo A tienen diferentes capacidades de adsorción al presentar intercambios iónicos, mientras que las estructuras de tipo X tienen una forma diferente y presentan unas aperturas de los poros mayores que las anteriores (véase Figura 2-13). Las zeolitas de tipo A son aluminosilicatos alcalinos sintéticos, con estructura básica formada por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 , hidratados, con canales y cavidades estructurales ventajosas utilizadas normalmente en aplicaciones en fase gaseosa. En cambio, las zeolitas de tipo X están compuestas por celdas de sodalita unidas por anillos hexagonales formados por 6 átomos de oxígeno y con una carga negativa superior, lo que las hace más capacitada para adsorber moléculas más grandes en aplicaciones en estado líquido [40].

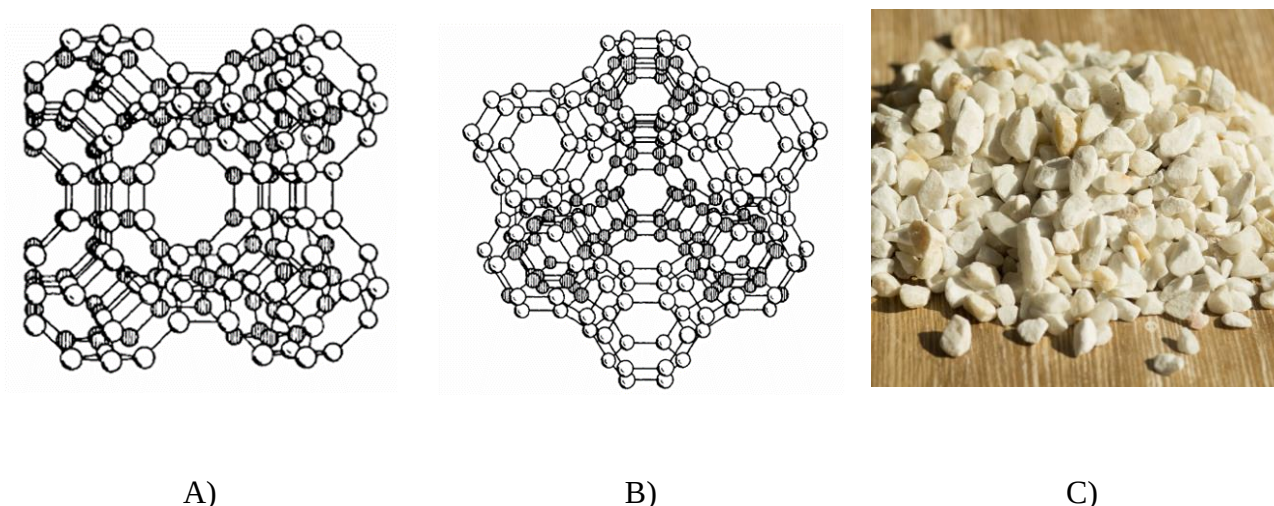


Figura 2-13. A) Estructura molecular de zeolita tipo A, compuesta por 8 celdas de sodalita [39] B) Estructura molecular de zeolita tipo X, compuesta por 10 celdas de sodalita C) Aspecto físico de la zeolita [39].

- **Zeolita 13X**

La zeolita 13X es un material adsorbente compuesta por aluminosilicatos con sodio que le confieren propiedades especiales de adsorción y selectividad. Esta zeolita pertenece a la familia de las zeolitas tipo X, caracterizada por su estructura porosa tridimensional con canales y cavidades de tamaño uniforme, siendo altamente versátil y utilizada en diversas aplicaciones debido a sus propiedades únicas y su estructura cristalina bien definida (véase Figura 2-14).

Además de poseer una alta estabilidad térmica y química, una de las propiedades más destacadas de la zeolita 13X es su alta capacidad de adsorción de moléculas de agua y otros compuestos gaseosos. Esta capacidad de adsorción se debe a su estructura porosa uniforme, con poros de tamaño nominal de alrededor de 10 angstroms que le permite retener moléculas en sus cavidades internas a través de fuerzas de Van der Waals y enlaces de hidrógeno. Además, su estructura cristalina ordenada le otorga una alta selectividad para ciertos compuestos, lo que la hace ideal para separaciones químicas y purificación de gases [41].

La zeolita 13X es utilizada en diversas aplicaciones como la industria del gas y petróleo, eliminación de agua y CO₂ de corrientes de gas natural, y en la purificación de hidrógeno y aire comprimido. En el sector energético, la zeolita 13X se utiliza en aplicaciones de almacenamiento de energía térmica por adsorción, donde retiene y libera calor durante los ciclos de adsorción-desorción, convirtiéndola en un material prometedor para sistemas de refrigeración y calefacción eficientes y sostenibles. Además, en la industria química, la zeolita 13X se emplea en procesos de separación y purificación de productos químicos y petroquímicos [42].

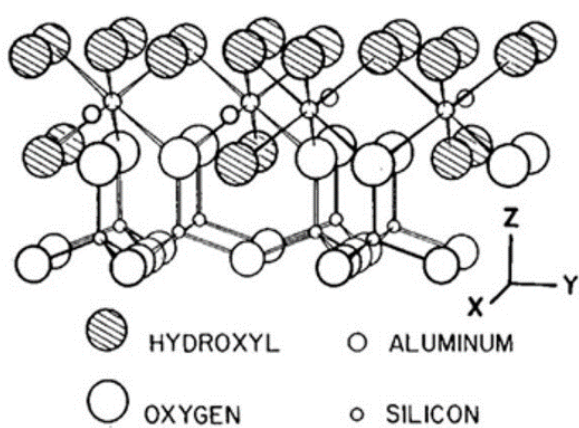


Figura 2-14. Aspecto físico de la zeolita 13X [43].

2.6.1.1.2 Caolín

El caolín es un material compuesto de arcilla, así como de otros minerales silicatados, entre ellos mica y moscovita. Su fórmula es $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ y está compuesto por un 46 % de óxido de silicio, un 40 % de óxido de aluminio y un 14 % de agua. El caolín es conocido por su color blanco puro (véase Figura 2-15), muy apreciado en la industria del papel y en la producción de pinturas y revestimientos. Además, posee un alto punto de fusión, lo que lo convierte en un material útil en la fabricación de cerámica y porcelana. Sin embargo, la característica más llamativa es su formidable capacidad de adsorción, que lo hace muy valioso en aplicaciones cosméticas y farmacéuticas [44].

Debido a su carga negativa y gran superficie específica, es capaz de atraer una gran cantidad de moléculas y partículas en su superficie, lo que le convierte en un adsorbente frecuentemente empleado en la eliminación de contaminantes en el agua, el aire y en el suelo. Según estudios realizados, la capacidad de adsorción del caolín aumenta al ser sometido a tratamientos químicos aumentando de esta manera su contenido de alúmina. Dicha capacidad depende de condiciones ambientales como la presión, temperatura y composición mineral. También desarrolla un papel fundamental en la industria alimentaria y de medicamentos [45].



A)



B)

Figura 2-15. A) Estructura molecular del caolín B) Aspecto físico del caolín [46].

2.6.1.1.3 Metacaolín

El metacaolín, cuya fórmula es $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_2$ es una versión calcinada del caolín, inicialmente sometido a una temperatura de entre 600 y 800 °C, donde se elimina el agua de la arcilla caolinita y otras sustancias dando como resultado un polvo fino de color blanco [47]. El metacaolín se caracteriza principalmente por su elevada dureza, que lo convierte en un material muy empleado en diversas aplicaciones industriales como la fabricación de pinturas, recubrimientos y en la industria de la construcción. También se utiliza frecuentemente como aditivo en la industria cementera ya que reduce la porosidad del hormigón, haciéndolo más impermeable y mejorando su resistencia a la compresión y flexión.

El metacaolín destaca por su inercia química, superficie específica y carga eléctrica, que le permiten reaccionar con otros elementos sin perder su integridad. Gracias a estas propiedades, el metacaolín es considerado como un adsorbente eficaz para la eliminación de contaminantes y partículas pesadas en el agua. Asimismo, su superficie porosa y su inercia química lo convierten en un potente adsorbente de partículas en estado gaseoso. En particular, bajo condiciones de presión y temperatura ambiente, este material se presenta como un material ideal para la adsorción del CH_4 en aplicaciones industriales [48]. En la Figura 2-16 se muestra su estructura molecular y aspecto físico:

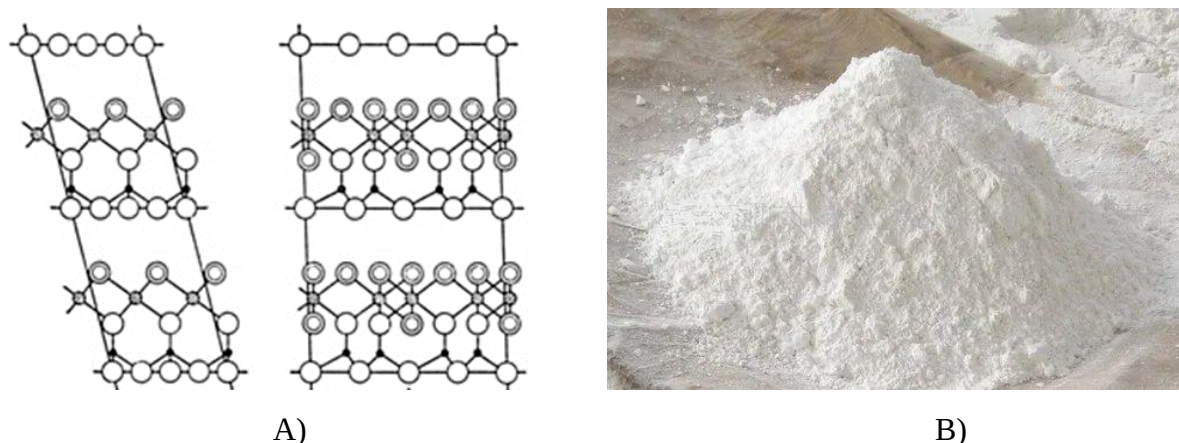


Figura 2-16. A) Estructura molecular del metacaolín B) Aspecto físico del metacaolín [49].

2.6.1.1.4 Carbón activo

El carbón activo, es un sólido de origen vegetal que presenta una amplia gama de poros de diferentes tamaños, desde fracturas y fisuras visibles hasta dimensiones moleculares. Formado por grafito áspero e imperfectamente estructurado como se muestra en la Figura 2-17, es empleado con frecuencia para diversos fines, como la eliminación de impurezas en el aire y el agua, extracción de metales, filtros de máscaras NBQR e incluso en medicina. La cantidad de pequeños poros y de bajo volumen presentes en el carbón activo aumentan la superficie accesible para reacciones químicas que tienen lugar en el proceso de adsorción.

Los carbones activos utilizados como adsorbentes son aquellos no grafiticos que poseen una estructura rígida en forma de red porosa creada mediante un proceso de pirólisis. Este proceso transforma materiales carbonosos como madera, carbón, coque de petróleo, huesos, cáscara de coco y frutos secos en carbón activo. La pirólisis se divide en dos fases. En la primera, se realiza una carbonización a baja temperatura (entre 500 y 800 °C). Durante esta fase, algunos compuestos como el oxígeno, el hidrógeno, el nitrógeno y el azufre se gasifican, dando lugar a láminas grafiticas y material carbonoso. En la segunda fase, el material se activa a alta temperatura (entre 900 °C y 1100 °C) con gases oxidantes como vapor de agua o CO₂.

Además de la capacidad de adsorción, deben tener resistencia mecánica y química para su uso industrial. Estas características, le dan la propiedad de atraer y atrapar de manera preferencial ciertas moléculas del fluido que rodea al carbón, por lo que le convierte en un material idóneo para adsorber moléculas orgánicas debido a su superficie no polar y amplia distribución de tamaño de poro permitiendo la eliminación de sustancias como detergentes, pesticidas, desechos industriales y algunos metales pesados [50][51]. Los últimos estudios se han centrado en mejorar la eficiencia del carbón activado modificando sus características únicas para hacerlo más apto con el objetivo de atraer ciertos contaminantes.

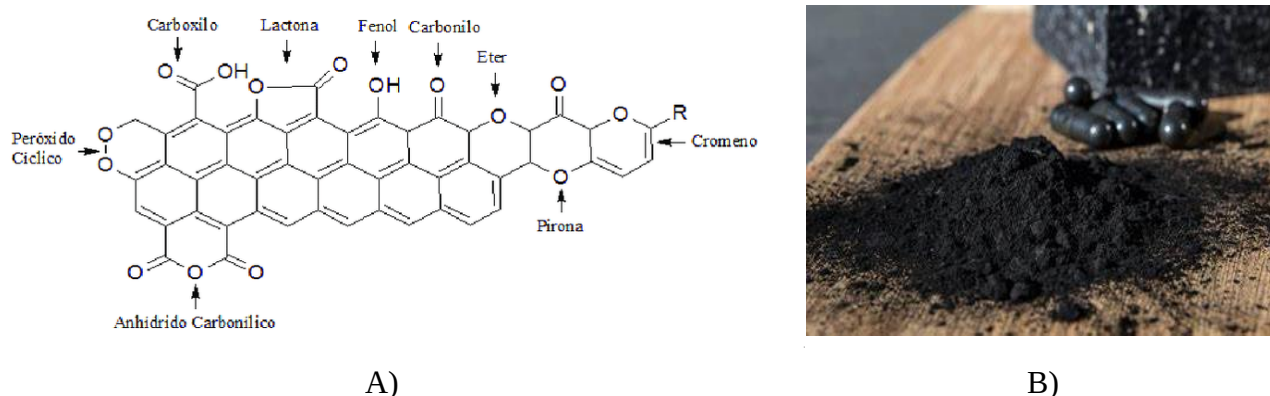


Figura 2-17. A) Estructura interna del carbón activo y B) Aspecto físico del carbón [50].

2.6.1.2 Adsorbentes químicos

Los agentes de adsorción químicos, también llamados adsorbentes químicos, son materiales que retienen otras sustancias en su superficie mediante enlaces químicos. Este proceso, a diferencia del físico, es irreversible y exotérmico, y depende de la naturaleza química del adsorbente y del adsorbato. Su alta selectividad por las moléculas que adsorben los hace ideales para separarlas en diferentes aplicaciones como catálisis, purificación de agua y aire, industria farmacéutica y cromatografía. Entre los ejemplos más comunes encontramos resinas de intercambio iónico, dolomitas y óxidos metálicos [54].

2.6.1.2.1 Dolomita

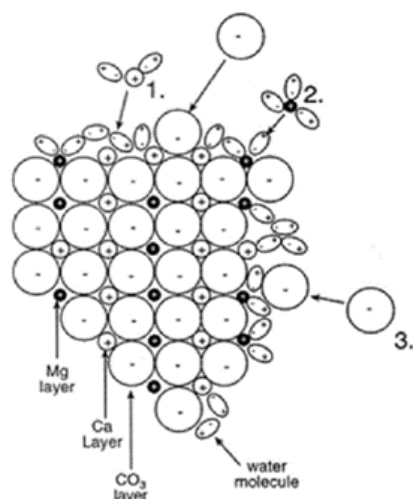
La dolomita es un mineral compuesto por carbonato de calcio y magnesio que se encuentra comúnmente en rocas sedimentarias de diversas minas procedentes de países como Canadá, Suiza, España, México, oeste de Estados Unidos e Irán. Su estructura química, representada por la fórmula ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), le confiere una serie de características únicas que la hacen especialmente adecuada para la captura de contaminantes gaseosos.

Una de las propiedades más destacadas de la dolomita es su alta capacidad de adsorción, que le permite adsorber eficazmente compuestos nocivos presentes en los gases de escape de procesos industriales. La dolomita se emplea principalmente en la captura de dióxido de azufre (SO_2) y en la conversión de óxidos de nitrógeno (NO_x) a compuestos menos nocivos.

La reacción de la dolomita con el SO_2 implica la formación de sulfatos de calcio y magnesio, lo que contribuye a la eliminación de este contaminante gaseoso. Por otro lado, en el caso de la conversión de NO_x , la dolomita puede actuar como un catalizador en la reacción de reducción selectiva de NO_x con amoníaco, ayudando a disminuir la concentración de óxidos de nitrógeno en los gases de escape [55].

Además, la dolomita también se utiliza en la desulfuración de biogás y gases de proceso, donde reacciona con compuestos de azufre para reducir su contenido y cumplir con las regulaciones ambientales. Debido a su alta superficie específica y capacidad para adsorber y reaccionar con diferentes especies químicas, es una opción atractiva para la purificación de corrientes de gases en diversas industrias. Esta capacidad se debe a su estructura porosa y a la presencia de iones de calcio y magnesio, que interactúan con las moléculas contaminantes y las retienen en su superficie. Además, la dolomita posee una amplia área superficial, lo que favorece la interacción con los contaminantes y aumenta la eficiencia del proceso de adsorción [56].

Este mineral se emplea en diversas industrias como la construcción, producción de vidrio, fabricación de cemento, industria del caucho, producción de fertilizantes y eliminación de metales pesados de aguas residuales. A pesar de que en varios estudios se ha demostrado su potencial como agente adsorbente para la eliminación de metales como cadmio, níquel, plomo, estroncio, bario y zinc, la dolomita en forma de polvo es la que ofrece mejores prestaciones de adsorción de metales pesados, convirtiéndola en la opción más atractiva para el tratamiento de aguas contaminadas [57]. En la Figura 2-18 se presenta el aspecto físico y la estructura estequiométrica de la dolomita:



A)



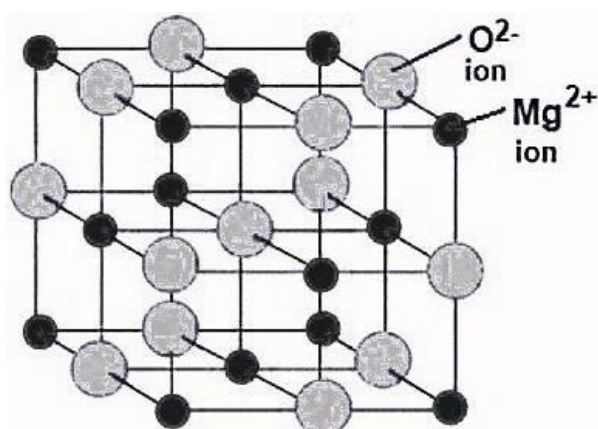
B)

Figura 2-18. Estructura estequiométrica de la dolomita B) Aspecto físico de la dolomita [58].

2.6.1.2.2 Óxido de Magnesio

El óxido de magnesio (MgO) es un mineral de color blanco (véase Figura 2-19) que se encuentra naturalmente como periclasa, siendo esta una fuente de magnesio. Se trata de un material no tóxico y respetuoso con el medio ambiente con una mayor reactividad superficial e identificándose como un adsorbente adecuado para aniones y cationes en soluciones acuosas debido a su mecanismo de atracción electrostática.

El MgO ha sido ampliamente estudiado para la adsorción de CO_2 y ha demostrado ser uno de los adsorbentes más prometedores junto con el óxido de calcio (CaO). Esto se debe a que estos óxidos metálicos reaccionan con el CO_2 presente en los gases de combustión y forman carbonatos termodinámicamente estables en una reacción reversible. Al calentar los carbonatos, se regeneran los respectivos óxidos, liberando un flujo de CO_2 casi puro que puede transportarse directamente a un lugar de almacenamiento y utilizarse posteriormente con fines tecnológicos [59].



A)



B)

Figura 2-19. A) Estructura molecular del óxido de magnesio B) Aspecto físico del óxido de magnesio [61].

Una característica interesante del MgO es que puede adsorber CO_2 por debajo de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ mediante carbonatación y puede ser regenerado por calcinación a una temperatura relativamente baja en comparación con el CaO , utilizado normalmente en la captura cíclica de CO_2 de los gases de combustión. Esto convierte al MgO en una alternativa muy deseada, ya que permite un gran margen para reducir costes y mejorar la eficiencia energética en los sistemas de captura de CO_2 [60].

En general, muchos óxidos metálicos son aptos para la adsorción de CO_2 , sin embargo, uno de los factores determinantes en la reacción gas-sólido, son las propiedades superficiales y estructurales que ofrece el MgO que, gracias a su superficie específica mejorada, tamaño nanocrystalino y porosidad lo convierte en un agente adsorbente ideal de CO_2 .

2.6.1.2.3 Óxido de Calcio

El óxido de calcio (CaO), también conocido como cal viva, es un compuesto químico inorgánico con aspecto sólido, blanco e inodoro, con una alta reactividad, especialmente en presencia de agua. Se encuentra naturalmente en la corteza terrestre como mineral calcita, dolomita y mármol y es obtenido a través de la calcinación de estas rocas a temperaturas que oscilan entre 800 y 1200 °C. El óxido de calcio posee una serie de propiedades que lo convierten en un material adsorbente versátil y efectivo gracias a que ofrece buena resistencia mecánica, superficie específica considerablemente alta favorecida por su estructura porosa, facilitando la adsorción de moléculas [62]. Además, presenta una afinidad por diferentes tipos de moléculas gracias a la polarización de sus iones, creando sitios activos con diferentes niveles de energía. Esta propiedad le permite interactuar con una amplia gama de moléculas, incluyendo gases de efecto invernadero (CO_2), contaminantes atmosféricos (SO_2 , NO_x), metales pesados y compuestos orgánicos.

La capacidad de adsorción del MgO se ve afectada por diversos factores como la temperatura, la presión, la naturaleza del adsorbato y las características del propio material (superficie específica, porosidad, distribución de tamaño de poro). Sin embargo, una de las ventajas del MgO como adsorbente es su capacidad de ser regenerado y reutilizado. La calcinación a temperaturas elevadas permite eliminar las moléculas adsorbidas y restaurar la capacidad de adsorción del material. Esta propiedad le permite reducir significativamente los costos operativos y el impacto ambiental en comparación con otros adsorbentes no regenerables [63].

Cabe destacar que su empleo en sectores punteros de nanotecnología e incluso biomedicina donde se utiliza en la fabricación de materiales para implantes óseos y en la regeneración de tejidos [62]. En la Figura 2-20 se muestra el aspecto físico y la estructura molecular del óxido de calcio:

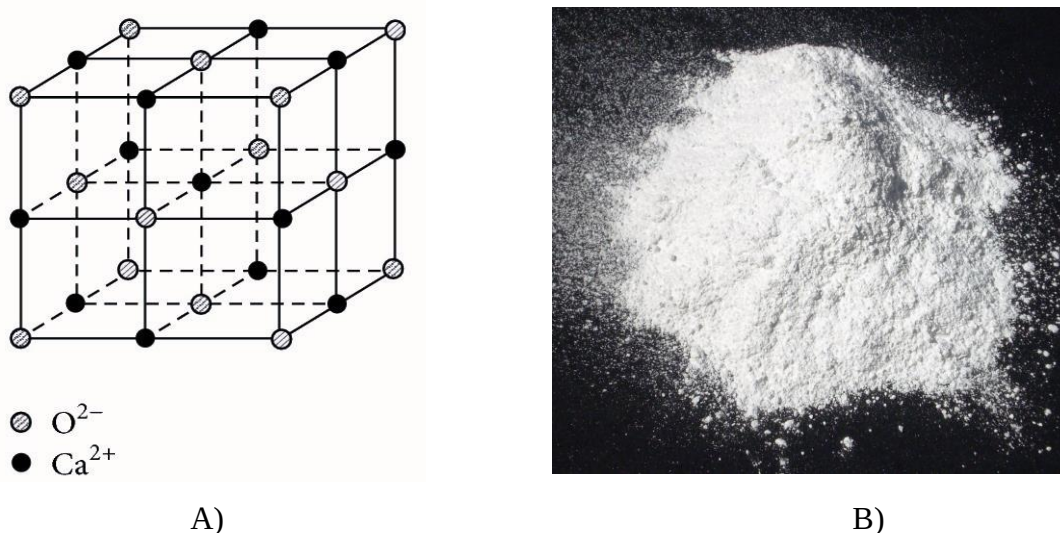


Figura 2-20. A) Estructura molecular del óxido de calcio B) Aspecto físico del óxido de calcio [64].

2.6.1.2.4 Conchas de bivalvos

Las conchas han demostrado ser agentes adsorbentes efectivos en la eliminación de contaminantes, como metales pesados, de aguas residuales. Estas conchas están compuestas principalmente por

carbonato de calcio y presentan propiedades que las hacen idóneas para su uso en procesos de adsorción como su gran área superficial, alta porosidad y bajo costo.

La estructura en forma de capas de las conchas les proporciona una capacidad natural para la adsorción de metales pesados (Figura 2-21). Sin embargo, las conchas en su estado natural presentan ciertas limitaciones como una estructura superficial simple, insuficientes poros, tamaños de partículas desiguales y un área superficial limitada, lo que resulta en una capacidad de adsorción limitada. Por ello se han llevado a cabo investigaciones para modificar su capacidad de adsorción empleando diversos métodos de modificación, como tratamientos térmicos, ácidos o de molienda [65].

Estos procesos han demostrado ser efectivos para aumentar la porosidad y el área superficial de las conchas, mejorando así su rendimiento en la adsorción de metales pesados. Por ejemplo, la modificación de las conchas con ácido fosfórico ha demostrado aumentar su capacidad de adsorción de plomo. Asimismo, la pulverización o el tratamiento térmico de las conchas han dado como resultado partículas porosas homogéneas con una buena capacidad de adsorción de varios metales pesados.

Además, la combinación de las conchas con otros materiales, como el polímero poli (alcohol vinílico) (PVA), mejoran aún más su capacidad de adsorción superando notablemente las limitaciones de las conchas naturales como adsorbentes [66]. La investigación continua en este campo busca optimizar el uso de las conchas como adsorbentes en diferentes campos.

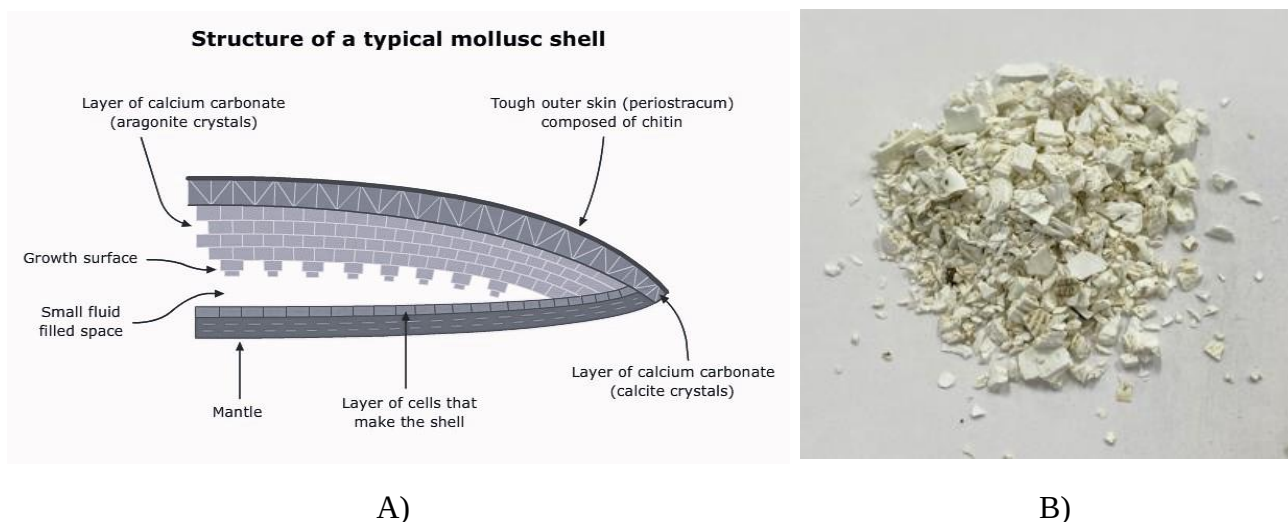


Figura 2-21. A) Estructura de concha de molusco. B) Aspecto de una muestra de concha calcinada [67].

2.6.1.2.5 Harina de basalto

La harina de basalto es un polvo fino obtenido de la molienda de la roca volcánica basalto (Figura 2-22). Se trata de un material muy rico en silicio, magnesio, calcio, hierro y aluminio, formando una composición muy variada con más de 70 elementos que le confieren unas propiedades únicas, como su alta superficie específica (hasta 400 m²/g), porosidad y una rica composición química que permite mejorar el rendimiento de los cultivos, cuidar la salud de los suelos y capturar las partículas de dióxido de carbono de la atmósfera [68].

En este último aspecto, la harina de basalto ha demostrado ser un adsorbente eficaz en la eliminación de contaminantes ya que permite adsorber CO₂ por debajo de 200 °C mediante carbonatación y ser regenerada por calcinación a una temperatura relativamente baja en comparación con el CaO, convirtiéndola en una alternativa más eficiente energéticamente. Además, se emplea en otras aplicaciones como tratamiento de aguas (impurezas, turbidez, bacterias), industria alimentaria y otras áreas como la fabricación de materiales de construcción, agricultura e industria farmacéutica [69].

En comparación con otros agentes adsorbentes, la harina de basalto destaca por su eficacia, sostenibilidad, al tratarse de un material natural y abundante, de bajo costo y con posibilidad de ser regenerada y reutilizada en algunos casos, reduciendo de esta manera su impacto ambiental.



Figura 2-22. Aspecto físico de la harina de basalto [70].

2.6.1.2.6 Lava volcánica

La lava volcánica es un material natural formado por el enfriamiento rápido del magma que da lugar a una estructura amorfa sin una ordenación definida como se muestra en la Figura 2-23, lo que hace que el vidrio volcánico sea químicamente metaestable y altamente versátil. Su composición química varía dependiendo de la composición del magma original, pero en general, los magmas se pueden clasificar en magma basáltico (SiO_2 45-55 %), magma andesítico (SiO_2 55-65 %) y magma riolítico (SiO_2 65-75 %).



Figura 2-23. Aspecto físico de la lava volcánica [73].

Las propiedades fisicoquímicas de la lava volcánica están directamente relacionadas con su composición química. Por ejemplo, el magma riolítico cuenta con altos porcentajes de SiO_2 que dan lugar a un material viscoso propenso a erupciones explosivas debido a la exsolución de gases como H_2O , CO_2 y SO_2 . Al disminuir la presión, se genera una estructura macroporosa, que le permite albergar moléculas grandes como biomoléculas, surfactantes y colorantes. Además, la presencia de grupos hidroxilo en este aluminosilicato amorfo facilita la adsorción de cationes y aniones, ideal para retener metales pesados y cationes radiactivos, convirtiendo al vidrio volcánico en un adsorbente económico y sostenible al encontrarse en abundancia en regiones volcánicas de todo el mundo [71]. Esta

capacidad de adsorción se atribuye a los grupos hidroxilo presentes en la superficie del vidrio volcánico, particularmente en materiales como la perlita [72].

Debido a su alta capacidad de adsorción y rentabilidad económica en comparación con otras técnicas como la precipitación química o el intercambio iónico, la lava volcánica es un excelente adsorbente para diversas industrias gracias a su capacidad para adsorber selectivamente diferentes biomoléculas y retener moléculas más voluminosas como compuestos aromáticos y colorantes. Además, puede utilizarse como tamiz molecular para separar hidrocarburos con propiedades similares, demostrando su versatilidad en los procesos de separación.

2.6.1.2.7 *Cal agrícola dolomita plus*

La cal agrícola dolomita plus es una enmienda caliza natural con aspecto de polvo fino de color blanco o crema (véase Figura 2-24). Está compuesta principalmente por carbonato de calcio (CaCO_3) y carbonato de magnesio (MgCO_3). Su composición química varía según su origen, pero generalmente presenta entre 50 % y 60 % de CaCO_3 , entre 30 % y 40 % de MgCO_3 , y trazas de hierro, aluminio, silicio y otros elementos que le proporciona unas propiedades químicas caracterizadas por un pH alcalino entre 9 y 10, reactividad con ácidos para liberar dióxido de carbono y capacidad para neutralizar la acidez del suelo [74].

La cal dolomita plus se utiliza en diversas aplicaciones como la agricultura, para corregir la acidez del suelo y mejorar la absorción de nutrientes, aporte de calcio y magnesio para el crecimiento de las plantas, y mejora de la estructura del suelo. En la ganadería, como suplemento alimenticio de calcio y magnesio, neutralización de la acidez ruminal y cama para animales. También se emplea en la industria para producir cemento, relleno en la fabricación de papel y fundente en la fabricación de vidrio; y en el medio ambiente, para la remediación de suelos y tratamiento de aguas residuales [75].

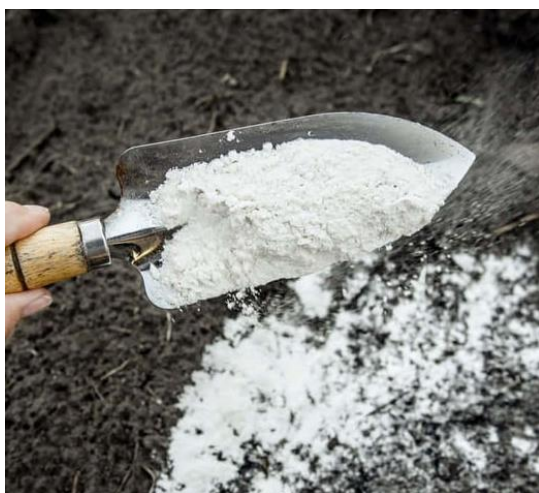


Figura 2-24. Aspecto físico de la cal agrícola dolomita [77].

Según algunas investigaciones realizadas hasta el momento, se ha demostrado su eficacia para adsorber metales pesados como plomo, cadmio y cobre, compuestos orgánicos como pesticidas y herbicidas, y gases contaminantes como dióxido de carbono y óxidos de nitrógeno. Sin embargo, estas investigaciones sobre su uso como agente adsorbente aún se encuentran en fase de desarrollo, ya que se estima que podrían abrir nuevas posibilidades para la aplicación de esta enmienda caliza natural como alternativa económica y sostenible a los métodos tradicionales de tratamiento de agua y suelo contaminados [76].

3 DESARROLLO DEL TFG

3.1 Adsorbentes analizados

La selección adecuada de adsorbentes y los pretratamientos previos son aspectos cruciales en la optimización de los procesos de adsorción, ya que influyen directamente en la eficiencia y capacidad de los materiales para adsorber contaminantes específicos. Por ello, se lleva a cabo un análisis de diversos adsorbentes con el objetivo de evaluar su idoneidad para la adsorción de diversas impurezas gaseosas, principalmente CO_2 o CO , presentes en una corriente de gas de síntesis procedente de un reformador con el objetivo de obtener hidrógeno de alta pureza que permita su uso en aplicaciones tales como pilas de combustible. En la Figura 3-1 se muestra una clasificación de los adsorbentes en función del pretratamiento recibido o si se encuentran saturados:

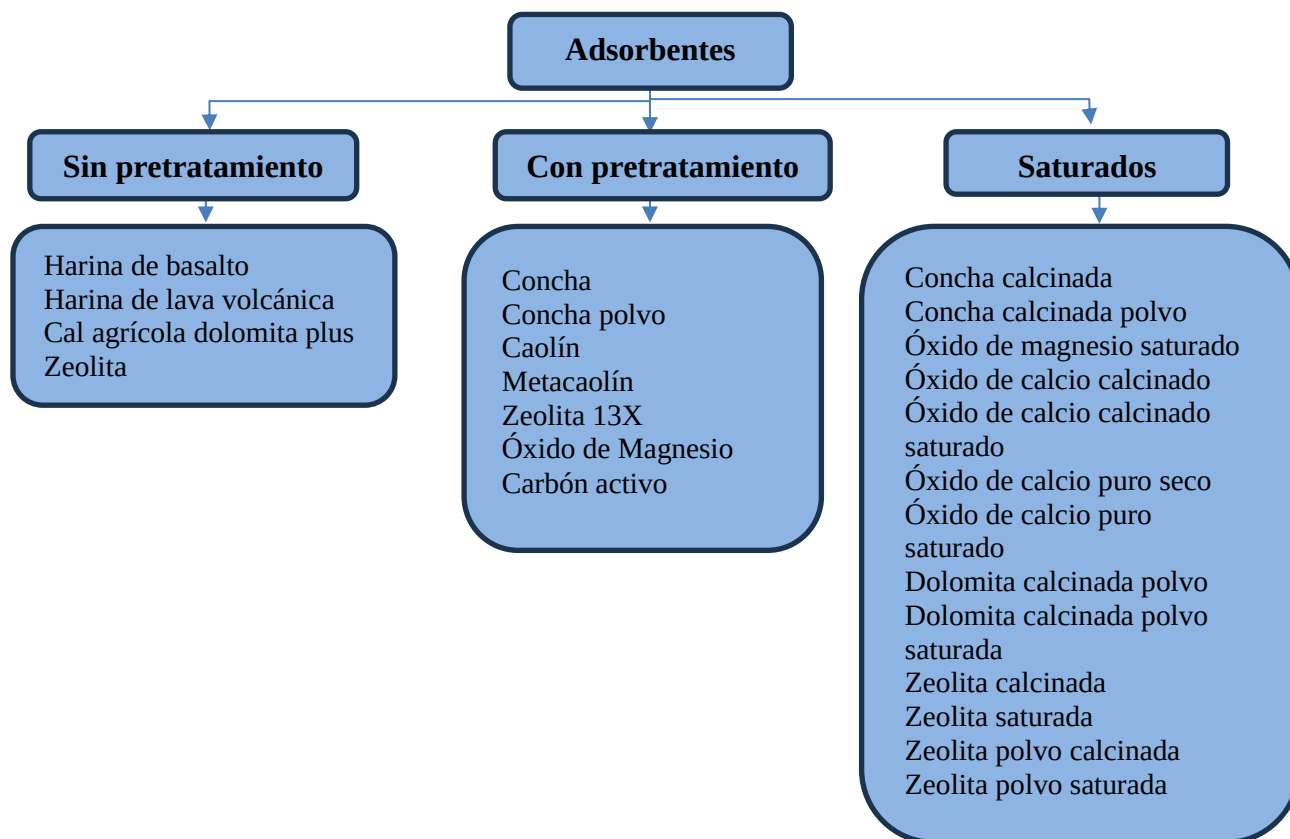


Figura 3-1 Adsorbentes estudiados

Cabe destacar que a una parte de los adsorbentes empleados les fue aplicado un pretratamiento, ya sea un secado en estufa para garantizar la usencia de humedad en el momento de la realización del ensayo de adsorción o una calcinación con el objetivo de asegurar que aquellos compuestos formados principalmente por un óxido (como por ejemplo el óxido de calcio) se encuentre en dicha forma y no en forma de carbonato. Por otro lado, se ha utilizado la designación “saturado” para identificar aquellos adsorbentes que han sido analizados tras ser sometidos al ensayo de adsorción. Por último, hay que señalar que aquellos agentes de adsorción nombrados en el esquema anterior como “sin tratamiento” se corresponden con aquellos cuyo envase que lo contenía fue abierto justo en el momento de la realización del ensayo no siendo necesario un secado o una calcinación de los mismos.

La información detallada los pretratamientos aplicados a estos adsorbentes, así como la textura de estos se presenta de manera más detallada en la Tabla 3-1.

Adsorbentes	Textura	Pretratamiento
Concha calcinada	Triturada	Calcinación 4 h 1000 °C, rampa 10 °C/min (98 min)
Concha saturada	Triturada	-
Concha calcinada polvo	Polvo	Calcinación 4 h 1000 °C, rampa 10 °C/min (98 min)
Concha calcinada polvo saturada	Polvo	-
50 % Cal calcinada	Polvo	Calcinación 4 h 1000 °C, rampa 10 °C/min (98 min)
50 % Cal calcinada saturada	Polvo	-
Dolomita calcinada polvo	Polvo	Calcinación 4 h 1000 °C, rampa 10 °C/min (98 min)
Dolomita calcinada polvo saturada	Polvo	Calcinación 4 h 1000 °C, rampa 10 °C/min (98 min)
Óxido de magnesio (MgO)	Polvo	Secado estufa 105 °C
Óxido de magnesio (MgO) saturado	Polvo	-
Óxido de calcio (CaO) piedra calcinado	Piedra	Calcinación 4 h 1000 °C, rampa 10 °C/min (98 min)
Óxido de calcio (CaO) piedra calcinado saturado	Piedra	-
Zeolita	Piedra	Secado estufa 105 °C
Zeolita calcinada	Piedra	Calcinación 1,5 h 650 °C, rampa 20 °C/min (30 min)
Zeolita polvo	Polvo	Secado estufa 105 °C
Zeolita polvo calcinada	Polvo	Calcinación 1,5 h 650 °C, rampa 20° C/min (30 min)
Zeolita calcinada saturada	Polvo	-
Zeolita 13X	Granular	Secado estufa 105 °C
Zeolita 13X saturada	Granular	-
Caolín	Polvo	Secado estufa 105 °C
Metacaolín	Polvo	Secado estufa 105 °C

Adsorbentes	Textura	Pretratamiento
Sílica gel	Granular	Secado estufa 105 °C
Carbón activo polvo	Polvo	Secado estufa 105 °C
Harina de basalto	Polvo	Secado estufa 105 °C
Harina de lava volcánica	Polvo	Secado estufa 105 °C
Cal agrícola dolomita plus	Polvo	Secado estufa 105 °C

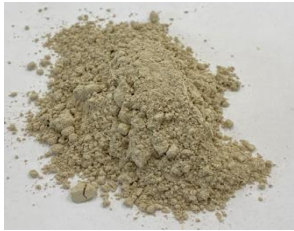
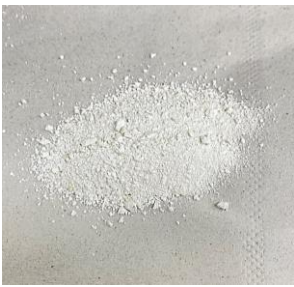
Tabla 3-1. Textura y tratamientos aplicados a los adsorbentes empleados en el laboratorio.

A continuación, en la Tabla 3-2, se presentan imágenes de los adsorbentes en estado natural y sus respectivas muestras saturadas y/o calcinadas. En dicha tabla se incluye también información relativa a la composición y el tamaño de grano empleado.

Adsorbentes analizados

Harina de Basalto (0-1 mm)			Harina de lava volcánica (0-1 mm)		
	SiO ₂	49,50%		CaO	12,14%
	TiO ₂	2,10%		SiO ₂	43,04%
	Al ₂ O ₃	14,95%		Al ₂ O ₃	12,60%
	Fe ₂ O ₃	3,70%		Fe ₂ O ₃	13,38%
	FeO	8,70%		MgO	10,74%
	MnO	0,19%		SO ₃	0,33%
	MgO	6,80%		K ₂ O	1,67%
	CaO	9,60%		Na ₂ O	0,35%
	Na ₂ O	2,85%		TiO ₂	2,75%
	K ₂ O	1,15%		P.F	2,87%
	P ₂ O ₅	0,38%		SiO ₂ R	27,68%
Cal agrícola dolomita plus (0-1 mm)			Carbón activo (0-0,5 mm)		
	CaCO ₃	20%		H ₃ PO ₄	25%
	MgCO ₃	30-50%		NaOH	5%
	Ca(OH) ₂	30-50%		KOH	5%
	SiO ₂	1,2 %		CaCl ₂	25%
				ZnCl ₂	25%
Caolín (0-1 mm)			Metacaolín (0-1 mm)		
	Al ₂ O ₃	39,50%		Al ₂ O ₃	40-45%
	SiO ₂	46,50%		SiO ₂	50-55%
	H ₂ O	13,90%			

Adsorbentes analizados

Zeolita (0,5-1 mm)			Zeolita 13X (0,5-1 mm)		
	SiO ₂	68,15%		Na ₂ O	15,90%
	Al ₂ O ₃	12,30%		MgO	0,80%
	K ₂ O	2,80%		SiO ₂	53,79%
	CaO	3,95%		Al ₂ O ₃	28,58%
	Na ₂ O	0,75%		K ₂ O	0,03%
	MgO	0,90%		TiO ₂	0,36%
	Fe ₂ O ₃	1,30%		Fe ₂ O ₃	2,08%
	TiO ₃	0,20%		Si/Al	3,20%
Zeolita calcinada (0,5-3 mm)			Zeolita polvo calcinada (0-1 mm)		
					
Óxido de magnesio (5-15 mm)			Óxido de magnesio saturado (0-1 mm)		
	Riqueza	98,50%			
	CaO	0,74%			
	MnO ₂	0,12%			
	SiO ₂	0,12%			
	Fe ₂ O ₃	0,44%			
	Al ₂ O ₃	0,07%			
	B ₂ O ₃	0,01%			
Cal calcinada polvo (0-1 mm)			Cal calcinada polvo saturada (0-1 mm)		
	CaO	88%			
	MgO	0,04%			
	SiO ₂	0,03%			
	Fe ₂ O ₃	0,01%			
	S	0,04%			
Concha calcinada (0,5-4 mm)	Concha calcinada polvo (0,5-2 mm)	Concha saturada (0-1 mm)	Concha calcinada polvo saturada		
					

Adsorbentes analizados

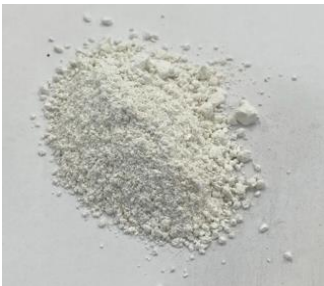
Dolomita calcinada polvo (0-1 mm)		Dolomita calcinada polvo saturada (0-1 mm)	
	CaO	31,10%	
	MgO	21,70%	
	CO ₂	47,21%	

Tabla 3-2. Aspecto físico y composición de los adsorbentes analizados en el laboratorio.

3.2 Descripción ensayos de adsorción

Los ensayos de adsorción se llevaron a cabo en un reactor específicamente diseñado para este propósito. En el interior del dispositivo se utilizaron lechos de adsorbente que posibilitaron la captura selectiva de ciertos compuestos gaseosos presentes en una corriente de gas. El resultado final de estos ensayos fue la obtención de un hidrógeno de mayor pureza. Un esquema del montaje experimental utilizado en los ensayos de adsorción se muestra en la Figura 3-2.

El piloto, ubicado en uno de los laboratorios del Edificio de Investigación perteneciente al Centro Universitario de la Defensa de Marín, contaba con una bala de gases cuya composición simulaba la de un gas de síntesis procedente de un reformador de vapor alimentado con glicerina. El contenido de dicha bala era el siguiente: 50 % H₂, 20 % CO, 15 % CO₂ y 15 % CH₄.

Los experimentos de adsorción tuvieron lugar haciendo pasar el gas procedente de la bala por un caudalímetro que permitía regular el caudal de entrada de la corriente gaseosa en el dispositivo de adsorción. La entrada de gas tenía lugar por la parte inferior del reactor mientras que la salida del mismo se realizaba por la parte superior del dispositivo. Esta corriente de gas, más enriquecida en H₂ tras la retención de parte de las impurezas existentes en el reactor de adsorción, era dirigida a un analizador de gases maMoS Madur que permitía el análisis *in situ* del gas obtenido (porcentaje de cada uno los cuatro gases en la corriente de gas).

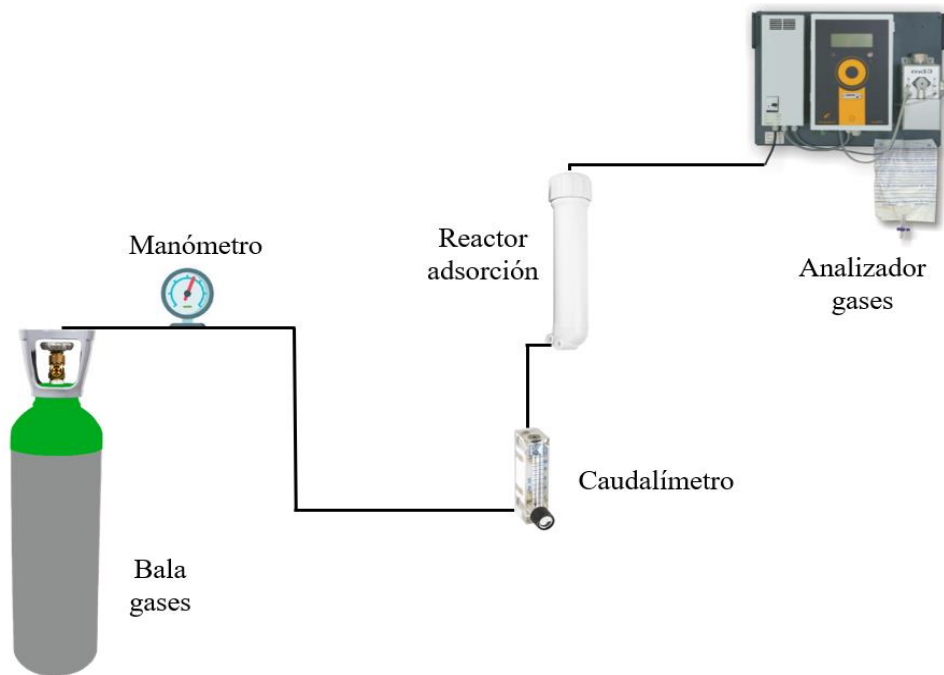


Figura 3-2. Esquema montaje experimental adsorción. Fuente: Autoría propia.

El reactor de adsorción, elaborado en PVC, era el encargado de albergar en su interior el material adsorbente, así como otro material de relleno. Dicho reactor contaba con una tapa roscada que permitía el cierre hermético del mismo una vez que el material adsorbente y de relleno era depositado en su interior. Además, tal y como se puede comprobar en la Figura 3-3, el reactor contaba con 2 boquillas de entrada de gas y una única salida por la parte superior. Durante el transcurso de los experimentos una única entrada de gas fue utilizada permaneciendo la otra cerrada en todo momento. La distribución de los diferentes materiales puede ser observada en la figura Figura 3-3:

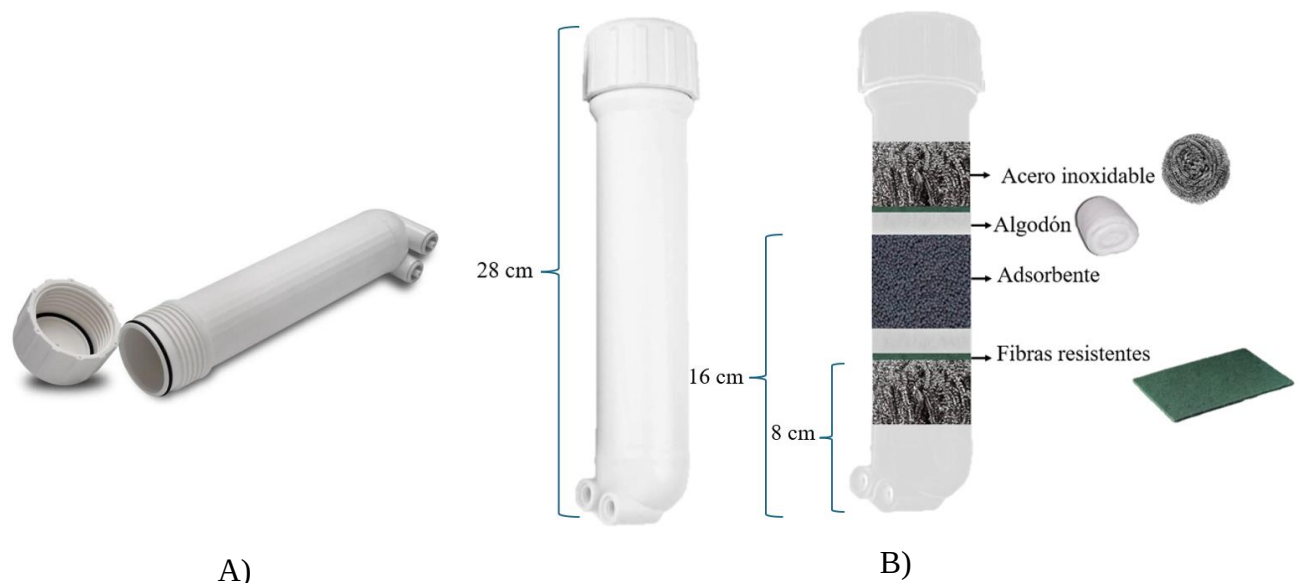


Figura 3-3. Reactor de adsorción utilizado y B) Distribución de materiales en el interior del reactor de adsorción. Fuente: Autoría propia.

Tal y como se puede observar en la figura anterior, el material adsorbente a ensayar se encontraba en el centro del reactor, estando en contacto directo, tanto por la parte superior como por la parte inferior, con una lámina de algodón. Tras la capa de algodón se dispuso una fina lámina de estropajo Scotch-Brite (fibras resistentes), ubicando a continuación una capa más gruesa formada por fibras de acero

inoxidable (Nanas). Todos estos materiales actúan como soporte del material adsorbente y posee una distribución totalmente simétrica entre la parte superior e inferior del reactor.

Los ensayos se realizaron a presiones comprendidas entre 0,5 y 5 bar (reguladas por los manómetros) y a caudales de gas comprendidos entre 0,5 y 1 L/min.

3.3 Caracterización propiedades de los adsorbentes: análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica instrumental que permite estudiar la descomposición térmica de materiales mediante la medición continua de su masa en función de la temperatura o el tiempo. Es utilizada en una amplia variedad de campos, como la ciencia de materiales, la ingeniería química, la farmacia y la geología, para caracterizar la composición, estabilidad térmica y las reacciones que ocurren en los materiales durante su calentamiento. En la Figura 3-4 se muestra el equipo de TGA Labsys Evo 1180 empleado en el laboratorio, que se compone de una microbalanza de alta precisión, un horno para controlar la temperatura, un sistema de gas de purga para crear una atmósfera específica y un software para registrar y procesar los datos. La información obtenida del TG se representa en un termograma o curva de pirólisis, que muestra la pérdida de masa en función de la temperatura o el tiempo.

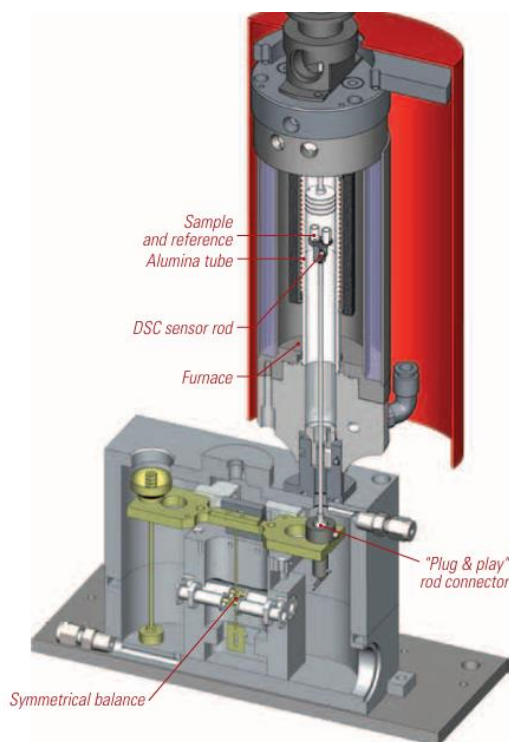


Figura 3-4. Vista seccionada del Labsys Evo 1180 [78].

Para el control de este equipo se emplea un programa específico denominado “Adquisition”, encargado de controlar los parámetros del experimento. Mediante este software, se configuran los distintos parámetros del proceso al que se someten las muestras, ajustando los tiempos, velocidades y temperaturas alcanzadas durante los ciclos de calentamiento y posteriormente enfriamiento mediante una corriente de refrigeración y gas de barrido.

El proceso comienza por la elección del agente adsorbente que se quiere analizar para, a continuación, ejecutar el programa Adquisition, donde se nombra al experimento y se seleccionan los parámetros del análisis que se quiere llevar a cabo. En esta fase, mientras el TG está estabilizando su balanza de precisión, se selecciona el tamaño del crisol, en nuestro caso se trata del crisol de mayor tamaño y se comprueban otros datos como la válvula de entrada de la corriente de N₂, el modo “test” de

funcionamiento del equipo, y las corrientes de escape a través de sus correspondientes válvulas como se muestra en la Figura 3-5A y Figura 3-5B.

[illegible]

Figura 3-5A. Configuración de las válvulas.

Procedure Properties	
General	
Experiment Group	Test   
End Mode	Stop
Temperature	Sample and Furnace Temperature
Carrier Gas 1	N2   
Carrier Gas 2	Air
Measure Range	
TG range	Large
Sample	
Safety Temperature	1180 °C

Figura 3-5B. Parámetros ajustables del proceso.

Los adsorbentes analizados fueron sometidos a un mismo proceso de calentamiento. Dicho proceso se compone de una fase inicial de estabilización de la temperatura a 20 °C. Una vez finalizada la fase de estabilización, el horno se va calentando a un régimen de 30 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 900 °C en la que se mantiene durante 12 minutos. Finalizada esta fase isotérmica de 12 minutos, el horno comienza a enfriarse durante 90 minutos volviendo a la temperatura ambiente inicial. En la Figura 3-6 se muestra el ciclo de temperatura empleado.

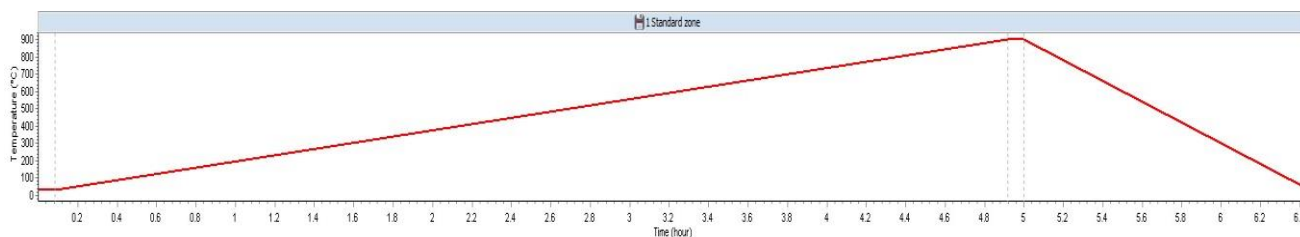
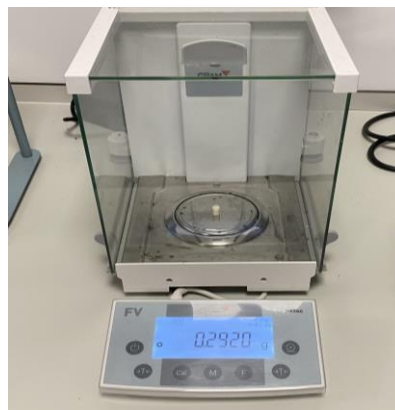


Figura 3-6. Pendiente de calentamiento utilizada en el análisis termogravimétrico.

El equipo dispone de varios crisoles disponibles en función de la cantidad de muestra a analizar y de la propiedad que se desea medir. Para el análisis termogravimétrico de la variación de masa se ha empleado el crisol de alúmina de mayor tamaño, donde se han depositado las distintas muestras de adsorbentes a analizar. Una vez los parámetros del experimento están configurados, se tara la balanza con el crisol en la balanza y acto seguido, como se muestra en la Figura 3-6, se deposita la muestra en el crisol y se introduce de nuevo en la balanza para conocer el peso real de la muestra que se va a analizar.



A)



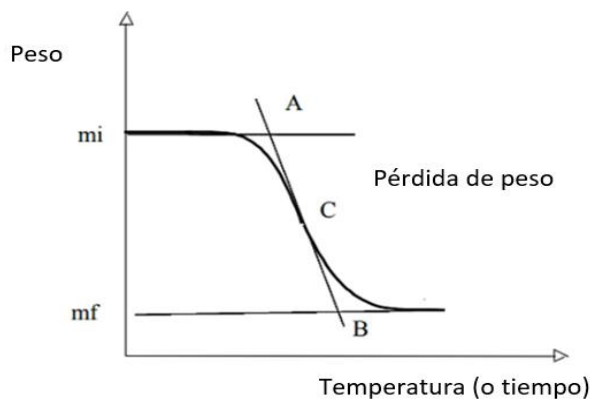
B)

Figura 3-6. A) Muestra del crisol de alúmina y B) Fotografía de la balanza del laboratorio de química.

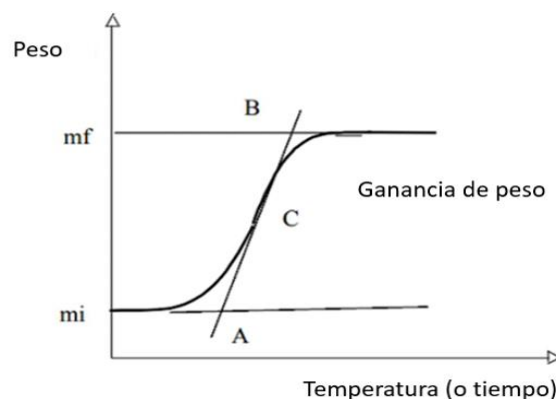
Conocido el peso exacto de la muestra, se coloca el crisol en la microbalanza del equipo, se introduce el valor del peso en el programa y se hace descender el horno presionando simultáneamente los botones ubicados en los laterales de la TG hasta que llegue al final de su carrera. De esta manera, el horno metálico queda cerrado de manera hermética para acoplarse de manera eficiente a un analizador de gases.

Llegado a este punto, el experimento está listo para iniciarse y requerirá de un tiempo de 6 horas y 30 minutos hasta su finalización. Durante este periodo el horno es capaz de alcanzar temperaturas de hasta 1180 °C, sin embargo, en los experimentos realizados la máxima temperatura alcanzada es de 900 °C, suficiente para crear una atmósfera inerte alrededor de la muestra que evite su oxidación durante el análisis. Cabe mencionar la importancia durante este tiempo de no tocar ni apoyar objetos sobre la mesa de la TG, ya que cualquier alteración de la estabilidad afectará a la balanza que funciona mediante la detección de cambios de masa en la muestra.

A partir de los datos registrados por el programa, se obtendrá una gráfica donde se representan los porcentajes de ganancia o pérdida de masa frente a la temperatura, siendo estos los parámetros de interés para las muestras analizadas con el fin de conocer la composición de cada uno de los adsorbentes. En la Figura 3-7 se muestran los dos tipos de gráficas existentes.



A)



B)

Figura 3-7. A) Pérdida de peso asociada a ciertas transformaciones tales como pirolisis, deshidroxilación o deshidratación. B) Ganancia de peso asociada a ciertas reacciones como la adsorción, la corrosión o la oxidación.

Una vez realizado el experimento, es posible analizar los datos obtenidos mediante el software “Processing” mostrado en la Figura 3-8. Este programa permite analizar los resultados obtenidos seleccionando aquellos parámetros de interés, como flujos de calor, temperaturas, variaciones de masa, etc.

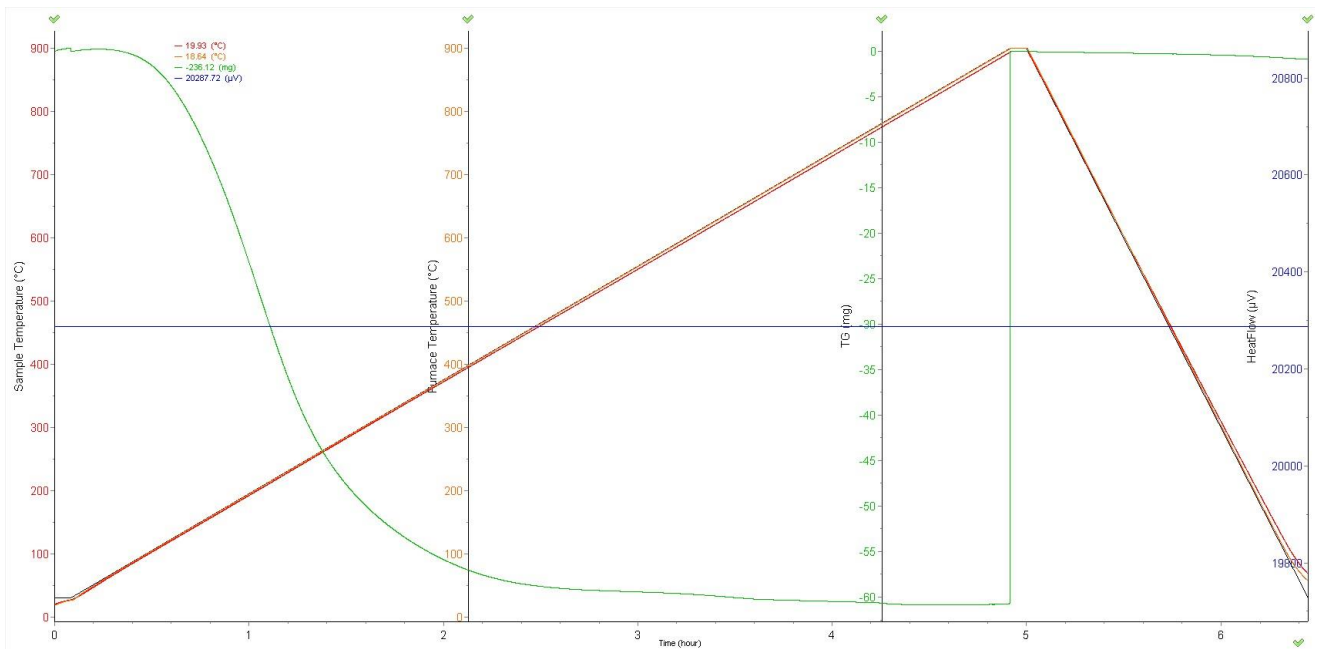


Figura 3-8. Gráfica temperatura-tiempo de una de las muestras analizadas.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente apartado se muestran los resultados obtenidos a partir de los análisis termogravimétricos realizados a los adsorbentes investigados en el marco de este TFG. Mediante la representación de curvas termogravimétricas, se analiza la relación entre la pérdida de peso de los materiales y la temperatura a la que se someten. Estas curvas proporcionan información útil sobre la estabilidad térmica y la composición de los adsorbentes, lo que permite profundizar en su comportamiento frente a diferentes condiciones ambientales y su idoneidad para aplicaciones específicas tales como la adsorción de diferentes compuestos gaseosos lo que conduce a la purificación de H_2 .

4.1 Dolomitas

En la Figura 4-1 se presenta la curva típica de TGA de las muestras de dolomita sometida a un ciclo de calentamiento desde temperatura ambiente hasta los 900 °C.

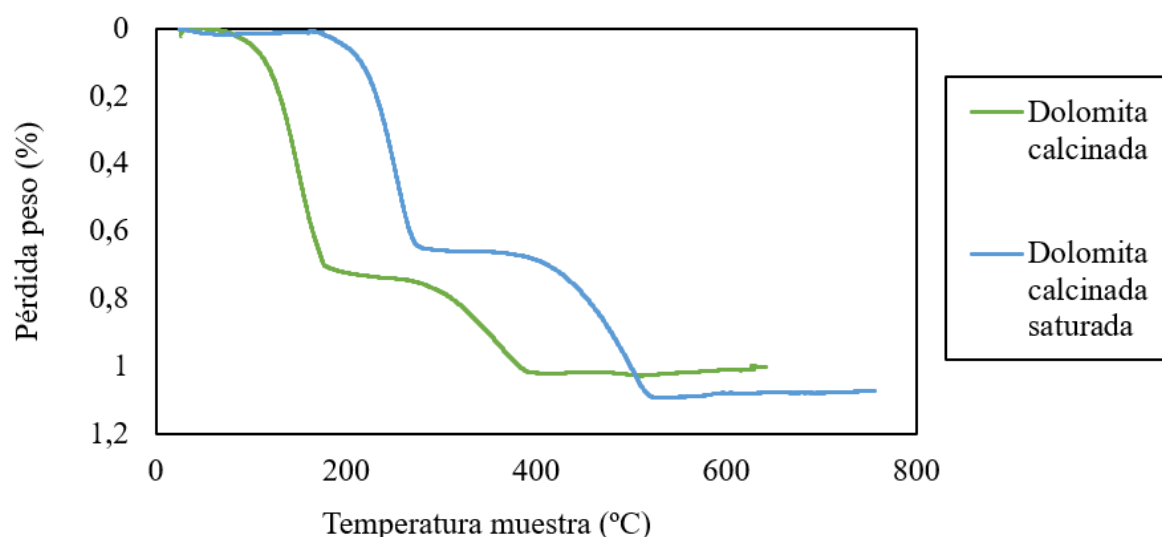


Figura 4-1. Análisis termogravimétrico dolomitas.

En la curva se aprecia como la dolomita calcinada experimenta una pérdida de peso del 0,7 % entre 100 °C y 200 °C y otra pérdida del 0,25 % aproximadamente entre los 300 °C y 380 °C. La pérdida de peso media de la dolomita calcinada saturada es del 0,2 % por debajo de los 200 °C, alcanzando el 0,6 % entre 200 °C y 280 °C, experimentando más tarde una pérdida del 0,4 % restante entre 400 y 500 °C atribuyéndose esta pérdida de peso a la descomposición de los carbonatos. De acuerdo con la pérdida de

peso en dos etapas, la primera etapa involucró la descomposición de la fracción de magnesio de la dolomita, mientras que el segundo pico representó la descomposición de CaCO_3 en CaO , coincidiendo con lo que sugiere J. M. Valverde *et al.* en su estudio [79]. De acuerdo con dicho estudio, a 200 °C se completa la descomposición de la dolomita y la calcita se transforma en CaO y CO_2 , y a 400 °C la dolomita se transforma en calcita y MgO . La dolomita, al ser un mineral compuesto principalmente por carbonato de calcio y magnesio, puede tener algunas capacidades de adsorción de gases debido a su estructura porosa y propiedades físicas, sin embargo, no es comúnmente utilizada como un adsorbente de gases como CO_2 o CH_4 ya que no presenta la mayor eficacia en la adsorción de estos gases.

4.2 Zeolitas

En la Figura 4-2, se visualiza el perfil de pérdida de masa de distintas zeolitas. Los resultados derivados del análisis termogravimétrico revelan una pérdida de peso aproximada del 7 % tanto para la zeolita saturada como la zeolita en forma de polvo, manifestándose una mayor pérdida en el rango de temperaturas entre 100 °C y 300 °C. La zeolita en polvo, caracterizada por su menor granulometría, exhibe una superficie específica superior a las zeolitas en forma de piedras, lo cual se traduce en una mayor cantidad de poros disponibles para la adsorción de agua, justificando así la variación de pérdida de masa más pronunciada en etapas iniciales del calentamiento. Por otro lado, la zeolita convencional, con una granulometría mayor (2-5 mm), presenta la menor superficie específica y, consecuentemente, una capacidad de adsorción inferior. Esto se traduce en una variación de peso menor en comparación con la zeolita en polvo. Cabe resaltar que la zeolita calcinada, sometida previamente a un ciclo de calentamiento de 1,5 horas hasta alcanzar los 650 °C, ha eliminado la mayor parte de su contenido de agua, aunque aún puede retener algunas moléculas en sus poros internos, manifestando una variación de peso menor durante el calentamiento. En el intervalo de temperatura de 350 °C a 700 °C, la tasa de pérdida de peso de las zeolitas disminuye considerablemente, alcanzando un valor del 2 %. Este fenómeno se explica por la eliminación de las moléculas de agua vinculadas a las redes de silanol de las zeolitas al superar la temperatura crítica de 350 °C.

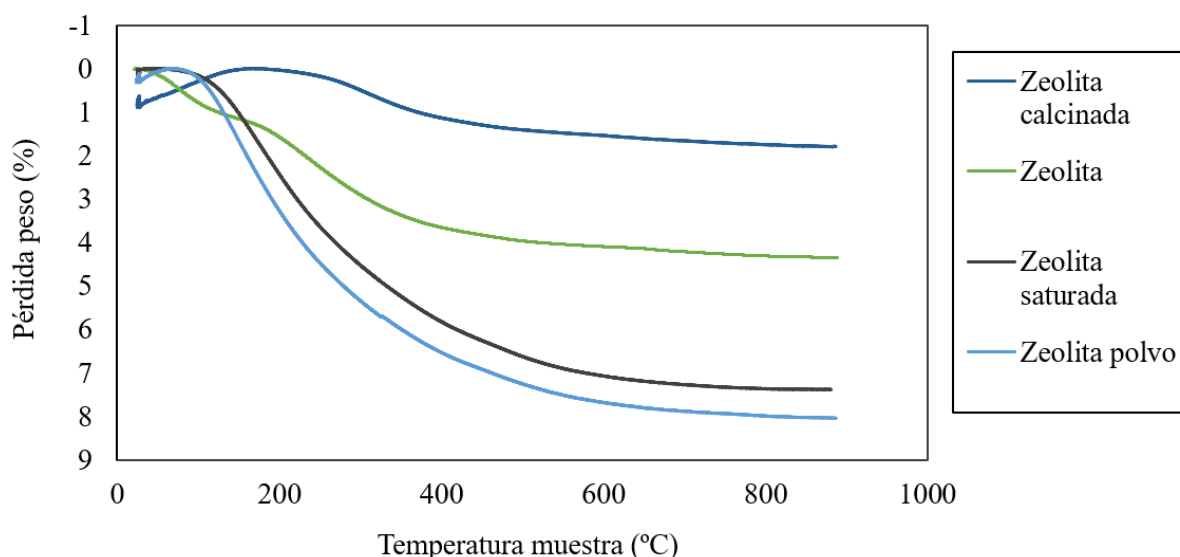


Figura 4-2. Análisis termogravimétrico zeolitas.

En la Figura 4-3, la zeolita 13X revela una pérdida de peso cercana al 15% mientras que la zeolita 13X saturada experimenta una pérdida del 20 % en el intervalo de temperatura comprendido entre 180 °C y 300 °C, atribuible a la desorción de H_2O . Ambas muestras exhiben una pérdida de masa continua y gradual hasta los 230 °C. Sin embargo, más allá de esta temperatura, se observa una divergencia significativa en el perfil de pérdida de masa de la zeolita saturada, indicando la presencia de partículas de MEA (Etanolamina) retenidas en los poros de adsorción, normalmente ocupados por moléculas de agua, tal y como indican E. Masika y R. Mokaya en su estudio [80]. Conforme a las expectativas, después

de esta pérdida inicial de peso que evidencia una alta capacidad de adsorción de gases, ambas curvas se mantienen estables sin experimentar pérdidas de peso hasta finalizar el ensayo. Debido a la estructura porosa, su gran área superficial y una distribución uniforme de poros, las zeolitas son capaces de adsorber selectivamente ciertos gases postulándose como uno de los adsorbentes más efectivos. Mientras que la zeolita 13X es particularmente efectiva en la deshidratación de gases y en la separación de CO_2 de mezclas gaseosas, lo que la hace útil en aplicaciones como la purificación de gases, otras versiones como la zeolita A son más eficaces con el ácido sulfúrico (H_2S) o amoníaco (NH_3).

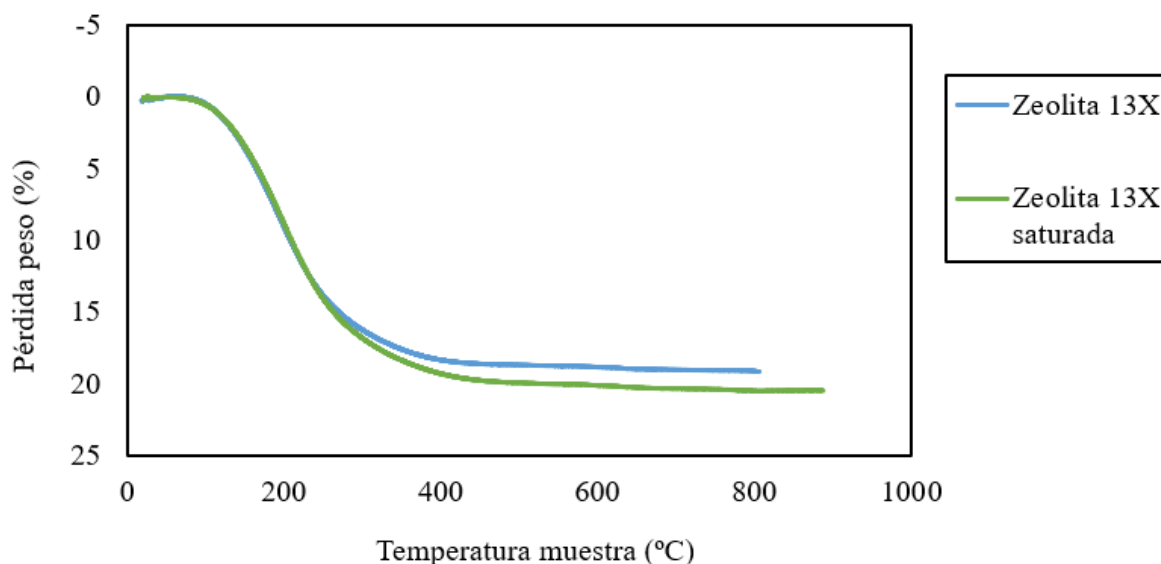


Figura 4-3. Análisis termogravimétrico zeolita 13X.

4.3 Harina de basalto

En la Figura 4-4 se muestra el análisis termogravimétrico de la harina de basalto, tanto seca como saturada, en el que se observan diferencias notables en el comportamiento térmico de ambas muestras, particularmente en tres intervalos de temperatura específicos, lo que sugiere que los productos son inestables. En la fase inicial de calentamiento, comprendida entre 50 y 100 °C, la harina de basalto saturada exhibe una pérdida de peso del 5 %, mientras que la harina de basalto no saturada apenas registra un 0,3 %. Esta divergencia en la pérdida de masa está vinculada a la presencia de humedad o compuestos volátiles específicos en la harina saturada, evidenciando una capacidad de adsorción muy formidable.

En el intervalo de 100 a 800 °C, ambas curvas muestran una tendencia similar, experimentando una pérdida de peso aproximada del 0,4 % entre 300 y 350 °C. Este comportamiento podría asociarse con la liberación de compuestos orgánicos o estructuras cristalinas presentes en ambas harinas. Sin embargo, el fenómeno más destacado se manifiesta en el rango de 600 a 800 °C, donde la harina de basalto seca presenta una pérdida de peso del 6 %, mientras que la saturada alcanza el 12 %. La marcada diferencia en este intervalo sugiere la presencia de componentes específicos en la harina de basalto saturada, como las reacciones de descarbonatación, la deshidroxilación de arcillas o la oxidación de hierro, que pueden ocurrir en el rango de temperatura de 400 °C a 900 °C. Aunque la harina de basalto puede contener minerales y compuestos que podrían tener cierta capacidad de adsorción, no es comúnmente utilizada como adsorbente de gases como CO_2 o CH_4 puesto que no presenta la eficacia deseada.

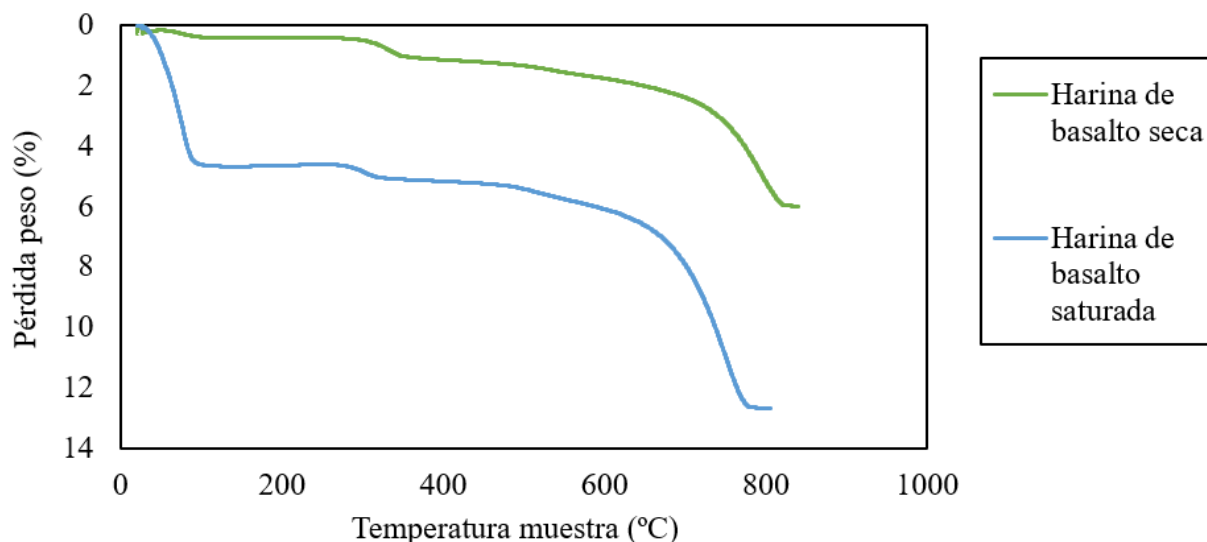


Figura 4-4. Análisis termogravimétrico harina de basalto.

4.4 Harina de lava volcánica

En la Figura 4-5 se presenta la curva termogravimétrica de la harina de lava volcánica, cuya composición química comprende elementos como SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , H_2O y CO_2 . Debido a su diversa composición, la curva termogravimétrica exhibe tres etapas distintas de descomposición al igual que ocurre con la harina de basalto, cada etapa de descomposición está asociada con una pérdida de peso resultante de procesos específicos.

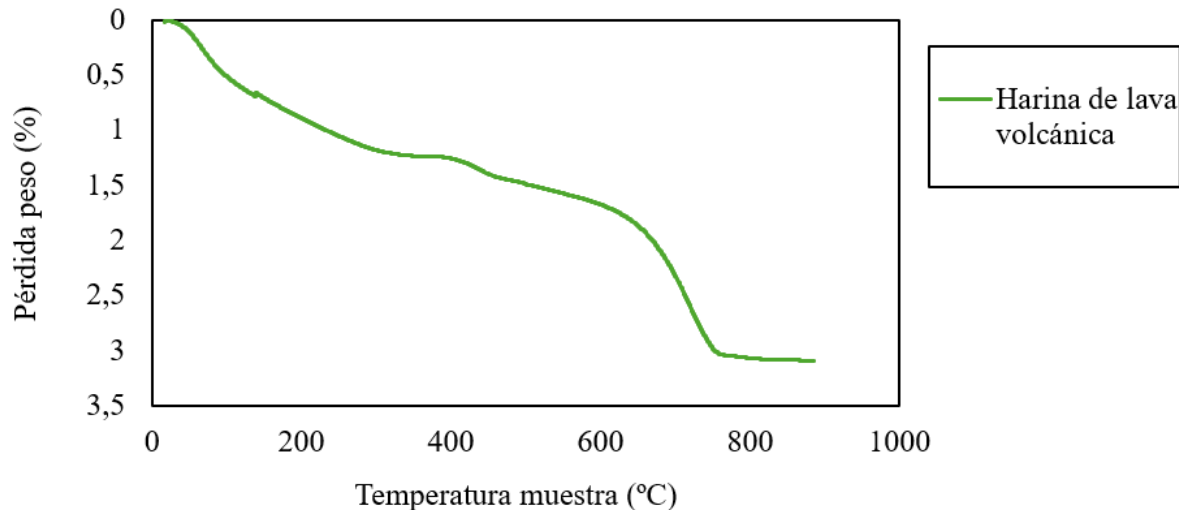


Figura 4-5. Análisis termogravimétrico harina de lava volcánica.

La primera etapa, que abarca un rango de temperatura de 0 a 200 °C, implica una pérdida de peso del 1 %. Este fenómeno se atribuye principalmente a la eliminación de agua adsorbida y/o agua de hidratación presente en los minerales que conforman la harina de lava volcánica. La eliminación de agua puede ocurrir en un amplio rango de temperaturas, desde 25 °C hasta 200 °C, dependiendo de la hidratación y estabilidad de los minerales presentes.

La segunda etapa, que se extiende desde aproximadamente 200 °C hasta 600 °C, está asociada con una pérdida de peso adicional del 1 %. Esta pérdida de peso se debe principalmente a la descomposición de carbonatos presentes en la muestra, como la calcita y la dolomita, lo que resulta en la liberación de CO_2 .

La última etapa, que ocurre en el rango de temperatura de 600 a 900 °C, exhibe una pérdida pronunciada de peso hasta alcanzar el 3 %. Esta pérdida de peso se atribuye a la descomposición de otros minerales presentes en la harina de lava volcánica, tales como arcillas, feldespatos y óxidos de hierro. Durante esta etapa, se liberan varios gases, incluyendo vapor de agua (H_2O) y CO_2 , como resultado de la descomposición de estos minerales. Una vez que se alcanza el porcentaje máximo de pérdida de peso, alrededor del 3 % en torno a los 780 °C, la curva se estabiliza, lo que indica que la descomposición de la harina de lava volcánica ha finalizado bajo esas condiciones de temperatura. A pesar de que la harina de lava volcánica puede tener cierta capacidad de adsorción debido a su estructura porosa y capacidad para retener agua y aire, es probable que no sea tan eficiente como otros materiales diseñados específicamente para la captura de gases.

4.5 Caolín y metacaolín

El análisis termogravimétrico de la Figura 4-6 revela diferencias significativas en el comportamiento térmico entre el caolín y el metacaolín, las cuales pueden justificarse mediante la consideración de su composición química y estructura cristalina. En la fase inicial, hasta los 100 °C, el caolín experimenta una pérdida de peso del 0,5 % atribuible a la eliminación de humedad superficial, lo que indica una baja capacidad de adsorción de gases.

En el intervalo de 400 °C a 550 °C, se observa una pérdida de peso más pronunciada en la curva del caolín, asociada a la deshidroxilación coincidiendo con el análisis termogravimétrico realizado por A. Panda *et al.* [81]. Este proceso se caracteriza por la liberación de moléculas de agua atrapadas en la estructura cristalina de la caolinita, resultando en una reestructuración del mineral y la formación de metacaolín. Este último experimenta una pérdida de peso más marcada hasta los 500 °C, confirmándose así su mayor contenido de agua estructural.

En contraste, el metacaolín, al haber sido previamente calcinado, es un material anhidro que no presenta una pérdida de peso apreciable en este rango inicial de temperatura. Este comportamiento se atribuye a la ausencia de humedad en su superficie y a la deshidroxilación de las impurezas presentes en el metacaolín. A partir de los 550 °C, ambas curvas se estabilizan, indicando la finalización de los procesos de deshidratación y deshidroxilación. La diferencia de peso final entre ambas curvas, aproximadamente del 5 %, refleja la cantidad de agua molecular presente en el caolín original. Este material posee una estructura de capas de silicato, que le confiere propiedades como la capacidad de adsorber agua y metales pesados. Sin embargo, en términos de adsorción de gases como CO_2 o CH_4 , el caolín no se considera un adsorbente efectivo.

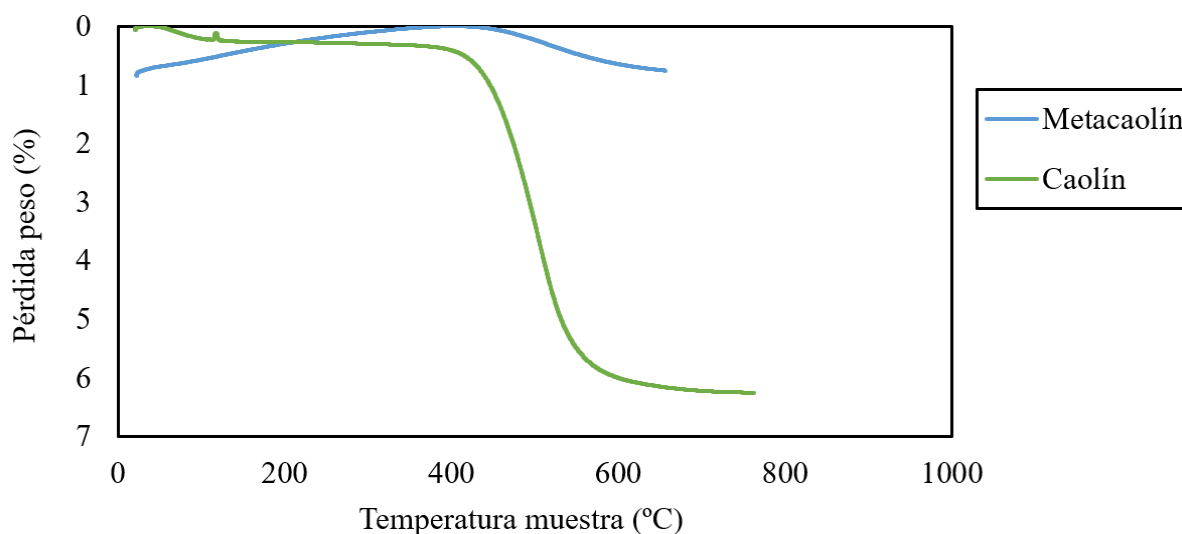


Figura 4-6. Análisis termogravimétrico caolín y metacaolín.

4.6 Carbón activo

En la Figura 4-7 se muestra el análisis termogravimétrico del carbón activo. En el rango inicial de temperatura (0-200 °C), no se observa pérdida de peso debido a la evaporación de la humedad superficial del carbón activado, por lo tanto, se trata de una muestra seca. Es a partir de 400 °C, cuando el carbón activo experimenta una pérdida brusca de peso del 14 % hasta los 600 °C por la descomposición de compuestos orgánicos volátiles como la lignina, la celulosa, así como la combustión del carbono residual, ya que el carbono presenta una estructura cristalina más ordenada y, por ende, su reactividad aumenta a altas temperaturas. Esta pérdida de peso también se atribuye a la desorción de gases adsorbidos en los poros del carbono activado como CO₂, CO y CH₄ entre otros, dependiendo de la naturaleza del material y las condiciones de activación. Tal y como indica el estudio hecho por M.F. Salgado *et al.* [82], que afirma que el carbón activo tienen un alto contenido de lignina, dado que retiene gran cantidad de masa hasta los 400 °C. La curva termogravimétrica, al mantenerse estable hasta los 500 °C, manifiesta la estabilidad térmica del carbón activo, manteniendo su estructura y propiedades físicas durante el calentamiento. Esta cualidad le permite ser regenerado y reutilizado más eficientemente. Además, el carbón activo presenta una estructura altamente porosa que proporciona una gran área superficial para la adsorción de gases. Dentro de los poros del carbón activo, las moléculas de CO₂ y el CH₄ pueden experimentar fuerzas de atracción físicas y químicas, como las fuerzas de Van der Waals y los enlaces dipolo-dipolo, lo que le confiere una afinidad química con estos gases, postulando al carbón activo como un adsorbente ideal de CO₂ y el CH₄.

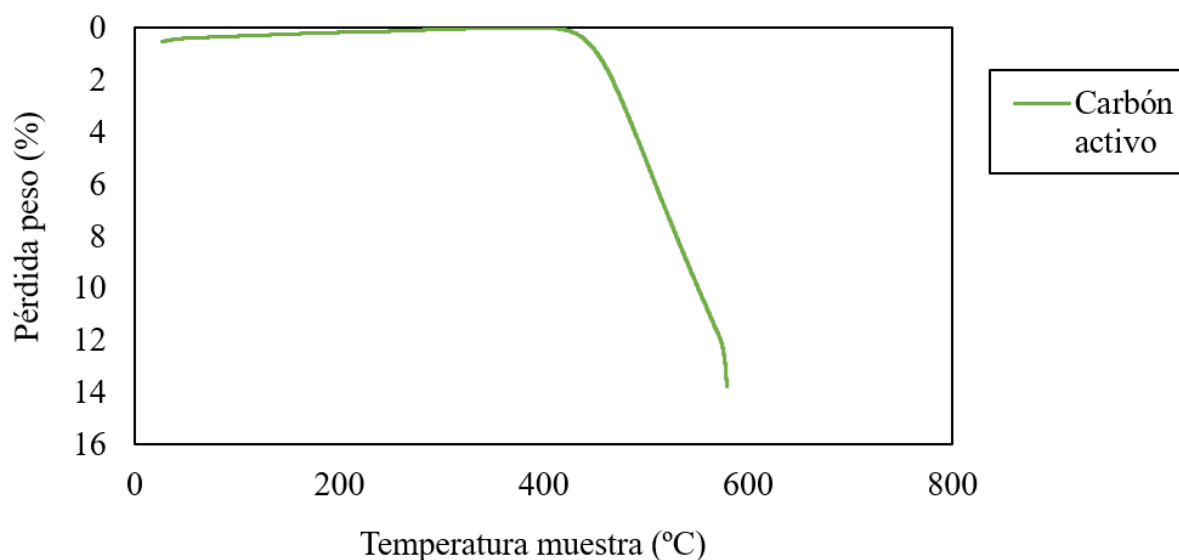


Figura 4-7. Análisis termogravimétrico carbón activo.

4.7 Conchas de bivalvo

El análisis termogravimétrico de la Figura 4-8A y Figura 4-8B muestran información sobre la composición química y comportamiento térmico de las conchas de bivalvo con diferentes texturas, dado que las curvas asociadas exhiben características muy similares, obviando la diferencia de pérdida de peso debido a la saturación. A través de la evaluación de las distintas etapas de pérdida de peso, es factible identificar los principales componentes presentes en dichas conchas.

Inicialmente, se distingue una leve pérdida de peso primaria en las conchas hasta cerca de los 100 °C. Este fenómeno se atribuye a la adsorción física de agua presente en la superficie y los poros de la concha, ejemplificando claramente cómo la muestra de concha saturada exhibe una pérdida de peso superior (0,6 % en la Figura 4-8A y 2,5 % para la muestra en polvo en la Figura 4-8B) a la de la concha no saturada (0,3 % en la Figura 4-8A y 0,5 % para la muestra en polvo en la Figura 4-8B), debido al mayor contenido de agua en la primera.

En un intervalo de temperatura más amplio, comprendido entre 100 °C y 400 °C, se evidencia una pérdida de peso del 0,15 % en las muestras saturadas de ambas gráficas que derivan de dos procesos simultáneos. Por un lado, la descomposición del carbonato de magnesio (MgCO_3) presente en las conchas, que se descompone liberando CO_2 y MgO ; por otro lado, la combustión de hidrocarburos, donde la materia orgánica, como proteínas y polisacáridos, se oxida y libera CO_2 y H_2O .

La última etapa, abarcando un rango de temperatura entre 400 °C y 600 °C, las curvas presentan una pendiente suave que se atribuye a la descomposición del CaCO_3 , principal componente de la concha, dando lugar a la reacción química: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. En este proceso, el CaCO_3 se descompone liberando CO_2 como gas y produciendo óxido de calcio (CaO) como residuo. De acuerdo con el estudio realizado por Yong Sik Ok *et al.* [83], dicha reacción tiene lugar cuando la gráfica tiende a ser paralela al eje X cuando el CaCO_3 se convierte en CaO , sin embargo, este estudio indica que la descomposición de las conchas en polvo ocurre entre los 600 °C y 770 °C.

Debido a su limitada capacidad de adsorción, las conchas de bivalvos podrían ser utilizadas como adsorbentes en aplicaciones específicas o en combinación con otros materiales, ya que generalmente no se consideran tan eficaces como el carbón activo o las zeolitas, más comúnmente utilizados en procesos de captura de gases.

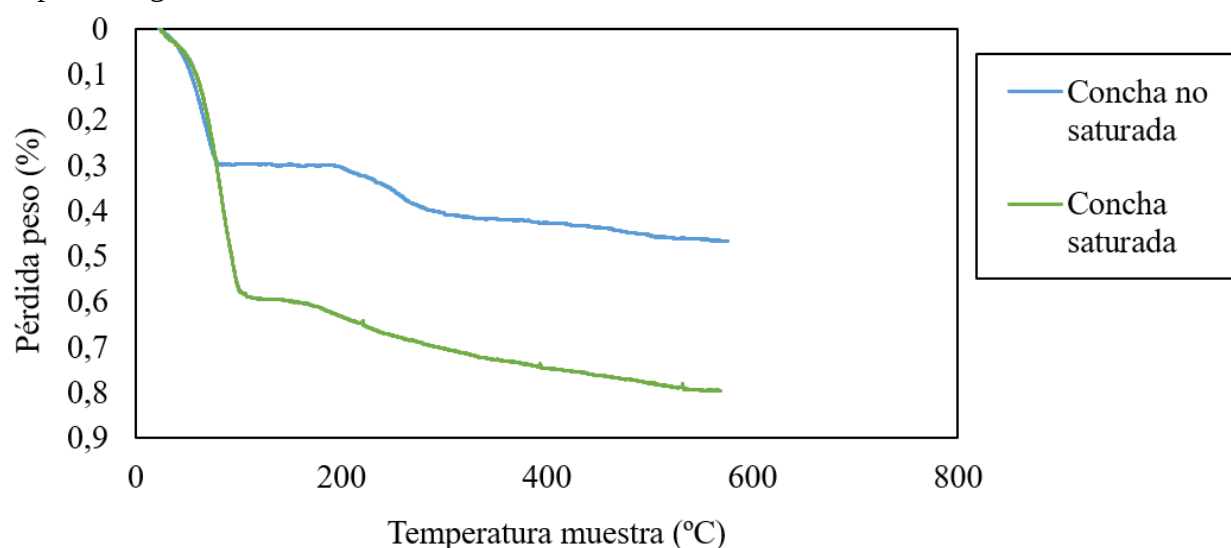


Figura 4-8A Análisis termogravimétrico conchas de bivalvo.

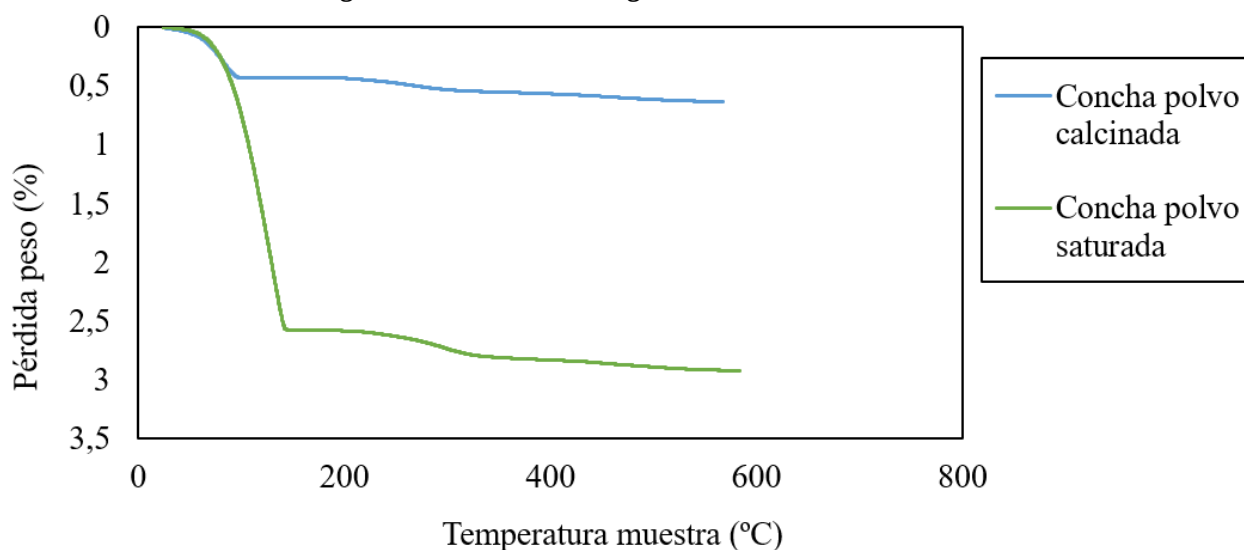


Figura 4-8B. Análisis termogravimétrico conchas de bivalvo.

4.8 Óxido de calcio

En la Figura 4-9 se muestra el análisis termogravimétrico realizado sobre el óxido de calcio, dicho análisis permite contrastar el comportamiento entre el CaO calcinado, el CaO calcinado saturado y CaO saturado dentro del intervalo de temperatura entre 25 y 900 °C. Las discrepancias en las curvas TGA surgen a raíz de la distinta composición química y las reacciones inherentes a cada material. Cada componente exhibe un intervalo propio de descomposición térmica y una pérdida de masa específica, dependiendo de la estequiometría de las reacciones de descomposición presentes.

Hasta los 400 °C, las curvas evidencian una leve reducción de peso atribuible a la eliminación de la humedad superficial, excepto el CaO saturado que, al poseer las partículas de la corriente de gas en sus poros, experimenta una pérdida de peso más acentuada. Entre los 400 y 650 °C, se observa una deshidratación notable en ambas curvas del CaO calcinado perdiendo un 0,6 % el CaO calcinado saturado (gráfica azul) y hasta un 1 % el CaO calcinado (gráfica verde), como resultado de la descomposición del hidróxido de calcio (Ca(OH)_2) en óxido de calcio (CaO) y agua (H_2O) a 700 °C aproximadamente, coincidiendo con el estudio realizado por S. J. Milne *et al.* [84]. Sin embargo, el CaO saturado experimenta la descomposición perdiendo un 0,3 % de su masa en una etapa más temprana comprendida entre los 100 °C y 300 °C, al no haber sido sometido a un proceso de calcinación previamente. La pendiente más pronunciada de la cal calcinada en la curva correspondiente confirma la presencia en mayor cantidad de Ca(OH)_2 .

Durante la etapa final, comprendida entre los 650 y 900 °C, el CaO saturado experimenta una descarbonatación gradual del carbonato de calcio (CaCO_3) generando CaO y CO_2 , en la que la curva de la CaO saturado exhibe una pendiente más marcada, lo cual sugiere una mayor presencia de CaCO_3 en comparación con las muestras de CaO calcinado. Esta mayor presencia de CaCO_3 puede ser interesante para reaccionar en la carbonatación, pudiendo ser utilizada en aplicaciones industriales para la captura y almacenamiento de carbono, a pesar de que el óxido de calcio no es un adsorbente directo de CO_2 o CH_4 .

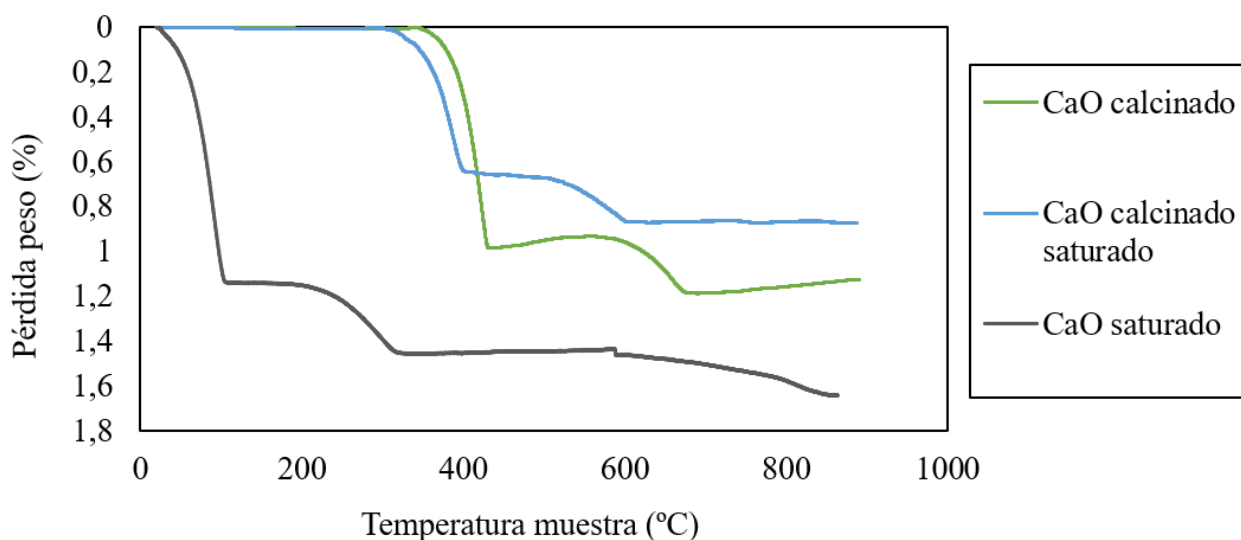


Figura 4-9. Análisis termogravimétrico del óxido de calcio.

El análisis termogravimétrico de la Figura 4-10 exhibe el comportamiento térmico diferencial entre dos muestras de óxido de calcio puro, una en estado seco y otra saturada. Inicialmente, ambas curvas muestran una tendencia estable a medida que la temperatura aumenta, sin experimentar pérdidas de peso significativas hasta alcanzar los 400 °C. En este punto, se registra una leve pérdida de peso en ambas muestras, atribuida a la liberación de H_2O . La pérdida de peso del CaO seco es aproximadamente del 1%, mientras que para el CaO saturado es del 3 %, debido a la mayor presencia de H_2O en este último.

A partir de 400 °C, la curva correspondiente al CaO seco permanece estable en el rango de temperatura hasta los 900 °C, mientras que el CaO saturado experimenta una pérdida del 23% entre los 600 °C y 800 °C, atribuible a la liberación de CO₂, lo que evidencia su capacidad de adsorción de este gas y lo posiciona como uno de los adsorbentes más eficaces en la captura de CO₂. Entre los 500 °C y 600 °C, la curva del CaO seco muestra una aparente meseta, sin embargo, al ampliar la escala se observa una ligera pérdida de peso debida también a la liberación de CO₂, evacuado por el gas de purga (nitrógeno), y a la formación de una nueva fase de carbono sólido dentro del polvo.

En la etapa final del análisis, el CaO experimenta una pronunciada descarbonatación, donde el carbonato de calcio (CaCO₃) se descompone para formar CaO y CO₂. A partir de los 800 °C, finaliza la descomposición del CaO saturado y la curva se estabiliza.

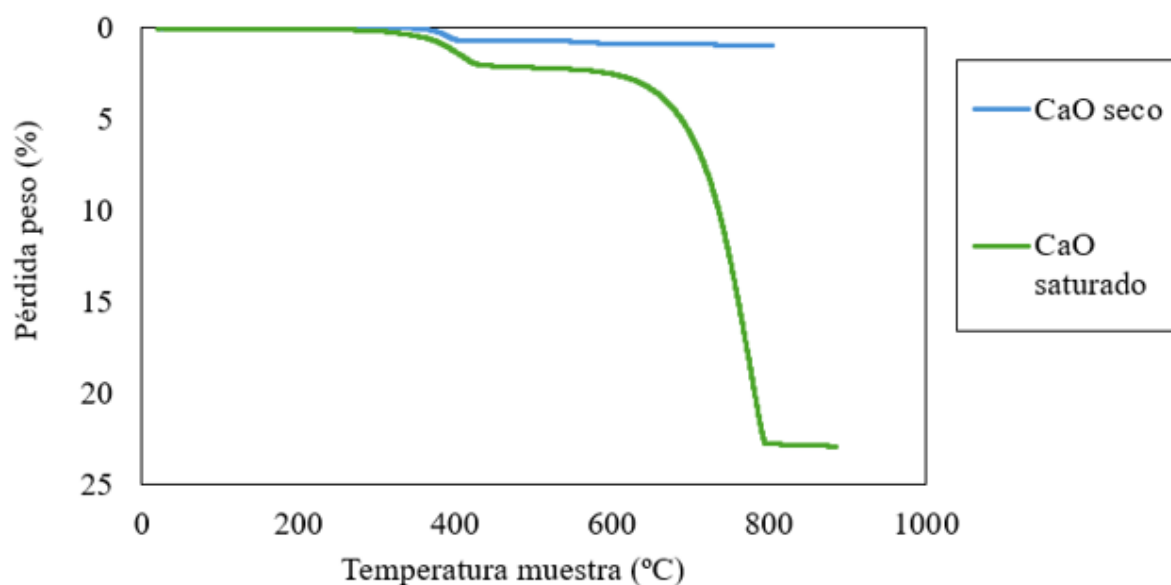


Figura 4-10. Análisis termogravimétrico del óxido de calcio seco y saturado.

4.9 Óxido de magnesio

En la Figura 4-11 se presenta el análisis termogravimétrico del MgO en el que las curvas obtenidas exhiben un comportamiento muy similar y se distinguen dos fases de pérdida de peso. Durante la etapa inicial, que comprende desde la temperatura ambiente hasta los 150 °C, ambas curvas experimentan un proceso de deshidratación muy similar, ya que sus gráficas muestran una disminución casi superpuesta. Esta pérdida de peso se atribuye a la evaporación de moléculas de agua que se encuentran físicamente adsorbidas en la superficie del óxido de magnesio. A pesar de que el óxido de magnesio, compuesto por un átomo de magnesio y un átomo de oxígeno, carece de hidrógeno en su estructura molecular, puede reaccionar con el agua para formar hidróxidos, como el Mg(OH)₂. Estos hidróxidos son los responsables de la descomposición durante el proceso de deshidratación, liberando agua y regenerando el óxido de magnesio. Dichas moléculas de agua se adhieren a la superficie mediante fuerzas intermoleculares débiles, como las fuerzas de Van der Waals. A partir de los 150 °C, se observa que la curva correspondiente al MgO suaviza su pendiente al alcanzar el 0,8 % de pérdida de peso, mientras que el MgO saturado mantiene la inclinación de la pendiente hasta llegar al 1 %.

Al aumentar la temperatura, aproximadamente a 200 °C, ambas muestras del MgO inician un proceso de descomposición térmica, durante el cual pierde parte del oxígeno de su red cristalina. Esta pérdida de oxígeno conlleva a una reducción en la masa del óxido de magnesio a medida que se liberan moléculas de oxígeno. Las fases de pérdida de peso observadas en el análisis del MgO coinciden con el estudio llevado a cabo por L. Huang *et al.* [86], donde se afirma que la descomposición del MgO tiene lugar entre los 360 y 560 °C.

Entre los 400 °C y 700 °C, tiene lugar la mayor parte de la descomposición térmica. Durante este proceso, se libera más oxígeno de la red cristalina del óxido de magnesio, lo que resulta en una disminución hasta el 1,2 % para el MgO y hasta el 1,8 % para el MgO saturado, hasta que la temperatura alcanza el equilibrio o hasta que se completa la descomposición de todo el óxido de magnesio disponible. A pesar de que el óxido de magnesio no es considerado como un adsorbente eficaz de gases en su forma pura, al igual que el óxido de calcio, este puede reaccionar con gases como el CO₂ o CH₄ para formar compuestos diferentes con lo cual puede ser utilizados en procesos industriales para la captura de carbono.

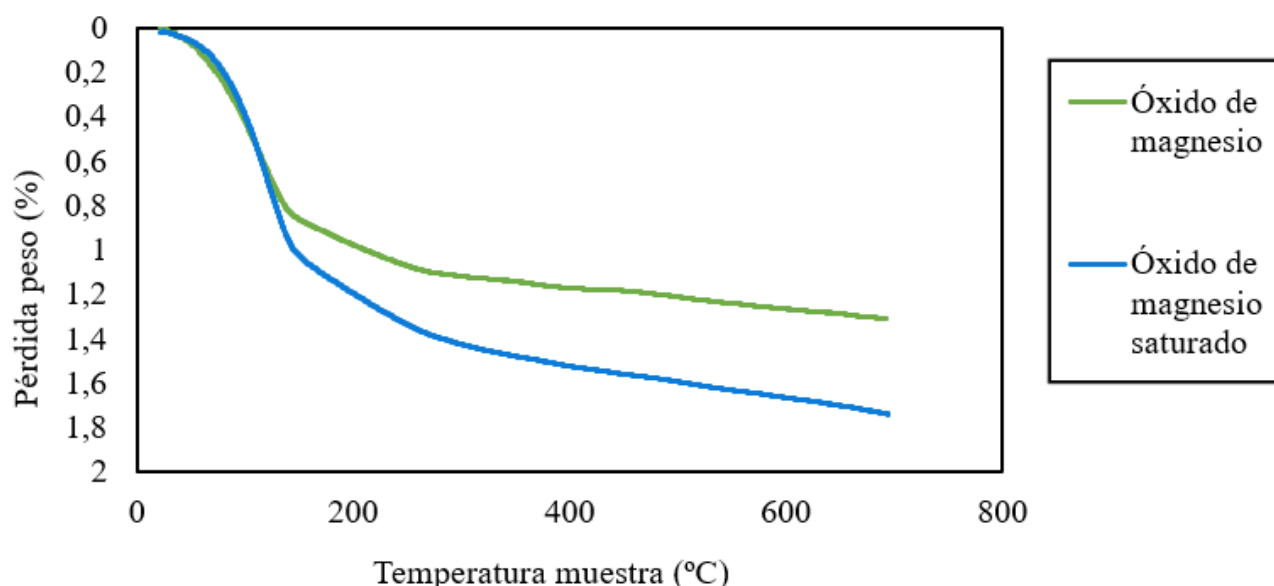


Figura 4-11. Análisis termogravimétrico del óxido de magnesio.

4.10 Cal agrícola dolomita

En la Figura 4-12 se muestra la curva de la cal agrícola dolomita, esta exhibe una pérdida de peso pronunciada en la última fase del rango de temperatura, comprendido entre los 600 °C y 900 °C. La dolomita presenta una microestructura altamente compacta compuesta por carbonato de calcio (CaCO₃) y carbonato de magnesio (MgCO₃).

Aunque su estructura cristalina puede retener agua en su superficie, esta pérdida atribuible a la evaporación del agua no se manifiesta como sí ocurre en el estudio realizado por H. Bamogo et al. [85]. Según el estudio mencionado, la curva termogravimétrica presenta 3 fases diferenciadas en las que ocurren la deshidratación, deshidroxilación y descomposición en diferentes rangos de temperatura.

A partir de los 600 °C, se observa una significativa pérdida de peso de aproximadamente el 45 %, correspondiente a la deshidratación y descarbonatación de la dolomita. En este intervalo de temperatura, el CaCO₃ y el MgCO₃ se descomponen en óxido de calcio (CaO) y óxido de magnesio (MgO), liberando dióxido de carbono (CO₂) como gas. La pérdida de CO₂, que constituye una gran parte de la masa inicial de la dolomita, genera la mayor parte de la reducción de peso en esta etapa. La velocidad y la temperatura precisa de descarbonatación dependen de la composición química específica de la dolomita, incluyendo la relación CaCO₃/MgCO₃, la cristalinidad y la presencia de impurezas. Finalmente, tiene lugar la deshidratación de los óxidos de calcio y magnesio, eliminando las pequeñas cantidades de agua residual que puedan contener a temperaturas más elevadas. La curva termogravimétrica de la cal agrícola dolomita manifiesta una gran estabilidad térmica, así como un porcentaje de pérdida de peso notable, lo cual sugiere que este material posee una buena capacidad de adsorción. Debido a su composición, principalmente de carbonato de calcio y magnesio, la cal agrícola dolomita puede tener cierta capacidad para adsorber gases; sin embargo, no es tan eficiente como otros materiales diseñados específicamente para este propósito, como el carbón activo o ciertos tipos de zeolitas. Por ello, la cal agrícola dolomita

se utiliza más comúnmente en aplicaciones de corrección de suelos, fabricación de cemento y productos de construcción, entre otros usos.

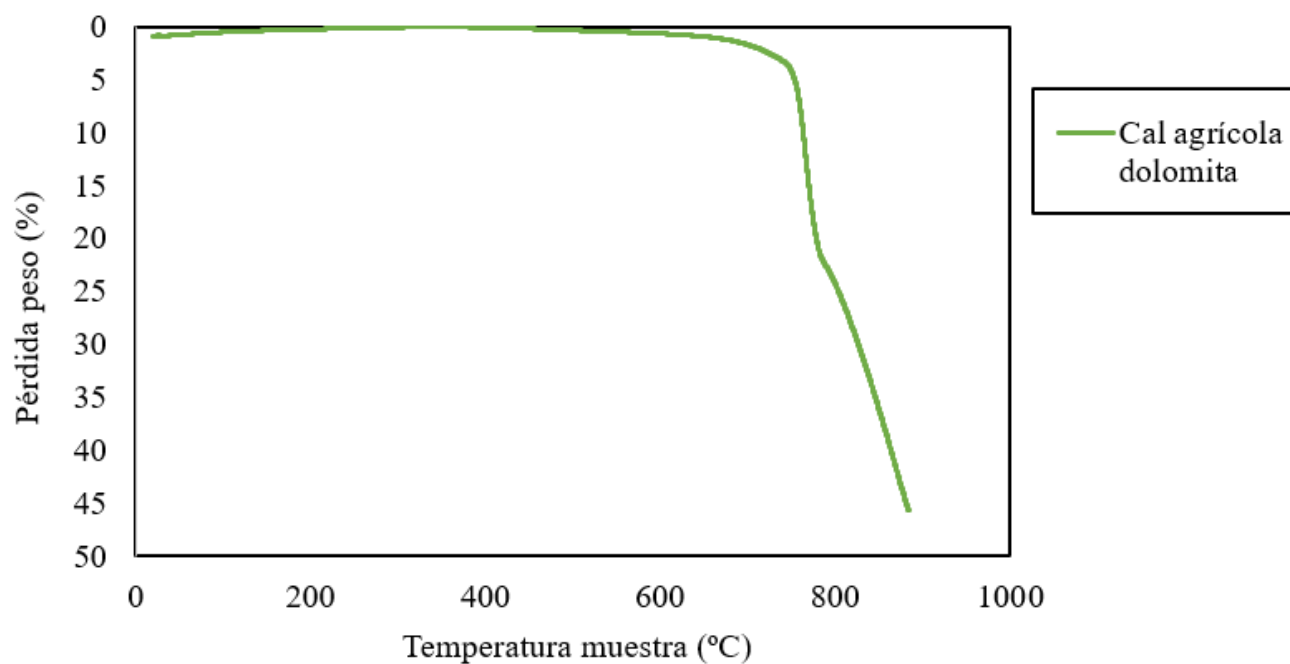


Figura 4-12. Análisis termogravimétrico de la cal agrícola dolomita.

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

En el presente apartado se exponen las conclusiones derivadas del estudio realizado sobre los adsorbentes, basadas en los resultados obtenidos en los análisis termogravimétricos. Además, se plantean posibles direcciones para futuras investigaciones, identificando áreas de interés que podrían profundizar en la comprensión de los adsorbentes estudiados y en su aplicación en diversos campos.

5.1 Conclusiones

Gracias a los análisis termogravimétricos realizados, se han podido obtener diversos resultados que describen el comportamiento de cada uno de los adsorbentes analizados cuando son sometidos a altas temperaturas. En este apartado se evidenciará, mediante la comparación de estas características, cuáles de los adsorbentes analizados podrían mostrar un comportamiento más eficaz como adsorbentes de CO_2 y CH_4 , pudiendo conseguirse así una mayor pureza de H_2 . La principal conclusión de este TFG se fundamenta en los resultados derivados del análisis de las curvas termogravimétricas asociadas a los adsorbentes. Por lo tanto, se puede concluir que, en diferentes grados, todos los adsorbentes estudiados presentan propiedades favorables para la reducción del contenido de CO_2 y CH_4 .

A continuación, se muestra la clasificación de los adsorbentes estudiados, en base a sus respectivas curvas termogravimétricas, estructura superficial, composición y viabilidad, y costes de obtención.

- El carbón activo se postula como el adsorbente más eficaz gracias a su alta capacidad de adsorción tanto de CO_2 como de CH_4 , debido a su gran área superficial y estructura porosa. Además, la composición del carbón activo puede ser modificada y preparada para tener propiedades específicas de adsorción, lo que lo hace altamente selectivo para ciertos compuestos. Otra ventaja del carbón activo es que se encuentra ampliamente disponible en el mercado y su producción a gran escala es relativamente económica en comparación con otros adsorbentes.
- La zeolita 13X se posiciona como el segundo adsorbente más eficaz, gracias a su estructura cristalina porosa y propiedades de adsorción selectiva, que son capaces de adsorber ciertos gases como CO_2 y NH_3 y moléculas de manera altamente efectiva. A diferencia del carbón activo, estas no presentan gran estabilidad térmica. Sin embargo, su curva termogravimétrica experimenta una notable pérdida de peso del 20 % en el rango inicial de temperatura (25-200 °C) asociada a la evaporación de agua y desorción de los compuestos volátiles, lo que indica las buenas cualidades de adsorción de la zeolita 13X.
- El óxido de calcio se clasificaría como el tercer adsorbente gracias a su afinidad para adsorber CO_2 . Aunque el CaO puede adsorber CH_4 , la capacidad de adsorción de este gas es generalmente baja en comparación con otros materiales adsorbentes más específicos diseñados para capturar metano.

- La dolomita y la cal agrícola dolomita pueden tener cierta capacidad de adsorción debido a su composición mineral, pero deben darse unas condiciones óptimas para que ocurran las reacciones necesarias, por lo tanto, no se consideran adsorbentes eficaces de CO₂ o CH₄.
- Las conchas de bivalvo exhiben ciertas capacidades de adsorción debido a su estructura porosa y composición mineral, aunque deben ser utilizadas en combinación con otros materiales, ya que su eficacia en la adsorción de gases es más limitada respecto a otros adsorbentes más porosos.
- Materiales como la harina de basalto, harina lava volcánica, caolín y metacaolín pueden tener aplicaciones limitadas como adsorbentes debido a su eficacia generalmente baja y a la variabilidad en su composición mineralógica y calidad, influenciada por factores como su origen geológico.

En resumen, la selección del adsorbente adecuado depende de diversos factores, incluyendo la aplicación específica, las propiedades de adsorción requeridas, la disponibilidad de materia prima y los costes económicos asociados. Si bien el carbón activo destaca como el adsorbente más eficaz en general, otros materiales pueden ser adecuados dependiendo de las necesidades específicas del proceso de adsorción. Cabe destacar que estas conclusiones hacen referencia únicamente y exclusivamente al análisis termogravimétrico y a factores como los mencionados (disponibilidad, costes, etc.) si bien para poder precisar qué adsorbentes resultarían más convenientes para la purificación de hidrógeno sería necesario disponer también de otras analíticas tales como difracción de rayos X o análisis de área superficial BET ya que estas técnicas proporcionarían más datos relativos a la caracterización estructural y microestructural de los diferentes adsorbentes así como de su superficie específica, aspectos clave a la hora de proceder a la purificación de hidrógeno contenido en una corriente gaseosa.

5.2 Líneas futuras

Para continuar avanzando en la investigación sobre la purificación de hidrógeno mediante el análisis termogravimétrico de diversos adsorbentes, es crucial explorar y desarrollar varias líneas futuras que puedan ampliar nuestro entendimiento y mejorar la eficacia de los procesos de adsorción. A continuación, se presentan algunas sugerencias para futuras investigaciones:

- Investigar en mayor profundidad y determinar las condiciones óptimas de adsorción para cada adsorbente estudiado. Esto implica explorar diferentes parámetros como temperatura, presión, y relación gas-adsorbente para maximizar la capacidad de adsorción.
- Explorar la viabilidad de utilizar materiales adsorbentes emergentes, como nanopartículas de metales, polímeros porosos, o materiales metal-orgánicos, y comparar su desempeño con los adsorbentes tradicionales. Esto puede ayudar a identificar materiales más eficientes y económicos para la purificación de hidrógeno.
- Realizar estudios de regeneración más eficientes y sostenibles para los adsorbentes utilizados, incluyendo el desarrollo de técnicas de regeneración térmica, presurizada o mediante el uso de agentes regeneradores, con el objetivo de prolongar la vida útil de los adsorbentes y reducir los costos operativos.
- Emplear herramientas de modelado y simulación en el laboratorio de investigación para comprender mejor los mecanismos de adsorción y desorción en los diferentes materiales estudiados. Esto puede proporcionar información valiosa sobre la cinética de adsorción, la difusión de gases, y la interacción gas-adsorbente, lo que facilitaría el diseño y la optimización de sistemas de purificación de hidrógeno.

Finalmente, sería conveniente investigar las aplicaciones prácticas de los adsorbentes desarrollados en sistemas reales de purificación de hidrógeno, como en células de combustible, almacenamiento de energía, o en la industria química, ya que permitirá validar la viabilidad técnica y comercial de los materiales adsorbentes para su implementación a escala industrial.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] «Explicación de qué son los combustibles fósiles», National Geographic. Accedido: 29 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.nationalgeographic.es/medio-ambiente/explicacion-que-son-combustibles-fosiles>
- [2] «¿Cómo funciona el Hidrógeno como fuente de energía? », Asociación Española del Hidrógeno. Accedido: 29 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.aeh2.org/hidrogeno/>
- [3] E. Flores Castro, «El Problema Energético en el Contexto Global», *D. CoLatino*, may 2012.
- [4] «Global Energy Sources | EARTH 104: Earth and the Environment (Development)». Accedido: 29 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.e-education.psu.edu/earth104/node/1345>
- [5] «Crisis Energética Mundial – Topics», IEA. Accedido: 12 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.iea.org/topics/global-energy-crisis>
- [6] U. Nations, «El papel de los combustibles fósiles en un sistema energético sostenible | Naciones Unidas», United Nations. Accedido: 1 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.un.org/es/chronicle/article/el-papel-de-los-combustibles-fosiles-en-un-sistema-energetico-sostenible>
- [7] «EUR-Lex - 52007DC0723 - ES». Accedido: 12 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/HTML/?uri=CELEX%3A52007DC0723>
- [8] «Strategic Energy Technology Plan». Accedido: 24 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://energy.ec.europa.eu/topics/research-and-technology/strategic-energy-technology-plan_en
- [9] «SET Plan progress report 2023». Accedido: 1 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://setis.ec.europa.eu/set-plan-progress-report-2023_en
- [10] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, y Y. Wang, «An overview of hydrogen production technologies», *Catal. Today*, vol. 139, n.º 4, pp. 244-260, ene. 2009, doi: 10.1016/j.cattod.2008.08.039.
- [11] «Alternative fuels | European Alternative Fuels Observatory». Accedido: 14 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://alternative-fuels-observatory.ec.europa.eu/general-information/alternative-fuels>
- [12] «Vectores energéticos: eficiencia en el transporte y gestión de energía • Renovables». Accedido: 14 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://renovables.blog/blog/vectores-energeticos/>
- [13] «Producción de hidrógeno», hidrogeno. Accedido: 23 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://hidrogeno18.wixsite.com/hidrogeno/blank-cjg9>
- [14] TresCantos, «Usos y Aplicaciones del Hidrógeno», ARIEMA. Accedido: 1 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.ariema.com/usos-y-aplicaciones-del-hidrogeno>
- [15] AleaSoft, «El papel del hidrógeno en la carrera espacial y en la transición energética», AleaSoft Energy Forecasting. Accedido: 1 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://aleasoft.com/es/papel-hidrogeno-carrera-espacial-transicion-energetica/>

- [16] «Llera Sastresa y Zabalza Bribian - 2011 - Hidrógeno producción, almacenamiento y usos energ.pdf». Accedido: 5 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://zaguan.unizar.es/record/119583/files/BOOK-2022-037.pdf>
- [17] «Grey, blue, green – why are there so many colours of hydrogen?», World Economic Forum. Accedido: 23 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.weforum.org/agenda/2021/07/clean-energy-green-hydrogen/>
- [18] «Cornell - Hydrogen production by electrolysis.pdf». Accedido: 18 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://energiforskmedia.blob.core.windows.net/media/23562/5-hydrogen-production-by-electrolysis-ann-cornell-kth.pdf>
- [19] G. J. Stiegel y M. Ramezan, «Hydrogen from coal gasification: An economical pathway to a sustainable energy future», *Int. J. Coal Geol.*, vol. 65, n.º 3, pp. 173-190, ene. 2006, doi: 10.1016/j.coal.2005.05.002.
- [20] «White & Case LLP International Law Firm, Global Law Practice». Accedido: 18 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.whitecase.com/>
- [21] R. Torralba Sánchez, R. Torralba Sanchez, y 485778, «Estudio cinético de la adsorción de CH₄ y CO₂ en hidrotalcitas de diferente composición para su posible aplicación en la separación de Mezclas CO₂-CH₄», dic. 2014, Accedido: 24 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://hdl.handle.net/20.500.12371/6525>
- [22] T. Younus, A. Anwer, Z. Asim, y M. Surahio, «Production of Hydrogen by Steam Methane Reformation Process», *E3S Web Conf.*, vol. 51, p. 03003, ene. 2018, doi: 10.1051/e3sconf/20185103003.
- [23] P. Brea Prieto, «Recuperación de hidrógeno de mezclas gaseosas mediante un proceso PSA», sep. 2018, Accedido: 23 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://hdl.handle.net/20.500.14352/16136>
- [24] «Destilación criogénica: una tecnología prometedora para la captura de carbono | ACR Latinoamérica». Accedido: 18 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.acrlatinoamerica.com/201908068851/noticias/empresas/destilacion-criogenica-una-tecnologia-prometedora-para-la-captura-de-carbono.html>
- [25] R. Agrawal, «Synthesis of Distillation Column Configurations for a Multicomponent Separation», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, n.º 4, pp. 1059-1071, ene. 1996, doi: 10.1021/ie950323h.
- [26] J&OEngineering, «Cryogenic Distillation Process», The Engineer's Perspective. Accedido: 1 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.theengineersperspectives.com/cryogenic-distillation-process/>
- [27] S. Sridhar, B. Smitha, y T. M. Aminabhavi, «Separation of Carbon Dioxide from Natural Gas Mixtures through Polymeric Membranes—A Review», *Sep. Purif. Rev.*, vol. 36, n.º 2, pp. 113-174, may 2007, doi: 10.1080/15422110601165967.
- [28] R. Swaidan, X. Ma, E. Litwiller, y I. Pinnau, «High pressure pure- and mixed-gas separation of CO₂/CH₄ by thermally-rearranged and carbon molecular sieve membranes derived from a polyimide of intrinsic microporosity», *J. Membr. Sci.*, vol. 447, pp. 387-394, nov. 2013, doi: 10.1016/j.memsci.2013.07.057.
- [29] C. Chiou, «Fundamentals of the Adsorption Theory», 2003, pp. 39-52. doi: 10.1002/0471264326.ch4.
- [30] E. Llera-Sastresa y I. Zabalza, *Hidrógeno: producción, almacenamiento y usos energéticos*. 2011. doi: 10.26754/uz.978-84-15274-94-0.
- [31] I. Uehara, «Separation and Purification of Hydrogen».
- [32] A. Mhemeed, «A General Overview on the Adsorption», vol. 9, pp. 16127-16131, dic. 2018.
- [33] R. Casalsvázquez Zamora, «Purificación de hidrógeno mediante un sistema PSA», 2020, Accedido: 1 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://idus.us.es/handle/11441/106139>
- [34] «Adsorption isotherms». Accedido: 25 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.slideshare.net/jaskiratkaur28/adsorption-isotherms-81552835>

- [35] «(PDF) Advances in Pressure Swing Adsorption for Gas Separation». Accedido: 1 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/258405032_Advances_in_Pressure_Swing_Adsorption_for_Gas_Separation
- [36] A. Acuña-Piedra, A. Araya-Obando, L. G. Romero-Esquivel, A. Acuña-Piedra, A. Araya-Obando, y L. G. Romero-Esquivel, «Selección teórica de adsorbentes potenciales naturales de bajo costo para la remoción de arsénico en el agua de consumo humano en Costa Rica», *Rev. Tecnol. En Marcha*, vol. 29, pp. 23-34, sep. 2016, doi: 10.18845/tm.v29i6.2899.
- [37] P. Brea Prieto, «Recuperación de hidrógeno de mezclas gaseosas mediante un proceso PSA», <http://purl.org/dc/dcmitype/Text>, Universidad Complutense de Madrid, 2017. Accedido: 1 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=151611>
- [38] H. Harraz, «Zeolite and its uses», 3 de marzo de 2017. doi: 10.13140/RG.2.2.34536.47365.
- [39] M. Suzuki, *Adsorption engineering*. en Chemical engineering monographs, no. vol. 25. Tokyo : Amsterdam ; New York: Kodansha ; Elsevier, 1990.
- [40] «Type A and X Zeolites». Accedido: 3 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.acsmaterial.com/blog-detail/type-a-and-x-zeolites.html>
- [41] H. Kim *et al.*, «Exploration adsorption characteristics of zeolite 13X depending on humidity and flow rate in sorption thermal energy storage applications», *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 221, p. 125049, abr. 2024, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2023.125049.
- [42] S. Kumar, R. Srivastava, y J. Koh, «Utilization of zeolites as CO2 capturing agents: Advances and future perspectives», *J. CO2 Util.*, vol. 41, p. 101251, oct. 2020, doi: 10.1016/j.jcou.2020.101251.
- [43] mmlldigi, «Zeolite 13X: Separating Nitrogen and Oxygen», Jalon. Accedido: 19 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.jalonzeolite.com/zeolite-13x-separating-nitrogen-and-oxygen/>
- [44] N. Connor, «Caolín | Fórmula, propiedades y aplicación», Material Properties. Accedido: 1 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://material-properties.org/es/caolin/>
- [45] M. M. A. B. Abdullah, L. Ming, H. Yong, y M. F. Mohd Tahir, «Clay-Based Materials in Geopolymer Technology», 2018. doi: 10.5772/intechopen.74438.
- [46] «Ideal structure of kaolinite mineral», ResearchGate. Accedido: 1 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.researchgate.net/figure/Ideal-structure-of-kaolinite-mineral_fig3_336517128
- [47] J. Khatib, O. Baalbaki, y A. Elkordi, «Metakaolin», en *Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete*, 2018, pp. 493-511. doi: 10.1016/B978-0-08-102156-9.00015-8.
- [48] Y. Geng, Y. Guo, H. Zhang, F. Cheng, y Z. Di, «Enhanced Co2 Adsorption Performance of Metakaolin Incorporated Cao Adsorbents Prepared by a Sol-Gel Method». Rochester, NY, 9 de mayo de 2022. doi: 10.2139/ssrn.4104126.
- [49] «Description of metakaolin». Accedido: 1 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.metakaolin.info/general-description.html>
- [50] Z. Varela *et al.*, «Nitrógeno y fósforo totales de los ríos tributarios al sistema lago de Maracaibo, Venezuela», *Interciencia Rev. Cienc. Tecnol. América ISSN 0378-1844 Vol 34 N° 5 2009 Pags 308-314*, ene. 2009.
- [51] R. Ganjoo, S. Sharma, A. Kumar, y M. M. Daouda, «Activated Carbon: Fundamentals, Classification, and Properties», 2023, pp. 1-22. doi: 10.1039/BK9781839169861-00001.
- [52] B. Zallama, L. Zili-Ghedira, y S. Ben Nasrallah, «Characterization of thermophysical properties of silica gel», *J. Porous Media*, vol. 21, pp. 577-588, ene. 2018, doi: 10.1615/JPorMedia.v21.i7.10.
- [53] «Figure 3 Schematic two dimensional representation of tetrahedrally...», ResearchGate. Accedido: 4 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-two-dimensional-representation-of-tetrahedrally-coordinated-silica-glass_fig2_234152239

- [54] N. Aljamali, R. Khdur, y I. Alfatlawi, «Physical and Chemical Adsorption and its Applications», vol. 7, pp. 1-8, dic. 2021, doi: 10.37628/IJTCK.
- [55] M. Hervy *et al.*, «Evolution of dolomite composition and reactivity during biomass gasification», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 572, pp. 97-106, feb. 2019, doi: 10.1016/j.apcata.2018.12.014.
- [56] «10Q008_report_v2_030810.pdf». Accedido: 2 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://pureadmin.qub.ac.uk/ws/files/4112550/10Q008_report_v2_030810.pdf
- [57] Z. Khoshraftar, H. Masoumi, y A. Ghaemi, «An insight into the potential of dolomite powder as a sorbent in the elimination of heavy metals: A review», *Case Stud. Chem. Environ. Eng.*, vol. 7, p. 100276, jun. 2023, doi: 10.1016/j.cscee.2022.100276.
- [58] «Figure 2-2, Dolomite lattice. A. Ideal structure of stoichiometric...», ResearchGate. Accedido: 8 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.researchgate.net/figure/2-Dolomite-lattice-A-Ideal-structure-of-stoichiometric-dolomite-B-Schematic-of_fig2_330482880
- [59] S. Kumar y S. K. Saxena, «A comparative study of CO₂ sorption properties for different oxides», *Mater. Renew. Sustain. Energy*, vol. 3, n.º 3, p. 30, may 2014, doi: 10.1007/s40243-014-0030-9.
- [60] G.-B. Elvira, F. Granados-Correa, V. Sanchez-Mendieta, y R. A. Morales Luckie, «MgO-based adsorbents for CO₂ adsorption: Influence of structural and textural properties on the CO₂ adsorption performance», *J. Environ. Sci.*, vol. 57, dic. 2016, doi: 10.1016/j.jes.2016.11.016.
- [61] «Figure 9. Molecular structure of a magnesium oxide (MgO) nanoparticle [10].», ResearchGate. Accedido: 8 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.researchgate.net/figure/Molecular-structure-of-a-magnesium-oxide-MgO-nanoparticle-10_fig3_350620165
- [62] «(PDF) Calcium oxide modification of activated sludge as a low-cost adsorbent: Preparation and application in Cd(II) removal». Accedido: 2 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/347951618_Calcium_oxide_modification_of_activated_sludge_as_a_low-cost_adsorbent_Preparation_and_application_in_CdII_removal
- [63] Z. Zhu, X. Shi, Y. Rao, y Y. Huang, «Recent progress of MgO-based materials in CO₂ adsorption and conversion: Modification methods, reaction condition, and CO₂ hydrogenation», *Chin. Chem. Lett.*, vol. 35, n.º 5, p. 108954, may 2024, doi: 10.1016/j.cclet.2023.108954.
- [64] «Schematic diagram for Crystal structure of CaO. (a) Crystal structure...», ResearchGate. Accedido: 2 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-for-Crystal-structure-of-CaO-a-Crystal-structure-of-CaO-b-crystal_fig1_258396950
- [65] Z. Zhou, Y. Wang, S. Sun, Y. Wang, y L. Xu, «Preparation of PVA/waste oyster shell powder composite as an efficient adsorbent of heavy metals from wastewater», *Heliyon*, vol. 8, n.º 12, p. e11938, dic. 2022, doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e11938.
- [66] J. Zanela, M. Casagrande, M. O. Reis, M. V. E. Grossmann, y F. Yamashita, «Biodegradable Sheets of Starch/Polyvinyl Alcohol (PVA): Effects of PVA Molecular Weight and Hydrolysis Degree», *Waste Biomass Valorization*, vol. 10, n.º 2, pp. 319-326, feb. 2019, doi: 10.1007/s12649-017-0051-6.
- [67] «Mollusc shell structure», Science Learning Hub. Accedido: 8 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.sciencelearn.org.nz/images/491-mollusc-shell-structure>
- [68] K.-J. Hwang *et al.*, «Synthesis of zeolitic material from basalt rock and its adsorption properties for carbon dioxide», *RSC Adv.*, vol. 8, pp. 9524-9529, mar. 2018, doi: 10.1039/C8RA00788H.
- [69] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn, y G. Maurin, Eds., «Front Matter», en *Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition)*, Oxford: Academic Press, 2014, pp. i-ii. doi: 10.1016/B978-0-08-097035-6.09991-5.
- [70] «Harina de basalto para agricultura». Accedido: 19 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://vetonek.com/products/harina-de-basalto-agricultura>
- [71] «Sorption characterization of a cationic dye retained by clays and perlite - ScienceDirect». Accedido: 12 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181108001480>

- [72] J. A. Cecilia, A. Pérez, J. Labadie-Suarez, E. Rodriguez-Castellon, y A. Infantes-Molina, «Volcanic Glass and its Uses as Adsorbent», 2018. doi: 10.5772/intechopen.75063.
- [73] «Volcanic Ash and Volcanic Dust | Photos, Satellite Images, More». Accedido: 19 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://geology.com/articles/volcanic-ash.shtml>
- [74] «Manual-Cal-Dolomita.pdf». Accedido: 13 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.abonosconagricola.com/PDF/DOCUMENTOS-PAGINA-WEB/ASESORIA-TECNICA/Manual-Cal-Dolomita.pdf>
- [75] «content.pdf». Accedido: 24 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://repositorioinstitucional.buap.mx/server/api/core/bitstreams/c9f0a0e8-0444-4f7f-842d-ecf152adc747/content>
- [76] «(PDF) Remediación de suelos contaminados: fundamentos y casos de estudio». Accedido: 13 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/349924850_Remediacion_de_suelos_contaminados_fundamentos_y_casos_de_estudio#read
- [77] p-themes, «Carbonato cálcico o Cal Agrícola de calcio», Vetonek. Accedido: 19 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://vetonek.com/products/carbonato-calcio-cal-agricola>
- [78] «tga_dsc.pdf». Accedido: 3 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.ntu.edu.sg/docs/librariesprovider83/equipment-doc/lab1/tga_dsc.pdf?sfvrsn=2ee0f984_2
- [79] J. M. Valverde, P. E. Sanchez-Jimenez, y L. A. Perez-Maqueda, «Ca-looping for postcombustion CO₂ capture: A comparative analysis on the performances of dolomite and limestone», *Appl. Energy*, vol. 138, pp. 202-215, ene. 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2014.10.087.
- [80] E. Masika y R. Mokaya, «Preparation of ultrahigh surface area porous carbons templated using zeolite 13X for enhanced hydrogen storage», *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 23, n.º 3, pp. 308-316, jun. 2013, doi: 10.1016/j.pnsc.2013.04.007.
- [81] A. Panda, B. G. Mishra, D. Mishra, y R. K. Singh, «Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay», *Colloids Surf. -Physicochem. Eng. Asp. -COLLOID Surf. A*, vol. 363, pp. 98-104, jun. 2010, doi: 10.1016/j.colsurfa.2010.04.022.
- [82] M. de F. Salgado, A. M. Abioye, M. M. Junoh, J. A. P. Santos, y F. N. Ani, «Preparation of activated carbon from babassu endocarp under microwave radiation by physical activation», *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 105, n.º 1, p. 012116, ene. 2018, doi: 10.1088/1755-1315/105/1/012116.
- [83] Y. S. Ok *et al.*, «Effects of Natural and Calcined Oyster Shells on Cd and Pb Immobilization in Contaminated Soils», *Environ. Earth Sci.*, vol. 61, pp. 1301-1308, sep. 2010, doi: 10.1007/s12665-010-0674-4.
- [84] M. Bilton, A. Brown, y S. Milne, «Investigating the optimum conditions for the formation of calcium oxide, used for CO₂ sequestration, by thermal decomposition of calcium acetate», *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 371, jul. 2012, doi: 10.1088/1742-6596/371/1/012075.
- [85] H. Bamogo, M. Ouedraogo, I. Sanou, J.-E. Aubert, y Y. Millogo, «Physical, Hydric, Thermal and Mechanical Properties of Earth Renders Amended with Dolomitic Lime», *Materials*, vol. 15, p. 4014, jun. 2022, doi: 10.3390/ma15114014.
- [86] «Influence of calcination temperature on the structure and hydration of MgO - ScienceDirect». Accedido: 23 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061820327811>
- [87] «El problema energético en el contexto global.pdf». Accedido: 12 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: <http://up-rid.up.ac.pa/464/1/El%20problema%20energ%C3%A9tico%20en%20el%20contexto%20global.pdf>
- [88] A. Cornell, «Hydrogen production by electrolysis».

ANEXO I: IMPLICACIONES SOCIALES, Y/O ECONÓMICAS, Y/O AMBIENTALES

El presente trabajo se ha centrado en el uso de diversos adsorbentes para la purificación de hidrógeno, con el objetivo de capturar gases no deseados como el CO, CO₂ o CH₄ presentes en una corriente de gas de síntesis. Este enfoque se alinea con la búsqueda de estrategias para mitigar los gases de efecto invernadero y contribuir a la lucha contra el cambio climático, ya que la obtención de hidrógeno de alta pureza ofrece la posibilidad de avanzar hacia sistemas energéticos más sostenibles y menos dependientes de los combustibles fósiles, promoviendo así una transición energética hacia una economía más limpia y sostenible.

Conviene destacar también que este trabajo aborda el concepto de economía circular al considerar el uso de residuos altamente abundantes como adsorbentes, siendo las conchas de bivalvos el más claro ejemplo de ellos. Esta práctica no solo contribuye a la reducción de residuos, sino que también aprovecha recursos para aplicaciones medioambientalmente beneficiosas. Además, se contempla el uso de materiales naturales abundantes en la naturaleza, como el caolín o la lava volcánica, entre otros. Estos materiales no solo son respetuosos con el medio ambiente, sino que también representan recursos económicos y fácilmente accesibles, lo que refuerza su potencial como alternativas sostenibles en los procesos de purificación de hidrógeno.

En cuanto a las implicaciones sociales, se ha reflexionado sobre el potencial impacto que estas tecnologías de purificación de hidrógeno podrían tener en la sociedad, particularmente en términos de acceso a energía limpia y sostenible. Desde el inicio de este proyecto, se reconoce la urgencia de abordar la problemática de los gases de efecto invernadero y el calentamiento global en la atmósfera. El objetivo principal de este proyecto es encontrar el compuesto más eficaz capaz de retener gases contaminantes como el CO₂ y el CH₄, permitiendo el paso únicamente del H₂. Este propósito tiene un claro enfoque hacia la reducción de la emisión de gases de efecto invernadero en los procesos industriales que dependen de los combustibles fósiles.

Estas implicaciones medioambientales no solo tienen consecuencias ecológicas, sino que también impactan directamente en la sociedad. La contaminación atmosférica, provocada por la liberación descontrolada de gases de efecto invernadero, afecta a la salud y el bienestar de la población mundial, contribuyendo al calentamiento global y al cambio climático. En primer lugar, la calidad del aire deteriorada por la contaminación aumenta el riesgo de problemas respiratorios y enfermedades, incluso puede provocar muertes prematuras. El cambio climático resultante de esta contaminación conlleva la intensificación de fenómenos climáticos extremos, como olas de calor y frío, que tienen un impacto directo en la salud, especialmente en los grupos más vulnerables de la sociedad.

Además, el aumento de las temperaturas globales propicia la propagación de enfermedades transmitidas por insectos, afecta a la disponibilidad de agua y recursos agrícolas, y altera los ecosistemas marinos, comprometiendo la seguridad alimentaria y la subsistencia de comunidades que dependen de la pesca.

Por lo tanto, el trabajo sobre purificación de hidrógeno no solo busca una alternativa energética sostenible, sino que también se alinea con la necesidad imperativa de mitigar los impactos sociales derivados de la contaminación y el cambio climático, promoviendo así un futuro más saludable y equitativo para las generaciones presentes y futuras.

ANEXO II: REFLEXIONES ÉTICAS Y SOCIALES

La adsorción desempeña un papel fundamental en el sector industrial, siendo ampliamente empleada en la purificación de gases y líquidos, así como en la eliminación de contaminantes atmosféricos y en el tratamiento de aguas residuales. Además, la adsorción se utiliza en la remediación de suelos contaminados contribuyendo a la restauración de entornos degradados y la protección de la salud pública.

Asimismo, en la construcción, la adsorción se utiliza para purificar el aire interior y controlar la calidad del aire en edificaciones, mejorando el confort y la salud de los ocupantes. En el ámbito energético, se aplica en la captura de CO₂ en plantas de energía e industrias, contribuyendo a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y cumplir con los objetivos de mitigación del cambio climático.

También cabe destacar que, en el entorno marítimo, donde la Armada lleva a cabo las operaciones, se enfrenta a desafíos significativos en términos de sostenibilidad ambiental y responsabilidad social. Uno de los principales problemas es la contaminación generada por el transporte marítimo, que contribuye de manera considerable a las emisiones globales de gases de efecto invernadero, especialmente a través del uso de combustibles fósiles como el fuel oil pesado. Según los informes de la Organización Marítima Internacional, es crucial reducir drásticamente las emisiones de CO₂ o CO del transporte marítimo para cumplir con los objetivos de mitigación del cambio climático. Esto requiere la búsqueda de alternativas a los combustibles pesados o el desarrollo de sistemas que mitiguen las emisiones, como la técnica de adsorción estudiada en este trabajo.

Al aplicar los resultados de este trabajo, se ha demostrado la viabilidad de reducir las emisiones de CO₂ mediante la adsorción de este gas, utilizando compuestos eficaces cuya capacidad ha sido estudiada. Además, la posibilidad de obtener hidrógeno purificado proporciona un vector energético limpio que podría utilizarse como sistema de propulsión en las futuras plataformas, promoviendo así el uso de energías más sostenibles en el sector marítimo y reducir el uso de combustibles fósiles pesados.

De esta manera, se contribuiría significativamente a la preservación de los ecosistemas marinos y al bienestar de las comunidades que dependen de ellos, así como a la mitigación del cambio climático a nivel global.