



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Síntesis de adsorbentes para la eliminación de CO₂ y CH₄

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Andrea Encinar Montero

DIRECTORES: Jorge Feijoo Conde

Javier Pérez Vallejo

CURSO ACADÉMICO: 2022-2023

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Síntesis de adsorbentes para la eliminación de CO₂ y CH₄

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Cuerpo General / Infantería de Marina

Universida_{de}Vigo

RESUMEN

La elevada presencia de gases de efecto invernadero en nuestra atmósfera está ocasionando un calentamiento global del planeta. Gases como el dióxido de carbono y el metano son algunos de los principales gases de efecto invernadero que se generan por la actividad diaria del ser humano, ya sea por la actividad industrial como por la quema de combustibles fósiles. En los últimos años se están desarrollando nuevos estudios que evalúan tecnologías innovadoras o materiales para incrementar la capacidad de adsorción del dióxido de carbono y metano generados por la actividad industrial.

El presente trabajo se enmarca en este ámbito, tratando de llevar a cabo la síntesis de varios adsorbentes para evaluar su comportamiento frente a adsorción de estos gases a fin de poder aplicarlo en procesos industriales. En concreto se evalúan cuatro adsorbentes, dos sintetizados por diferentes vías (hidrotalcita y metacaolín) y dos de naturales (caolín y carbón activo). Los resultados obtenidos, indican que el compuesto que se comporta como mejor adsorbente del dióxido de carbono y metano, es la hidrotalcita seguida del carbón activo. Siendo estos dos elementos los que presentan las características más favorables para este proceso, como son una capacidad de absorción debido a la mayor porosidad.

PALABRAS CLAVE

Gases efecto invernadero, Síntesis, Caracterización, Adsorbente, Purificación.

AGRADECIMIENTOS

A mi abuelo, por enseñarme la importancia de aprender cosas nuevas en cualquier momento y situación, por transmitirme su aprecio por la belleza de las pequeñas cosas que nos regala la naturaleza cada día y, en definitiva, la vida. “El saber no ocupa lugar”.

A mis padres, por ser los mejores “profesores” de la vida que se pueda tener y enseñarme que todo se puede conseguir con trabajo, esfuerzo y confianza en uno mismo y por permanecer siempre a mi lado, aunque estén a kilómetros de distancia.

A mi hermana, por enseñarme cada día el verdadero significado de la palabra amor incondicional, por demostrarme que se pueden sacar fuerzas de donde no las hay y a mirar la vida con una sonrisa siempre.

A Nacho, por ser mi apoyo incondicional en los últimos cinco años, por enseñarme a disfrutar de las pequeñas cosas que se nos presentan cada día, por apostar por mí y ayudar a levantarme de cada bache y seguir siempre adelante.

A mis tutores, por el tiempo dedicado a este trabajo y por haberme ayudado siempre con los problemas que me han ido surgiendo durante el desarrollo de este trabajo, así como con la interpretación de los resultados más complicados del mismo.

CONTENIDO

Contenido	1
Índice de Figuras	3
Índice de Tablas.....	5
1 Introducción y objetivos	6
1.1 INTRODUCCIÓN Y MOTIVACIÓN.....	6
1.2 Objetivos	7
1.3 Estructura del trabajo	7
2 Estado del arte	9
2.1 El problema energético actual.....	9
2.1.1 Crisis energética.....	9
2.1.2 Impacto ambiental	10
2.2 Nuevos vectores energéticos	11
2.2.1 Biogas purificado.....	11
2.2.1.1 Biocombustibles	11
2.2.1.2 Gas natural	12
2.2.1.3 Pilas de Hidrógeno.....	12
2.3 Importancia del H ₂	13
2.3.1 El H ₂ a lo largo de la historia	14
2.4 Procesos de obtención del H ₂	14
2.4.1 Gasificación del carbón y biomasa	15
2.4.2 Oxidación parcial de Hidrocarburos.....	16
2.4.3 Fotocatálisis	16
2.4.4 Fotelectrólisis.....	17
2.4.5 Electrólisis del agua.....	17
2.4.6 Electrólisis Alcalina.....	18
2.4.7 Electrólisis de óxido sólido.....	18
2.4.8 Electrólisis de membrana de intercambio de protones	19
2.4.9 Reformado	20
2.5 Métodos de purificación de la corriente de H ₂	21
2.5.1 Destilación criogénica	21
2.5.2 Separación con membranas	21
2.5.3 Adsorción.....	21
2.6 Adsorción	22
2.6.1 Adsorbentes naturales	24

2.6.1.1 Carbón activo.....	24
2.6.1.2 Óxidos de metálicos.....	25
2.6.2 Adsorbentes sintéticos	25
2.6.2.1 Zeolitas	25
2.6.2.2 Hidrotalcitas.....	26
2.6.2.3 Caolín.....	27
2.6.2.4 Metacaolín	28
3 Desarrollo del TFG.....	30
3.1 Adsorbentes empleados.....	30
3.1.1 Hidrotalcita	30
3.1.2 Caolín.....	32
3.1.3 Metacaolín	32
3.1.4 Carbón activo.....	33
3.2 Caracterización propiedades de los adsorbentes.....	33
3.2.1 Difracción rayos X (DRX).....	34
3.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA).....	35
3.2.3 Análisis BET.....	37
3.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	38
3.2.5 Análisis potencial Z	39
3.2.6 Densidad aparente.....	40
3.3 Montaje evaluado y parámetros operacionales	40
3.3.1 Montaje inicial	41
4 Resultados / Validación / Prueba.....	44
4.1 Caracterización de adsorbentes	44
4.2 Resultados obtenidos del montaje de adsorción	52
5 Conclusiones y líneas futuras	52
5.1 Conclusiones	54
5.2 Líneas futuras	54
6 Bibliografía.....	56
Anexo I: Implicaciones Sociales, y/o Económicas, y/o Ambientales	62
Anexo II: Reflexiones Éticas y Sociales	64
Anexo III: Cálculos Síntesis Hidrotalcita.....	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1 Distribución consumo mundial energía. Fuente: propia.....	9
Figura 2-2 Gases efecto invernadero. Fuente: propia.....	10
Figura 2-3 Diagrama esquemático planta de biogás. Fuente: propia.	11
Figura 2-4 Pila de combustible básica [28].	13
Figura 2-5 Esquema métodos obtención H ₂ [38].	14
Figura 2-6 Diagrama proceso gasificación carbón y biomasa [40].	15
Figura 2-7 Diagrama proceso oxidación parcial hidrocarburos [38].	16
Figura 2-8 Proceso de fotocatalisis [41].	17
Figura 2-9 Proceso de fotoelectrólisis [41].	17
Figura 2-10 Proceso de electrólisis alcalina [40].	18
Figura 2-11 Proceso electrólisis de óxido sólido [40].	19
Figura 2-12 Proceso de membrana intercambio de protones [40].	19
Figura 2-13 Proceso de reformado [47].	20
Figura 2-14 Comportamiento de las partículas en adsorción[17].	22
Figura 2-15 Estructura interna Carbón activo a la izquierda y a la derecha imagen SEM [66].	25
Figura 2-16 Estructura molecular Zeolitas a la izquierda y a la derecha imagen microscópica [72].	26
Figura 2-17 Estructura molecular hidrotalcita [17] a la izquierda y a la derecha imagen SEM [76].	27
Figura 2-18 Estructura molecular Caolín a la izquierda y a la derecha imagen SEM [88].	28
Figura 2-19 Estructura molecular Metacaolín a la izquierda y a la derecha imagen SEM [93].	29
Figura 3-1 Mezclado por goteo de las disoluciones.	31
Figura 3-2 Hidrotalcita obtenida tras la síntesis.	32
Figura 3-3 Caolín marca Bioky agricultura.	32
Figura 3-4 Rampa calentamiento mufla (izquierda) producto obtenido (derecha).	33
Figura 3-5 Carbón activo de la empresa Alfa Aesar.	33
Figura 3-6 Equipo utilizado análisis DRX [96].	35
Figura 3-7 Equipo utilizado para el análisis[97].	36
Figura 3-8 Rampa de calentamiento utilizada en análisis TGA.	36
Figura 3-9 Termograma ganancia de peso[97].	37
Figura 3-10 Termograma de pérdida de peso[97]	37
Figura 3-11 Equipo utilizado para el análisis BET [99].	38
Figura 3-12. Equipo empleado para análisis SEM.	39
Figura 3-13. Proceso interno muestras potencial Z (izquierda) equipo utilizado (derecha).	40

Figura 3-14 Esquema montaje (izquierda) foto montaje real (derecha).....	41
Figura 3-15 Esquema distribución capas internas cápsulas (izquierda) foto real cápsulas (derecha).	42
Figura 3-16 Equipo utilizado medición gases de adsorción[104].	43
Figura 4-1 Resultados análisis DRX de los adsorbentes. Las siglas usadas corresponden con K: Caolinita, A: Halosita, Q: Cuarzo, M: Moscovita, C: Carbono, H: hidrotalcita.....	45
Figura 4-2 Resultados análisis TGA. Gráfica a) corresponde con Hidrotalcita, b) corresponde con Caolín, c) corresponde con Metacaolín, d) corresponde con Carbón activo.	46
Figura 4-3 Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ a 77,35 K para los adsorbentes: hidrotalcita (a), caolín (b), metacaolín (c) y carbón activo (d).	47
Figura 4-4 Figura comparativa de las curvas de adsorción.	47
Figura 4-5 Imágenes SEM (arriba), análisis DRX (abajo izquierda) y tabla composición (abajo derecha) de Hidrotalcita.	49
Figura 4-6 Imágenes SEM (arriba), análisis DRX (abajo izquierda) y tabla composición (abajo derecha) del Caolín.	49
Figura 4-7 Imágenes SEM (arriba), análisis DRX (abajo izquierda) y tabla composición (abajo derecha) de Metacaolín.	50
Figura 4-8 Imágenes SEM (arriba), análisis DRX (abajo izquierda) y tabla composición (abajo derecha) de Carbón activo.....	50
Figura 4-9 Gráficas resultados potencial Z con su valor pico. a) corresponde con Hidrotalcita, b) corresponde con Colín, c) corresponde con Metacaolín y d) corresponde con Carbón activo.....	51

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1 Procesos de obtención H ₂	15
Tabla 2-2 Procesos de purificación H ₂	22
Tabla 3-1 Tabla resumen caracterizaciones realizadas.	34
Tabla 4-1 Resultados obtenidos tras caracterización y método empleado.	48
Tabla 4-2 Resultados tras análisis gases salida montaje adsorción.	52
Tabla A1- 1 Comparación coste y eficacia de cada adsorbente	62
Tabla A3- 1 Reactivos utilizados.	65
Tabla A3- 2 Resumen concentraciones molares tomadas y cantidades calculadas.....	66

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción y motivación

En las últimas décadas, se ha hecho eco entre la población mundial del gran problema energético existente en el mundo. Tal es así, que la vida tanto humana como animal y vegetal se ha visto afectada de una forma grave por la actividad de los humanos. Con ello, se viene a referir a la actividad predominante en uno de los sectores de la sociedad, la industria. Esta actividad ha sido necesaria para la vida humana desde sus inicios, pero si bien es cierto que este hecho va de la mano de los problemas que acarrea.

Cambio climático, calentamiento global, efecto invernadero son algunos de los términos con los que la sociedad lleva conviviendo desde el descubrimiento de cuan de dañinos pueden llegar a ser los combustibles fósiles; la principal fuente de energía que existe en todo el mundo a día de hoy. Los combustibles fósiles, representan la principal materia prima de la que se nutre la actividad industrial, y la quema de los mismos con el fin de producir energía, supone también la generación de grandes cantidades de gases como son el CO, CO₂, CH₄, cuya emisión posterior a la atmósfera supone la principal causa del llamado efecto invernadero y el consiguiente calentamiento global con su cambio climático asociado.

Es por ello, que dadas las exigencias medioambientales establecidas por la Organización Marítima internacional actualmente mediante el convenio MARPOL, referidas concretamente al consumo de los combustibles fósiles, así como a las políticas de emisiones definidas de manera estricta, nace la necesidad a contrarreloj de encontrar formas de reducir estas emisiones de una manera drástica, así como de fuentes de energía limpias y que reduzcan la huella de carbono en sus procesos.

Un buen ejemplo de fuente de energía limpia es el H₂, el cual se está fomentando en los últimos años como vector energético alternativo. Este gas es un combustible que puede ser usado tanto en células electroquímicas como en motores de combustión. Pudiendo de esta manera impulsar directamente diferentes medios de transporte al combustionar o conseguir generar electricidad partiendo de esa reacción electroquímica. Un buen ejemplo es la NASA, la cual lleva años utilizando este gas como medio de propulsión de sus cohetes debido a su enorme poder de combustión. De igual manera, existen actualmente células de combustible de hidrógeno que son utilizadas para la propulsión de coches eléctricos.

Debido a su elevada eficiencia, el hidrógeno y las pilas de combustible que funcionan gracias a él, tienen la enorme ventaja de reducir las emisiones de los gases de efecto invernadero en multitud de aplicaciones, hablándose incluso de un funcionamiento con cero emisiones.

Es por ello, que el H₂ se presenta como un potencial vector energético para sustituir a los actuales combustibles fósiles y reducir así la emisión de gases contaminantes al medio. Así se demuestra en la creciente creación de plantas de producción de H₂ en nuestro país, ejemplo de ellos son las nuevas implantadas en Vizcaya, en el valle del Ebro, en Ciudad Real y Murcia.

Aunque si bien es cierto que también presenta una serie de problemas. El primero de ellos es la reducción de su coste de fabricación hasta valores que sean competitivos con los actuales combustibles fósiles; es decir, que el coste de producción de H₂ tiene que ser menor o igual al de la gasolina o diésel. Otra problemática pasa por la necesidad de obtención del H₂ con una elevada pureza para que pueda ser utilizado como vector energético.

El proceso de reformado representa uno de los principales métodos de obtención de H₂ a partir de compuestos existentes en el medio como el CH₄ o la glicerina. Este proceso podría calificarse como uno de los mejores en cuanto a volúmenes de producción de este gas, sin embargo, no sólo se obtiene H₂ de este proceso, ya que aparecen también como producto otros gases no deseados como el CO₂ o el CO, lo que supone que la pureza del H₂ obtenido sea insuficiente para su uso de forma directa como fuente de energía.

La solución a esta problemática, pasa por buscar maneras de eliminar o reducir estos gases no deseados que se obtienen del proceso de reformado.

1.2 Objetivos

El principal objetivo de este TFG es precisamente el análisis de una serie de componentes que sean capaces de reducir o eliminar los gases desechables de procesos de obtención de H₂ como el reformado, mediante la adsorción de estos, consiguiendo así un aumento en la purificación del H₂ para su posterior uso como vector energético. En concreto, se evalúa la capacidad de adsorción de CO₂ y CH₄.

Como objetivos secundarios se pretende:

- Sintetizar nuevos compuestos adsorbentes como la hidrotalcita y el metacaolín
- Comparar el comportamiento de estos adsorbentes con adsorbentes naturales ampliamente empleados en este tipo de procesos como son el carbón activo y el caolín.
- Caracterizar los cuatro adsorbentes para analizar qué propiedades influyen en la adsorción de estos compuestos.
- Relacionar ensayos de purificación del H₂, es decir que los adsorbentes sean capaces de retener los gases no deseados dejando pasar a través de ellos únicamente el H₂ y obteniendo así una corriente más purificada.
- Relacionar las propiedades con el grado de purificación del H₂.

1.3 Estructura del trabajo

Con el fin de obtener una visión clara de los temas que se van a tratar y facilitar así la comprensión de este trabajo, se muestra la estructura del mismo.

- Introducción y objetivos: en este apartado se pretende sintetizarlos motivos que han llevado a la realización de este trabajo, así como los objetivos que se pretenden alcanzar durante la realización del mismo junto a un resumen de la estructura del trabajo.

- Estado del arte: este apartado explica en primer lugar el problema energético global y la tendencia del sector hacia la búsqueda de nuevos vectores energéticos. Además, se explica la importancia del H₂ hoy en día y las posibilidades que el mismo ofrece, para ello se explican también las diferentes formas de obtención del mismo, destacando el proceso del reformado y resaltando la necesidad de purificación del gas obtenido tras este. Con ello, se da pie a la explicación de los diferentes métodos de purificación del H₂ y en especial a la adsorción, diferenciando entre adsorbentes de origen natural y de origen sintético.
- Desarrollo: tal y como reza su título, en este apartado se exponen de una forma más detallada, los cuatro diferentes adsorbentes utilizados en este trabajo, exponiendo su origen en caso de ser naturales o bien explicando su método de síntesis si se han creado en el laboratorio. Además, se realiza una explicación detallada de cada uno de los métodos de caracterización que se han aplicado a los cuatro adsorbentes, poniendo de manifiesto cual ha sido la metodología de análisis a seguir en cada uno de ellos, así como los equipos empleados para los mismos. En la última parte de este apartado, se detalla cómo ha sido el montaje utilizado para la adsorción, explicando sus componentes y la disposición de los mismos.
- Resultados obtenidos: en este apartado, se exponen en primer lugar los resultados obtenidos de las caracterizaciones explicadas en el punto anterior junto a un breve comentario de los mismos, referente al comportamiento de los adsorbentes. En segundo lugar, se exponen los resultados obtenidos del montaje de adsorción realizando un breve comentario de cómo se ha comportado cada compuesto ante el paso de la corriente de gases a través de ellos.
- Conclusiones y líneas futuras: finalmente, en este apartado se pretende recopilar y condensar toda la información obtenida en el apartado anterior con el fin de poder comparar unos adsorbentes con los otros y concluir así cuál es el que presenta un mejor comportamiento de cara a la adsorción de gases, así como encontrar las relaciones que confirmen este escalafonamiento de los adsorbentes, relaciones que serán fruto de las características obtenidas de los procesos de caracterización. Asimismo se establecen las posibles vías por las que se podría continuar con el desarrollo de este trabajo en el futuro.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 El problema energético actual

2.1.1 Crisis energética

Desde los tiempos primitivos, la cantidad de energía que utiliza una persona al día ha aumentado significativamente. Actualmente, el consumo mundial de energía se distribuye principalmente entre (ver Figura 2-1) petróleo (37%), carbón (27%), gas natural (24%), hidroelectricidad (6%) y energía nuclear (6%). A medida que la demanda mundial de energía sigue creciendo, las reservas de combustibles fósiles, como petróleo, gas natural y carbón, se están agotando a un ritmo cada vez más rápido. Las reservas de petróleo están previstas agotarse en el año 2060, las de uranio en el 2070 llegarían a su fin, así como las de gas natural para el año 2190 [1]. Por otro lado, en los países desarrollados, cada persona consume al año la cantidad de 40 barriles de petróleo en comparación con los países menos desarrollados, donde el consumo se reduce a 6 barriles [1]. Sin embargo, el desarrollo de un país no debe medirse únicamente por la cantidad de energía consumida por habitante, sino por la eficiencia con la que se utiliza esa energía.

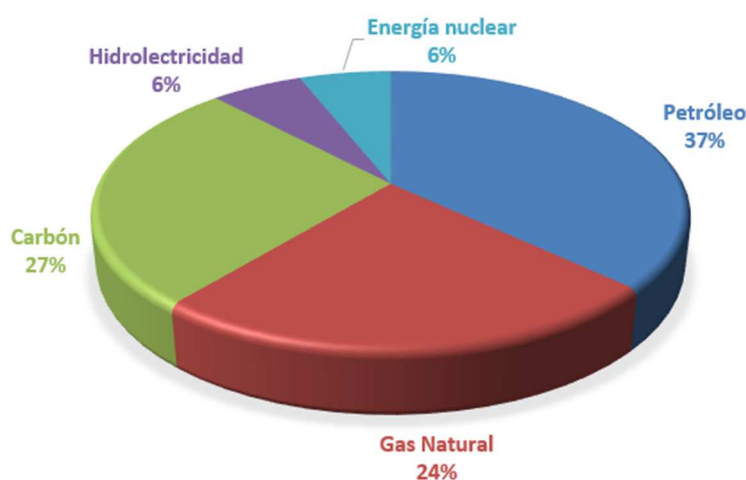


Figura 2-1 Distribución consumo mundial energía. Fuente: propia.

La causa principal de este problema es la dependencia de la sociedad moderna en combustibles fósiles para obtener energía, lo cual ha reducido significativamente las reservas de estos recursos. A pesar de ello, se están llevando a cabo esfuerzos significativos para desarrollar combustibles alternativos provenientes de fuentes renovables. Es esencial buscar fuentes de energía alternativas que sean seguras, accesibles y respetuosas con el medio ambiente. Según las previsiones, el consumo mundial de energía aumentará en un 1,7% anualmente hasta 2040, con más del 50% de ese consumo siendo responsabilidad de las economías emergentes y en desarrollo [2]. Por lo tanto, es necesario encontrar soluciones efectivas para cubrir la creciente demanda de energía en el mundo, además de prevenir futuros aumentos en los costos de la energía, ya que como se acaba de poner en manifiesto en las anteriores líneas, son recursos limitados en el tiempo y la humanidad no va a poder disponer de ellos para la obtención de energía de forma infinita.

2.1.2 Impacto ambiental

Para lograr los objetivos climáticos del Acuerdo de París de 2015 [3], se espera que las estructuras existentes de los sistemas nacionales de suministro de energía experimenten cambios exhaustivos en el futuro [4,5]. Estos esfuerzos son vitales para limitar el calentamiento global por debajo de 2°C con respecto a los niveles preindustriales [3]. La extensión de las Energías Renovables es un factor crucial para la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero [6,7]. Además, se debe aumentar la participación de tecnologías alternativas y eficientes en términos de energía en los sectores de uso final [8–10]. Debido a la interconexión entre estos sectores y las diferentes tecnologías, el desarrollo de una estrategia nacional de descarbonización se vuelve muy complejo [11]. Además, la proyección del futuro suministro y demanda de energía está sujeta a incertidumbres basadas en la influencia del clima y el tiempo, variables socioeconómicas, desarrollos tecnológicos y potenciales, etc. [12,13]. Por esta razón, siempre se relaciona la previsión con un árbol de escenarios de posibles desarrollos futuros [12,14].

El uso de la energía proveniente de los combustibles fósiles tiene impactos ambientales importantes, pero es esencial para el progreso económico y social. Desde el inicio de la época industrial, el dióxido de carbono en la atmósfera ha aumentado significativamente, con un incremento del 30% en comparación con niveles previos a la industrialización [15]. Se estima que este nivel continuará aumentando hasta alcanzar el doble o el triple en el transcurso de este siglo [16]. Los principales responsables de este aumento son los gases de efecto invernadero (ver Figura 2-2), especialmente el dióxido de carbono y el metano, el cual tiene un potencial de calentamiento atmosférico 21 veces mayor que el dióxido de carbono [17].

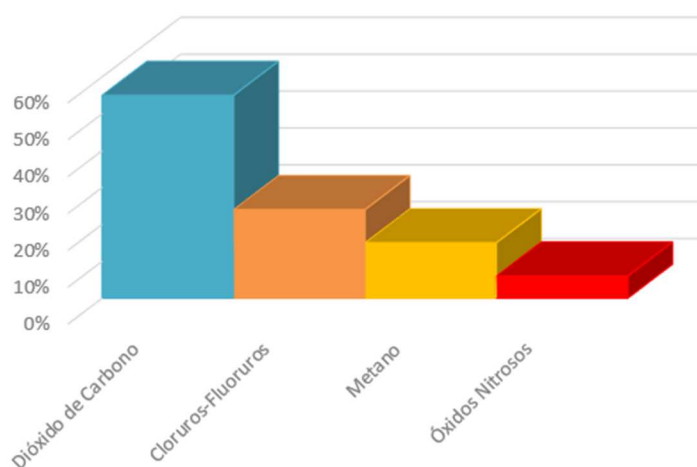


Figura 2-2 Gases efecto invernadero. Fuente: propia.

2.2 Nuevos vectores energéticos

Ante la situación de crisis actual con los combustibles fósiles, aparece la necesidad de encontrar o crear combustibles alternativos; entre ellos encontramos:

- Biogás purificado
- Biocombustibles
- Gas natural
- Pilas de combustible

2.2.1 Biogás purificado

La producción de energía a partir de residuos municipales es una fuente renovable con un gran potencial. Se espera que la cantidad de residuos generados en todo el mundo alcance los 800 millones de toneladas anuales para el año 2020 [18]. El gas producido en los vertederos, conocido como biogás, está compuesto principalmente de metano y dióxido de carbono, además de pequeñas cantidades de nitrógeno, oxígeno y componentes traza [19]. Estos vertederos son la mayor fuente de emisiones de metano a la atmósfera [17], representando el 14% de las emisiones globales del metano antropogénico [20]. Sin embargo, existe la posibilidad de utilizar el biogás producido en los vertederos para generar un combustible renovable (ver Figura 2-3) y al mismo tiempo evitar que estos gases se liberen a la atmósfera.

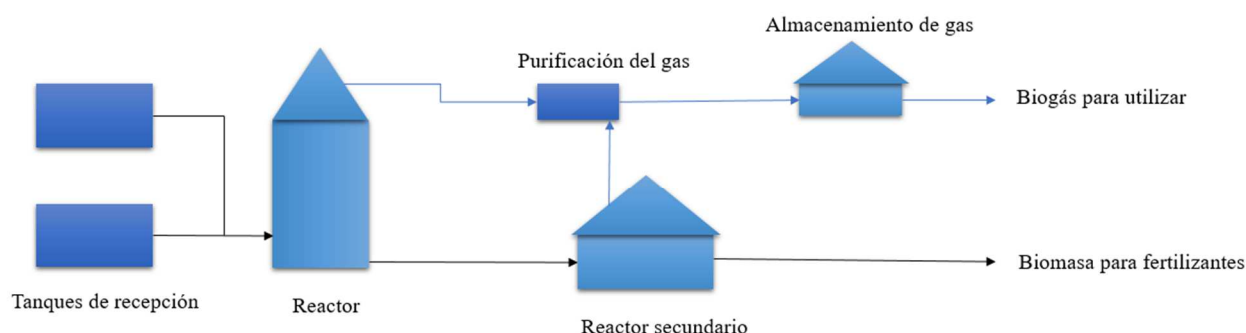


Figura 2-3 Diagrama esquemático planta de biogás. Fuente: propia.

Según las investigaciones, el poder calorífico del biogás se basa en la cantidad de metano que contiene. Es importante reducir la cantidad de dióxido de carbono presente en el biogás para obtener un combustible de mayor valor calorífico [21,22].

Existen varias técnicas disponibles para purificar el biogás y convertirlo en biometano de alta calidad. Estas incluyen lavado con agua, absorción química de aminas, separación mediante membranas, destilación criogénica y procesos de adsorción. Entre ellos, los procesos de adsorción han generado gran interés debido a su eficiencia energética, fácil control y bajo costo de inversión [23,24].

2.2.2 Biocombustibles

Son combustibles de origen biológico pero que se obtienen a partir de restos orgánicos. Entre ellos encontramos principalmente [25]:

- Bioetanol: alcohol producido a partir de productos azucarados como la remolacha o la caña de azúcar, así como también de granos de cereales como el trigo, la cebada o el maíz. Se produce a través de la fermentación de azúcares obtenidos de estos productos. El bioetanol

se utiliza como combustible en vehículos, ya sea solo o en mezcla con gasolina, aunque no debe superar el 5-10% en volumen de etanol debido a problemas de compatibilidad de mezcla entre ambos.

- Biodiesel: combustible que se produce a partir de aceites vegetales como el girasol, la colza y la soja. Se obtiene mediante una reacción de los aceites con metanol, produciendo metil-ésteres que tienen características similares al gasóleo. Estos metil-ésteres pueden mezclarse con gasóleo en cualquier proporción sin afectar significativamente a sus propiedades, como el poder calorífico o el índice de cetano.

2.2.3 Gas natural

El gas natural es una mezcla de gases que se encuentra comúnmente en depósitos subterráneos, lo que le convierte en una fuente de energía accesible y confiable. Cada yacimiento tiene una composición única, pero generalmente están compuestos de metano (en un 90-95%), pudiendo incluir otros gases como el N₂, etano, CO₂, H₂S, CH₄, CH₃ y pequeñas cantidades de hidrocarburos más pesados [25].

El gas natural está considerado como una de las fuentes de energía más limpias y versátiles disponibles actualmente, convirtiéndose así en un nuevo vector energético para muchos países en todo el mundo. Una de sus principales ventajas como vector energético, es su bajo contenido en carbono, creando así un menor impacto ambiental en comparación con los combustibles fósiles. Emite menos gases de efecto invernadero, así como otros contaminantes atmosféricos durante su combustión, convirtiéndolo así en una alternativa más limpia y sostenible [26]. Además, se caracteriza por su versatilidad, ya que puede ser empleado para la generación de electricidad, calefacción de edificios e incluso alimentación de medios de transporte.

Según un informe de la Agencia Internacional de Energía (AIE), se espera que para el año 2040 el gas natural represente el 25% de la energía mundial, siendo así uno de los vectores energéticos de mayor importancia para el futuro y en mayor medida según vaya creciendo la accesibilidad de la población a los vehículos de gas natural comprimido (GNC) y gas natural licuado (GNL) [27].

2.2.4 Pilas de Hidrógeno

Las pilas de combustible (ver Figura 2-4), son unos dispositivos que están basados en celdas electroquímicas de conversión energética, y que gracias a la oxidación de un combustible a la vez que reducción de un oxidante, ambos en estado gaseoso, consigue producir electricidad.

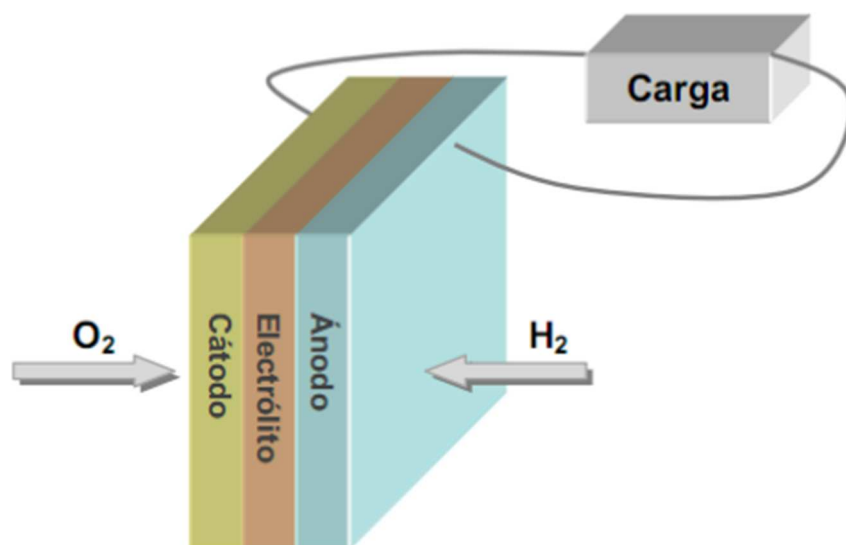


Figura 2-4 Pila de combustible básica [28].

En todas las pilas encontramos un ánodo y un cátodo que están separados por un electrolito. Donde ocurre la reacción de oxidación es en el ánodo, al cual se le suministra el combustible y se liberan electrones al circuito exterior. Por otra parte, al cátodo se le suministra el oxidante y es a donde llegan los electrones a través del circuito externo, ocurriendo en él la reducción. Con el flujo de electrones que hay desde el ánodo al cátodo, se produce la corriente eléctrica.

El transporte de protones, iones óxido u otras especies iónicas entre los dos electrodos, tiene lugar gracias al electrolito que es aislante electrónico.

El combustible que se emplea generalmente es el hidrógeno, la razón principal de ello es la alta reactividad electroquímica que presenta, sumado a su relativamente fácil obtención a partir de hidrocarburos, alcoholes o incluso el agua.

Entre las características principales que presentan las pilas de hidrógeno, destacan su alta eficiencia, su buena compatibilidad medioambiental, debido al bajo impacto ambiental que producen, su modularidad; es decir que se puede adaptar su tamaño según las necesidades y su versatilidad de combustibles, ya que puede usarse como combustible cualquier compuesto susceptible de ser oxidado [29].

2.3 Importancia del H₂

La economía energética actual, como se ha mencionado anteriormente, se basa en la industria de combustibles fósiles. Estos combustibles emiten continuamente gases de efecto invernadero a la atmósfera, lo que ha generado un impacto negativo en el medio ambiente y ha aumentado la conciencia sobre la necesidad de reducir la emisión de estos gases. Para alcanzar este objetivo se buscan fuentes de energía alternativas, y se ha encontrado en el hidrógeno una opción prometedora como vector energético.

Es precisamente por esta razón, que la demanda y producción de hidrógeno están aumentando anualmente. En el sector petroquímico, el aumento es del 3.5% en volumen de producción, mientras que en el sector energético aumenta un 2.3% [30]. Esto ha llevado a un impulso en la investigación, el desarrollo y la mejora de las técnicas tanto de obtención como de purificación del hidrógeno.

2.3.1 El H₂ a lo largo de la historia

El hidrógeno ha sido tradicionalmente utilizado en dos áreas industriales principales: la síntesis química y el procesamiento en la industria petroquímica. Se usa como un agente reductor en la síntesis química para modificar enlaces y romper moléculas orgánicas, y es el principal componente en la producción de amoníaco y metanol [31,32]. En la industria petroquímica, se emplea en muchos procesos, incluyendo la transformación de productos derivados del petróleo y la reducción o eliminación de moléculas orgánicas [31,33].

En la década de 1990, hubo un gran aumento en la producción de hidrógeno debido a las restricciones en las emisiones de compuestos de combustión de gasolina y diésel [34]. Con el tiempo, estas restricciones se han intensificado y en España actualmente, la cantidad de azufre permitida en gasolina y diésel está regulada por normativa europea [35], así como también el contenido máximo permitido de otras sustancias contaminantes.

A principios del siglo XXI, el hidrógeno comenzó a considerarse como una posible fuente de energía debido a los problemas ambientales causados por la contaminación atmosférica producida por la quema continua de combustibles fósiles. El hidrógeno tiene un contenido energético similar al de los combustibles tradicionales como la gasolina, diésel, carbón y gas natural, y su combustión no produce dióxido de carbono ni otros gases contaminantes como azufre o nitrógeno [36]. Este hecho, lo convierte en una opción atractiva para reemplazar los combustibles fósiles.

2.4 Procesos de obtención del H₂

La cantidad de H₂ que se produce al año, asciende a más de 50 millones [37]. Éste puede obtenerse a través de fuentes de origen muy diverso (ver Figura 2-5); algunas de ellas son las que se exponen a continuación.

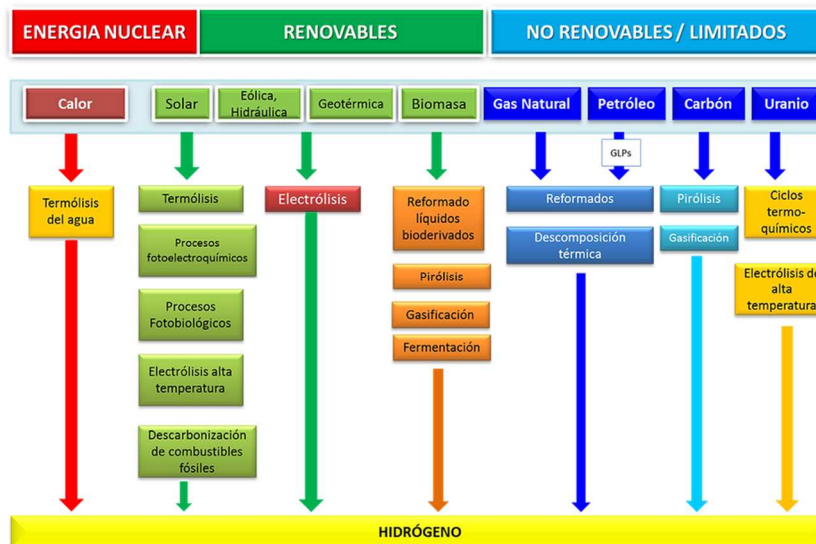


Figura 2-5 Esquema métodos obtención H₂ [38].

En la siguiente Tabla 2-1, se exponen los diferentes procesos de obtención de H₂, así como las materias primas usadas, el origen de la energía que en ellos se emplea y su estado de implantación actual.

Tabla 2-1 Procesos de obtención H₂.

Proceso	Materia prima	Energía consumida	Estado
Reformado	Gas natural, petróleo	Calorífica	Implantado
Gasificación carbón	Carbón vegetal y/o animal	Calor	Implantado
Oxidación parcial	Gas natural	Calor	Implantado
Electrólisis	Agua	Electricidad	Implantado
Gasificación biomasa	Celulosa, residuos vegetales	Energías renovables	En desarrollo
Fotoelectrólisis	Agua	Energías renovables	En desarrollo
Fotocatálisis	Agua	Calor	Implantado

2.4.1 Gasificación del carbón y biomasa

Se trata de un proceso formado por tres etapas. Se desarrolla principalmente bajo la base del tratamiento del carbón con el fin de generar elevadas presiones y temperaturas, obteniendo así un gas de síntesis, una conversión catalítica y por último la purificación del H₂ [39].

En la primera etapa el propio carbón se descompone químicamente generando altas temperaturas y presiones para obtener un gas formado por H₂, CO e impurezas. Durante la segunda etapa, el CO de la etapa anterior se transforma en CO₂ al reaccionar con agua, obteniéndose también H₂. Por último, el H₂ se purifica y se elimina el CO₂.

Este proceso (ver Figura 2-6) presenta como inconveniente principal, la formación del CO₂ ya que se trata de unos de los mayores gases del efecto invernadero. Aunque por otro lado, este proceso presenta la posibilidad de realizar la gasificación con biomasa, quedando así un proceso nulo en cuanto a emisiones de gases contaminantes ya que el CO₂ que se produce es igual a la cantidad que se capta del medio para formar la biomasa [39].

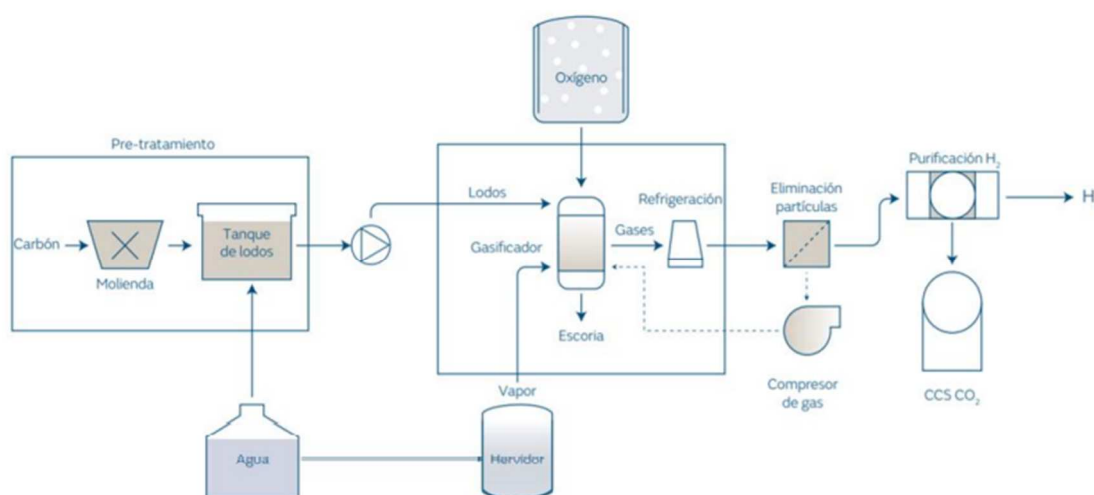


Figura 2-6 Diagrama proceso gasificación carbón y biomasa [40].

2.4.2 Oxidación parcial de hidrocarburos

Se trata de un proceso (ver Figura 2-7) que se usa en su mayoría cuando no es posible producir H_2 mediante el proceso de reformado. Existe la oxidación completa y la incompleta, aunque ambas tienen como resultado la obtención de CO y H_2 . Se trata de oxidar el CO con el fin de convertirlo en CO_2 para facilitar así su eliminación.

La ventaja principal de este proceso es la alta eficiencia (70%) y el bajo costo económico ya que la materia prima no requiere de grandes inversiones económicas. La gran desventaja que aparece en este proceso sería el alto grado de contaminación que supone el CO_2 [39].

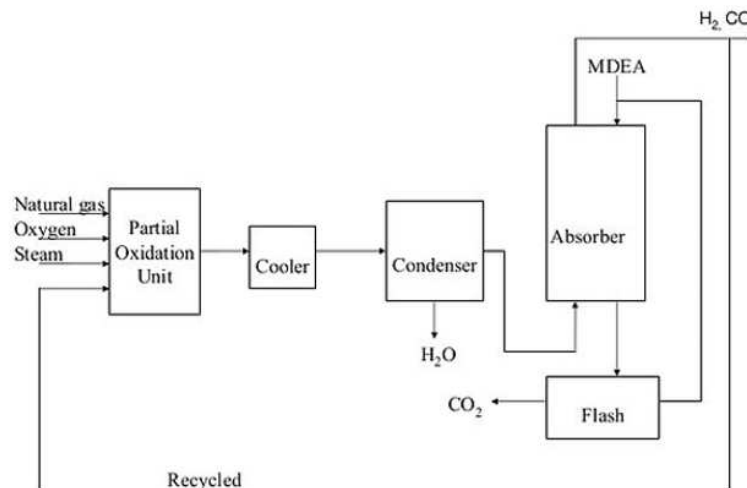


Figura 2-7 Diagrama proceso oxidación parcial hidrocarburos [38].

2.4.3 Fotocatálisis

Se utiliza para generar H_2 mediante una descomposición fotocatalítica del agua. Realmente se trata de un proceso basado en absorber luz solar gracias a un catalizador o sustrato que provocará reacciones óxido-reducción (ver Figura 2-8). Pueden clasificarse en homogéneos o en heterogéneos. Se introduce en el agua un semiconductor fotocatalítico que facilitará que los electrones salten al incidir sobre ellos la luz solar. Realmente, los iones OH^- se oxidan a O_2 y los iones H^+ se reducen a H_2 . Es importante tener en cuenta que para que el proceso se realice de manera óptima, es necesario que el potencial de reducción del H_2 sea menor que la energía de banda de conducción para reducir el H^+ y poder obtener así el H_2 gas en la superficie del semiconductor. Análogamente ocurre lo mismo con el potencial de oxidación del H_2 para que los iones OH^- sean atraídos por las cargas positivas [39].

Entre las principales ventajas de este método cabría indicar la ausencia de emisiones contaminantes, así como la necesidad de una Fuente de energía renovable para su funcionamiento, como es la luz solar. Aunque la realidad es que este proceso se encuentra aún en desarrollo para poder optimizar su proceso.

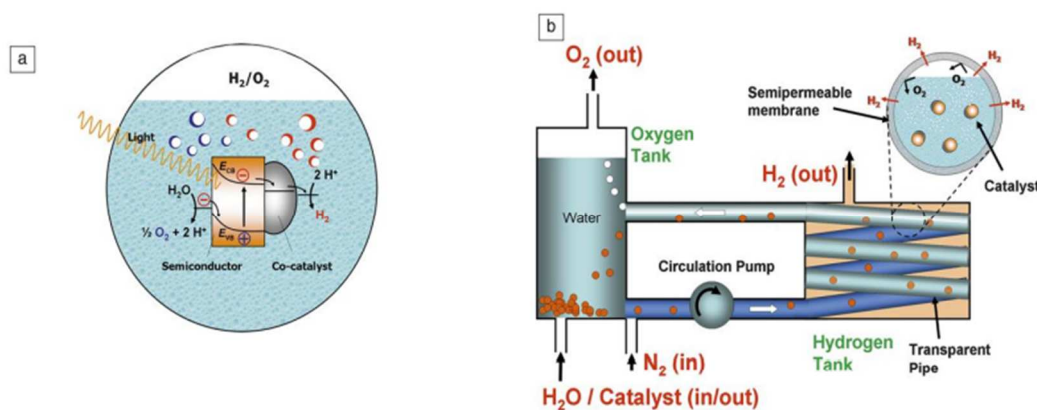


Figura 2-8 Proceso de fotocatalisis [41].

2.4.4 Fotoelectrólisis

Consta de dos procesos simultáneos, en el primero, mediante el efecto fotoeléctrico se consigue captar la radiación solar (ver Figura 2-9). Esta radiación será transformada en corriente eléctrica, mediante el empleo de unos semiconductores, la cual se empleará en el segundo proceso, en el que tendrá lugar la disociación de la molécula de agua en H₂ y O₂ mediante un proceso de hidrólisis [42]. Cabe destacar que, en el segundo proceso, se usa una corriente eléctrica continua, conseguida gracias a la conexión de las células fotovoltaicas al agua mediante unos electrodos para que transmitan la electricidad. Finalmente se obtiene en el cátodo H₂ y en el ánodo O₂.

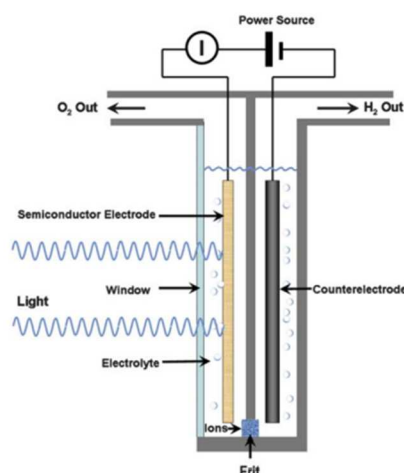


Figura 2-9 Proceso de fotoelectrólisis [41].

2.4.5 Electrólisis del agua

La electrólisis es un proceso que está basado en la utilización de una corriente eléctrica para separar las moléculas de agua en hidrógeno y oxígeno. Esto se logra colocando dos electrodos en un recipiente de agua, para facilitar que la corriente eléctrica pase por la totalidad del líquido, uno positivo (ánodo) y otro negativo (cátodo), y aplicándole corriente eléctrica. Esto rompe las moléculas de agua y separa los elementos en hidrógeno y oxígeno, los cuales son almacenados [43].



Este proceso de producción del hidrógeno para generar energía eléctrica requiere de una gran cantidad de energía y no es práctico. Sin embargo, el desarrollo de las energías renovables podría mejorar esta situación y permitir un flujo constante de corriente eléctrica para el uso en la electrólisis. Esto resultaría en un proceso menos perjudicial para el medio ambiente, con bajos costes y sostenible a largo plazo [39].

2.4.6 *Electrólisis alcalina*

El proceso de generación de hidrógeno se conoce como "alcalino" porque se utiliza un líquido alcalino como electrolito para guiar la corriente eléctrica. El hidróxido de potasio es la solución alcalina más comúnmente utilizada, con una concentración del 20 al 30%. Es importante utilizar materiales resistentes a la corrosión en este proceso, ya que el electrolito puede causarles daños. Por esta razón, se utilizan electrodos que son buenos conductores y resistentes a los agentes corrosivos.

En el proceso de generación de hidrógeno, el Níquel, Cobalto o Hierro se utilizan como ánodo y el Níquel con Platino promovido con carbón activo como cátodo (ver Figura 2-10). Existen dos configuraciones para este proceso, el diseño monopolar y el diseño bipolar. El diseño monopolar tiene los ánodos y cátodos dispuestos paralelamente y puede funcionar a presiones atmosféricas, mientras que el diseño bipolar conecta los ánodos y cátodos en serie para ahorrar espacio y mejorar la eficiencia, gracias a la menor resistencia en el electrolito[44].

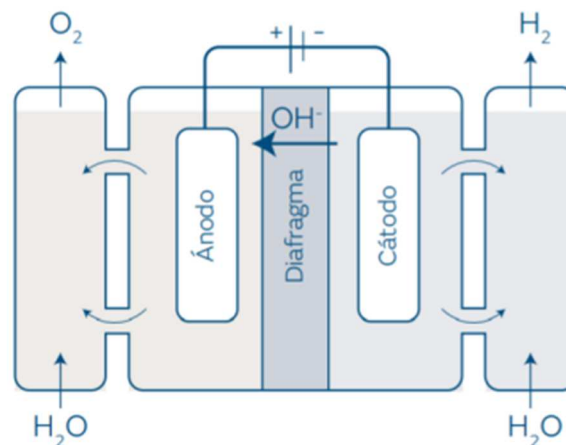


Figura 2-10 Proceso de electrólisis alcalina [40].

2.4.7 *Electrólisis de óxido sólido*

Este proceso utiliza celdas circulares conectadas en forma de anillos que forman un tubo. El reactor se alimenta con vapor de agua en el cátodo (compuesto por acero y níquel) y produce hidrógeno que se retira por un extremo. El oxígeno atraviesa las paredes del dispositivo y es guiado por el óxido sólido antes de ser reunido en la parte exterior del tubo [44] (ver Figura 2-11). La configuración de electrólisis opera a altas temperaturas y depende del tipo de óxido sólido utilizado. Actualmente, se busca un material más factible para el óxido sólido.

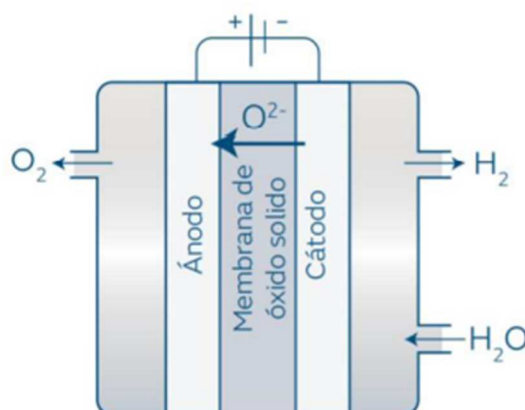


Figura 2-11 Proceso electrólisis de óxido sólido [40].

2.4.8 Electrólisis de membrana de intercambio de protones

Es un tipo de electrólisis llamado electrólisis de membrana porque emplea una membrana aniónica para separar el ánodo y el cátodo, dejando pasar sólo los aniones y restringiendo el paso de los cationes (ver Figura 2-12). En concreto, durante el proceso el agua es introducida en el ánodo produciéndose su descomposición con el paso de la corriente eléctrica, en oxígeno y protones H⁺. Los protones viajan a través de la membrana hacia el cátodo, donde se forman hidrógeno [44].

Oxidación del agua en el ánodo: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^-$

Reducción en el cátodo: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$

Este proceso, presenta una serie de beneficios. Entre las ventajas se incluyen la producción de hidrógeno de alta pureza, un menor consumo de energía, seguridad en el proceso, mantenimiento fácil y buen manejo. Además, se proyecta como un recurso de energía verde debido a su alta eficiencia, baja contaminación y facilidad de manejo [45].

Aunque este proceso, presenta a su vez una serie de desventajas como son el alto coste de los electrodos, ya que están fabricados a partir de metales nobles y en la sensibilidad que presenta la propia membrana.

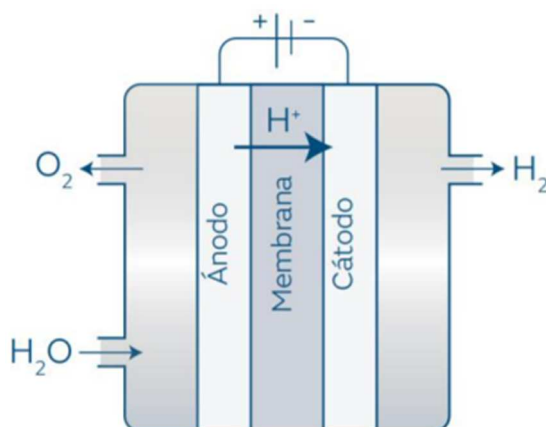


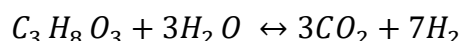
Figura 2-12 Proceso de membrana intercambio de protones [40].

2.4.9 Reformado

Esta es la técnica con la que se obtienen mayores volúmenes de producción de H_2 . Se obtiene el metano de los yacimientos de petróleo y mediante vapor de agua a temperaturas muy altas y se oxida. Se obtiene el H_2 además de otros productos no deseados, como CO_2 , CH_4 y otros gases contaminantes. Desde el punto de vista ambiental, es un proceso que podríamos clasificar de nivel intermedio ya que no se generan hidrocarburos aromáticos o compuestos insaturados que podrían presentar peligrosidad para la salud humana, pero por otro lado sí que genera CO_2 , dejando así sin resolver la problemática de los gases de efecto invernadero.

La conversión de glicerina a H_2 , ha mostrado un notable crecimiento en los últimos años. Para convertir la glicerina a H_2 , se utiliza precisamente el proceso del reformado. En este proceso, se somete a la glicerina a temperaturas elevadas hasta los $1000\text{ }^\circ\text{C}$ junto a un agente oxidante, con la finalidad de que rompan los enlaces del glicerol y obtener el H_2 que éste contiene. Este reformado puede realizarse con diferentes agentes oxidantes como, por ejemplo: agua, aire o combinación de ellos.

En primer lugar, hablaremos del reformado con vapor de agua de glicerina caso del agua como agente oxidante. Se considera un proceso elevadamente endotérmico y es el más comúnmente utilizado para producir H_2 debido a su alta eficacia y rentabilidad [46].



Para el caso de reformado con vapor de glicerina (ver Figura 2-13), se demuestra que la pureza del H_2 obtenido no excede en ningún caso del 70%. En este caso, la reacción surge de una combinación entre la de descomposición de la glicerina (ecuación superior) y de tres veces la reacción en la que se intercambian gas-vapor de agua (reacción inferior) [46].

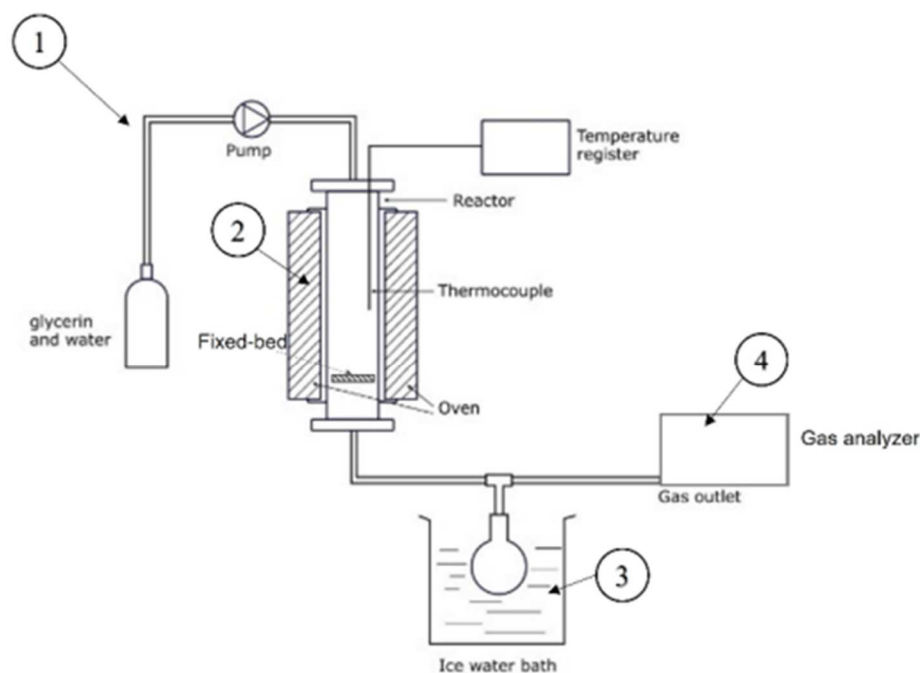
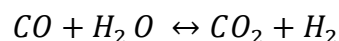
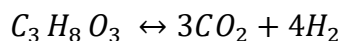


Figura 2-13 Proceso de reformado [47].

2.5 Métodos de purificación de la corriente de H₂

En algunos de los procesos explicados anteriormente, como por ejemplo el reformado o la gasificación de carbón, se obtiene una corriente de compuestos donde se encuentra el producto de interés, en este caso el H₂, y una serie de impurezas como son CO₂, CH₄ y CO entre otros compuestos. En este tipo de procesos, es preciso implantar, a la salida de la fase de generación de gases, una serie de sistemas para la purificación de este H₂. Entre las técnicas de purificación empleadas en la actualidad cabría mencionar las siguientes [48].

2.5.1 Destilación criogénica

El proceso de separación mediante criogenia consiste en dividir la mezcla de gases a través de condensación fraccionada y destilación en temperaturas muy bajas. Este método es comúnmente utilizado para separar otros gases, pero en general no se considera una opción efectiva para separar el dióxido de carbono de los flujos de gases debido a los costes elevados de energía necesarios [17].

2.5.2 Separación con membranas

Las membranas poliméricas se han vuelto populares y comúnmente utilizadas en la separación de gases debido a su eficiencia y bajo coste [49]. La tecnología se desarrolló en los años 80 y se ha mejorado.

Desde entonces, permitiendo actualmente procesar grandes cantidades de gases [50]. La separación por membrana funciona separando los componentes del gas crudo a través de una membrana delgada, de aproximadamente 1mm de espesor, permitiendo que unos pasen a través mientras que otros son detenidos.

El transporte de los componentes del gas crudo a través de la membrana se determina por la diferencia de presión entre ellos y la permeabilidad de la membrana a cada componente. Para obtener una alta purificación de metano, la permeabilidad de la membrana a este componente debe ser alta. Aunque un solo proceso de separación por membrana no puede proporcionar una separación completa de metano y dióxido de carbono, un proceso múltiple puede lograr una purificación del 98% de metano. 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 CO₂ y 60 veces más para el H₂S que el CH₄. 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 se describe como la acumulación de componentes de un fluido (ya sea gas o líquido) en la zona de transición entre dos fases, llamada interfase. El material sólido donde ocurre la adsorción se conoce como adsorbente, mientras que la sustancia que se adhiere a él se llama adsorbato. Este proceso se produce debido a la falta de fuerza en la superficie del adsorbente, permitiendo que el fluido entre en contacto y forme una unión con él.

La adsorción es un proceso que consta de dos partes básicas: la adsorción y la desorción. La adsorción es cuando una molécula (adsorbato) se mueve desde el volumen a la superficie de un sólido (adsorbente), mientras que la desorción es el proceso inverso, en el que la molécula se mueve desde la superficie del sólido al volumen [53].

A continuación, se muestra en la Tabla 2-2 una comparación de los procesos de purificación anteriormente explicados.

Tabla 2-2 Procesos de purificación H₂.

Método	Medio	Concentración de H ₂ (%)	Recuperación de H ₂ (%)	Impurezas principales
Destilación criogénica	Agentes refrigerantes	90-98	95	CH ₄ , CO
Separación con membranas	Poliamidas, aleaciones Pd-Ag	>99.999	<99	Hidrocarburos, CO
Adsorción	Sólidos adsorbentes	>99.999	70-90	Hidrocarburos, CO, CH ₄ , CO ₂ , H ₂ O

2.6 Adsorción

En líneas anteriores se ha introducido la definición de adsorción que a continuación se expondrá en más detalle.

La adsorción (ver Figura 2-14) es un proceso tecnológicamente relevante. Algunos materiales adsorbentes son ampliamente utilizados como deshumidificadores o para albergar catalizadores. Otros se utilizan para separar gases, purificar líquidos, controlar la contaminación y proteger la respiración. Además, la adsorción es un factor clave en muchas reacciones en estado sólido y en procesos biológicos [53].

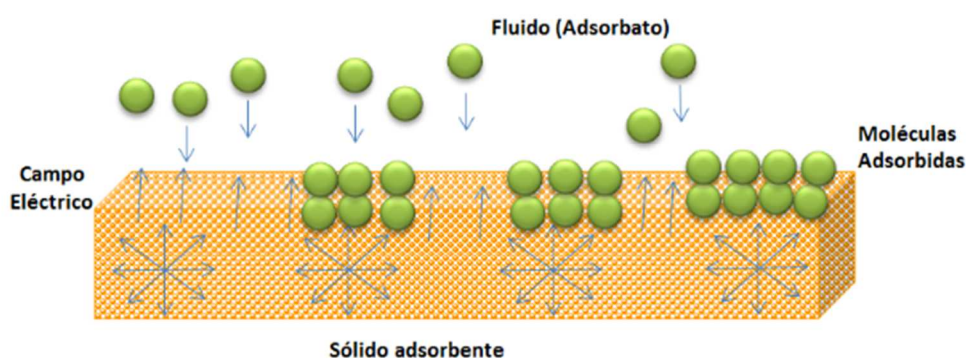


Figura 2-14 Comportamiento de las partículas en adsorción[17].

La adsorción se puede clasificar en dos tipos: física o química. Ambas serán descritas en más detalle en las siguientes líneas.

La captura de CO₂ mediante la adsorción química es una tecnología que se utiliza en la industria desde hace más de 50 años y se basa principalmente en el uso de soluciones líquidas de amina, como la alcanolamina primaria MEA [54]. Esta técnica es efectiva para capturar el CO₂ de una mezcla de gas con una buena selectividad, pero requiere una gran cantidad de energía para su regeneración. La

penalización energética proviene principalmente de la necesidad de calentar el agua donde se disuelve la amina y la capacidad de romper el enlace C-N que se forma al interactuar el CO₂ y la amina [55]. Además, la MEA también puede degradarse y producirse pérdidas debidas a la evaporación [56].

En la adsorción física, es una preocupación clave el equilibrio entre la capacidad de retener un componente no deseado de una mezcla de gas y la cantidad de energía necesaria para su regeneración. Además, la capacidad de retener un gas y su capacidad de ser seleccionado son propiedades importantes en la separación de gases mediante adsorción. Estos factores están influenciados por la presión, temperatura, naturaleza del adsorbente y del gas o adsorbato, pero la selectividad es un factor más complejo.

Los métodos para separar gases por adsorción incluyen [57,58]:

- Filtración molecular, que depende del tamaño y forma de ciertos componentes en la mezcla de gases.
- Equilibrio termodinámico, que se basa en la preferencia de los componentes de la mezcla de gases para unirse a la superficie del material adsorbente o insaturaciones en el gas, por lo que se adsorbería de una forma preferencial.
- Cinético, que se debe a las diferencias existentes en la velocidad con que se difunden los componentes de la mezcla de gases.

Dentro de la adsorción física, se destaca el proceso PSA (Pressure Swing Adsorption) que es una técnica ampliamente utilizada para tratar la mezcla gaseosa obtenida del proceso SMR. La mezcla se filtra a través de partículas porosas, reteniendo las impurezas y permitiendo el paso del hidrógeno. El resultado es un hidrógeno de alta pureza (99.999%) pero con una recuperación no muy alta (70-85%)[59].

Las fuerzas relacionadas con la adsorción física incluyen ambas interacciones: de van der Waals (dispersión y repulsión) y electrostática comprendiendo la polarización, dipolo y cuadrupolo. La contribución de Van der Waals está siempre presente mientras que las contribuciones electrostáticas son significantes sólo el caso de adsorbentes tales como zeolitas, las cuales tienen una estructura iónica. Cuando se adsorben moléculas con momentos dipolares permanentes sobre zeolitas, la influencia de la fuerza electrostática puede ser muy intensa, lo que resulta en calores de adsorción inusualmente altos, que pueden llegar a los 20-30 Kcal/mol [60].

Aunque la polarización pueda darse con un nivel bajo de interacción, siempre existe cierto grado de ella. Incluso el carbón activado, que se considera un adsorbente no polar, tiene grupos de oxígeno que pueden crear interacciones electrostáticas. Las fuerzas de Van der Waals surgen cuando dos moléculas están cerca, una es el adsorbato y la otra forma parte de la superficie del sólido. Esta cercanía causa fluctuaciones en la nube electrónica de una molécula que se transmiten a la molécula vecina, creando un momento dipolar que resulta en atracción. La fuerza de dispersión fue descubierta por London y se describe como la energía resultante (ϵ) entre dos átomos separados por una distancia (r), que es una suma de fuerzas de atracción y repulsión [48].

Los procesos cíclicos de adsorción pueden clasificarse en dos categorías: separación por volumen y purificación. La separación por volumen implica la captación de una fracción importante, que según la definición de Keller [61] es más del 10% en peso, de un flujo de gas. Por otro lado, en la purificación, la cantidad de gas adsorbido debe ser inferior al 10% en peso. Esta diferenciación, resulta útil ya que para diferentes procesos de separación se usan distintos procesos cíclicos.

La purificación incluye tareas como el secado de aire y gas natural, y la fabricación de hidrógeno. En cuanto a la separación por volumen, los procesos más comunes son la producción de oxígeno y nitrógeno a partir del aire, la separación de n-parafinas de isoparafinas y aromáticos. Los adsorbentes más utilizados son los carbones activados y las zeolitas naturales.

Los adsorbentes industriales más antiguos suelen ser amorfos, lo que significa que su estructura porosa y superficie son difíciles de definir y caracterizar. Sin embargo, hay una creciente cantidad de adsorbentes que tienen estructuras de poro intracristalinas, como las zeolitas y aluminofosfatos. Hay un gran interés en crear o sintetizar nuevos materiales con un tamaño y forma de poro bien definidos [62].

La separación se realiza aprovechando las diferencias en las isoterms de equilibrio, pero la baja difusividad intracristalina puede ser un obstáculo para este propósito. Los sistemas de adsorbentes de cama fija son ampliamente utilizados en procesos comerciales. Para mantener una entrada constante de materia prima y una salida de productos, se emplean sistemas duales o de múltiples camas, donde cada cama cumple ciclos de adsorción y regeneración. Hay muchas combinaciones y ciclos desarrollados basados en técnicas de regeneración de adsorbentes y en la disposición mecánica [17].

Por último, los adsorbentes pueden clasificarse en dos grandes familias, adsorbentes naturales, los cuales se utilizan en el mismo estado en el que los encontramos en el medio. Y adsorbentes sintéticos, que son creados previamente a su uso en el laboratorio.

2.6.1 Adsorbentes naturales

Se describen a continuación una serie de adsorbentes naturales junto a sus propiedades relativas a la adsorción de gases.

2.6.1.1 Carbón activo

Los adsorbentes carbonosos son sólidos amorfos con poros, que normalmente tienen su origen en materiales vegetales. Estos materiales tienen una distribución de tamaño de poro muy dispersa y su composición está compuesta en su mayoría por carbono, con pequeñas cantidades de hidrógeno, nitrógeno, azufre, oxígeno y cenizas. Los adsorbentes carbonosos son ampliamente utilizados en procesos de purificación y son uno de los más utilizados en el mundo.

Los carbones activados se hacen por un proceso llamado pirólisis, que convierte materiales carbonosos como madera, carbón, coque de petróleo, huesos, cáscara de coco y frutos secos en carbón activado. La pirólisis consiste en dos partes, primero se lleva a cabo la carbonización a baja temperatura (500-800 °C), donde se gasifican algunos compuestos como el oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y azufre, formando láminas gráficas y material carbonoso. Luego, se activa el material a alta temperatura (900-1100 °C) con gases oxidantes como vapor de agua o CO₂ [63].

Durante la activación, los compuestos carbonosos se degradan y se crea una microporosidad, y prolongando la exposición a elevadas temperaturas se forma una meso y macroporosidad. Los carbones activados que se utilizan como adsorbentes son los denominados no gráficas y tienen una estructura rígida con una red porosa formada tras la pirólisis. Además de la capacidad de adsorción, es necesario que tengan una resistencia mecánica y química para su uso industrial.

El carbón activado es un material ideal para adsorber moléculas orgánicas debido a su superficie no polar y amplia distribución de tamaño de poro (ver Figura 2-15) que permite la eliminación de sustancias como detergentes, pesticidas, desechos industriales y metales pesados [64]. Por esta razón, es comúnmente utilizado en la purificación de agua en muchos lugares del mundo. A pesar de que la superficie del carbón activado es no polar, existen especies oxidadas en su superficie que le otorgan una cierta polaridad. Estos grupos incluyen carboxílicos fuertes y débiles, carbonílicos y fenólicos. Debido a esta polaridad, los carbones activados son capaces de interactuar con moléculas polares. Un estudio realizado por Tamon y Okazaki [65] examinó la adsorción de moléculas polares como el etanol, amoníaco, agua y acetona en los carbones activados.

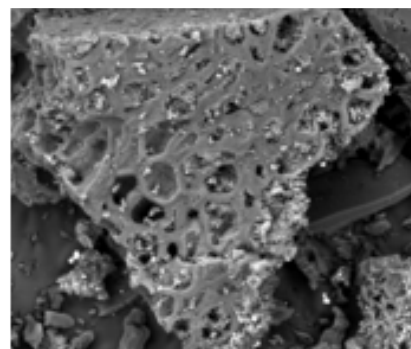
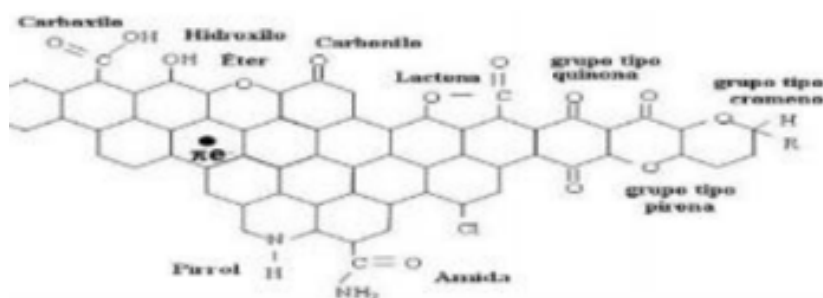


Figura 2-15 Estructura interna Carbón activo a la izquierda y a la derecha imagen SEM [66].

2.6.1.2 Óxidos de metálicos

Estos materiales se han utilizado ampliamente como adsorbentes naturales debido a las propiedades fisicoquímicas que presentan de manera única. Los óxidos metálicos como el óxido de hierro, el óxido de zinc, el óxido de calcio, el óxido de magnesio y el óxido de titanio, han sido empleados como adsorbentes naturales gracias a la gran capacidad que presentan para retener una amplia variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos tanto en disoluciones acuosas como gaseosas [67].

Los óxidos metálicos como el CaO y MgO son materiales prometedores para la captura de CO₂ debido a su capacidad de adsorción a altas temperaturas (mayores de 300 °C). El proceso de captura de CO₂ se realiza a través de un ciclo de carbonatación-calcinación. En la carbonatación, el CO₂ reacciona con el sólido a una temperatura entre 600-650°C, formando carbonato de calcio o de magnesio respectivamente. La calcinación inversa a 800-850°C regenera el óxido original. Estos materiales que se usan para capturar CO₂ tienen un problema, y es que pierden su efectividad después de varios ciclos de uso. Se consideran buenos adsorbentes debido a su elevada superficie específica, así como su capacidad de interactuar con compuestos tanto del tipo orgánico como inorgánico. Esta capacidad de adsorción, puede ser mejorada mediante la modificación química de su superficie, incrementado así su selectividad para cierto tipo de compuestos [68]. Por ello, están en investigación materiales que contengan litio, como Li₂ZrO₃ y Li₄SiO₄, por su capacidad superior en la adsorción de CO₂ [69].

2.6.2 Adsorbentes sintéticos

Se describen a continuación una serie de adsorbentes sintéticos junto a sus propiedades relativas a la adsorción de gases.

2.6.2.1 Zeolitas

Las zeolitas son materiales sólidos cristalinos con poros en su estructura. Están formadas por tetraedros con átomos de silicio o aluminio en el centro y átomos de oxígeno en los vértices, compartidos por dos celdas tetraédricas contiguas. Esto crea una red atómica con cavidades que alojan cationes alcalinos o alcalinotérreos para compensar la carga negativa aportada por los átomos de aluminio.

Durante la activación de la zeolita, la eliminación de las moléculas de agua crea espacios vacíos en la estructura cristalina donde las moléculas de adsorbato serán retenidas durante la adsorción. Los cationes que compensan la carga negativa en la estructura cristalina son susceptibles de intercambio, lo que permite ajustar la apertura por la cual las moléculas de adsorbato pueden entrar en las cavidades cristalinas. De esta manera, se puede modificar la selectividad de la zeolita hacia diferentes adsorbatos [63].

Aunque existen muchas zeolitas naturales (ver Figura 2-16), en la industria se prefieren las zeolitas sintéticas. La síntesis de zeolitas artificiales es un proceso fácil que permite una mayor variedad de opciones para modificar la estructura de la zeolita y dirigir su porosidad, así como composición hacia adsorbatos específicos. Las zeolitas sintéticas más utilizadas en la industria son las de Tipo A y las de Tipo X e Y.

- Zeolitas tipo A: Los cristales de zeolita tienen una estructura básica formada por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 . Estos tetraedros pueden unirse para formar diferentes estructuras. En este caso se formará una estructura en forma de octaedro truncado. Un cambio de los iones en la zeolita 3A puede afectar el tamaño de las cavidades. Reemplazar los iones Na^+ por iones K^+ reduce el tamaño de la cavidad debido al mayor tamaño atómico del catión K^+ . Sin embargo, reemplazarlos por cationes bivalentes aumenta el tamaño de la cavidad al reducirse a la mitad la cantidad de iones necesarios para equilibrar la carga de la zeolita [70].
- Zeolitas tipo X e Y: La estructura de las zeolitas tipo X e Y se basa en la estructura secundaria de la sodalita y es similar a la zeolita tipo A. Sin embargo, en este caso las celdas de sodalita están unidas por medio de anillos hexagonales formados por 6 átomos de oxígeno. La principal diferencia que existe entre la Zeolita X e Y es la relación Si/Al. La zeolita tipo X es más propensa a cambiar cationes en su estructura debido a su carga negativa superior. Esto la hace más capacitada para adsorber moléculas más grandes y permite un mayor número de cambios en cationes, lo que influye en su capacidad de adsorción y capacidad de selección de las moléculas adsorbidas [71].

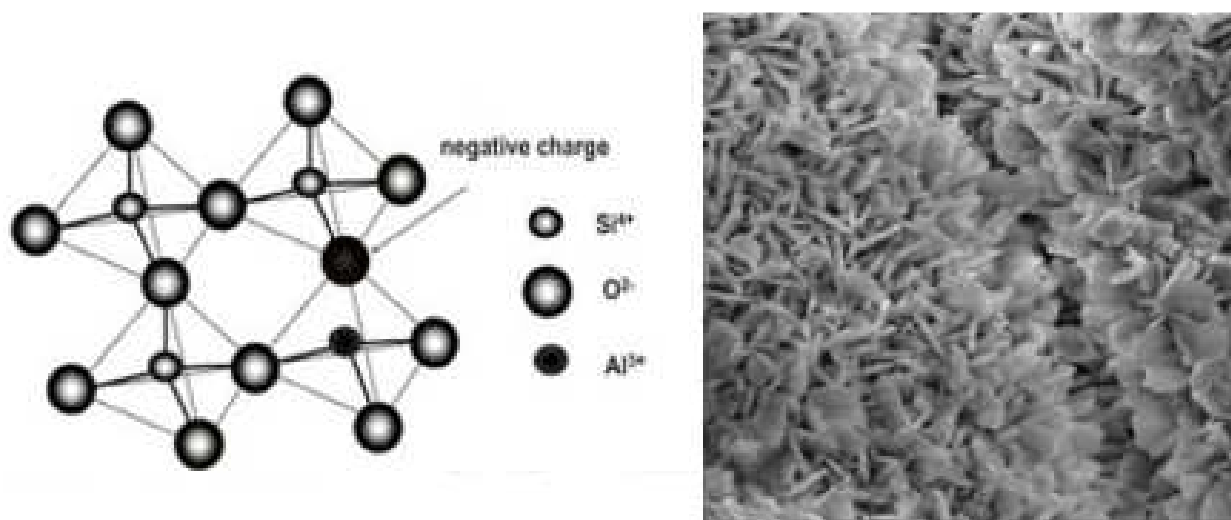


Figura 2-16 Estructura molecular Zeolitas a la izquierda y a la derecha imagen microscópica [72].

2.6.2.2 Hidrotalcitas

La hidrotalcita, cuya fórmula es $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}$, es un mineral con una estructura compuesta por magnesio, aluminio, carbonato y agua. Se encuentra en el grupo de las arcillas aniónicas y su estructura es similar a la brucita. La brucita contiene magnesio que está coordinado mediante una forma de octaedro, con seis grupos hidroxilo (OH^-) [73,74] formando láminas bidimensionales (ver Figura 2-17). Cuando algunos de los átomos de magnesio en la brucita son reemplazados por aluminio, se crea la hidrotalcita, donde la carga positiva excedente es necesariamente compensada por una carga aniónica como son los carbonatos CO_3^{2-} ubicados entre las láminas, junto con moléculas de agua [75]. Cabe destacar que las hidrotalcitas o arcillas aniónicas son de síntesis sencilla en el laboratorio.

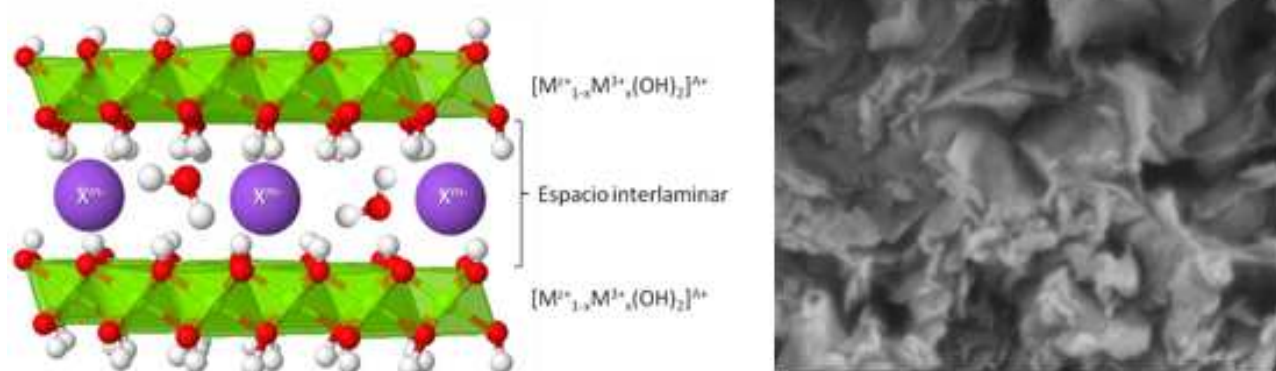


Figura 2-17 Estructura molecular hidrotalcita [17] a la izquierda y a la derecha imagen SEM [76].

La hidrotalcita se ha utilizado como adsorbente principalmente en N₂, O₂, CO₂ y H₂, observándose su alta eficacia en la adsorción de CO₂ [77]. Además, se ha descubierto, que la capacidad de adsorción de la hidrotalcita depende en gran medida de la cantidad de aluminio y de la distancia interlaminar de los compuestos [78]. Por otra parte, se comprobó que las hidrotalcitas del tipo Mg-Al, Ni-Al, Zn-Al, Co/Al y Cu/Al, sometidas a diferentes temperaturas de gasificación, tienen la capacidad de retener el CO₂ [79].

Los principales factores que condicionan la capacidad de adsorción de la hidrotalcita podrían clasificarse en: contenido de Aluminio (como se ha mencionado anteriormente), contenido de agua, tipo de anión y la temperatura a la que se realiza el tratamiento. Demostrándose que un contenido óptimo de aluminio, así como una temperatura ideal optimiza la adsorción del CO₂. Además de que el ion carbonato, comparado con el OH⁻, facilita la adsorción, sumado a un bajo contenido en agua del compuesto [80].

Concretamente, la capacidad de hidrotalcita mejora considerablemente cuando realizamos el proceso con la hidrotalcita compuesta por: iones carbonato, magnesio y aluminio [81].

Las hidrotalcitas pueden someterse a un tratamiento térmico previo, obteniendo como consecuencia sus óxidos mixtos, los cuales son más activos a la hora de adsorber CO₂ [82].

Cabe destacar, la importancia del anión interlaminar en la estructura de la hidrotalcita, debido a la importancia en el efecto que tiene sobre la estabilidad térmica, la morfología y el área que compone la superficie. Otro factor de importancia, es el pH, ya que se ha demostrado como la hidrotalcita que se sintetiza con valores del pH entre 10 y 12 y que además se dopa con carbonato de potasio, obtiene los mejores resultados en cuanto a adsorción [83]. Concretamente, cuando se dopan con este elemento y se les somete a las hidrotalcitas a un proceso de calcinación a 400 °C, se muestra una rápida capacidad de adsorción [17].

2.6.2.3 Caolín

El caolín, cuya fórmula es Al₂Si₂O₅(OH)₄, es considerado un material arcilloso, el cual se origina gracias a la alteración física y química de rocas de feldespato, así como de otros minerales silicatados, entre los que destacan la mica y la moscovita sometidas a unas condiciones de baja presión y temperatura. Este proceso, puede verse favorecido por la acción de microorganismos, así como la presencia de agua y CO₂.

En la composición química del caolín, encontramos silicatos de aluminio hidratados, caolinita en mayor medida junto a haloisita y dickita; pudiendo variar su presencia según la procedencia del propio proceso de formación. Generalmente, en su composición encontramos un 46% de óxido de silicio, un 40% de óxido de aluminio y un 14% de agua (ver Figura 2-18). En consecuencia, el caolín es considerado

un mineral de baja cristalinidad, caracterizado por su blancura, plasticidad, baja conductividad térmica y eléctrica y alta capacidad de adsorción [84].

El caolín es ampliamente utilizado en los procesos industriales, concretamente en la fabricación de materiales del tipo cerámico, papel, pinturas, plásticos e incluso cosméticos y medicamentos gracias a las excelentes propiedades que muestra en cuanto a estabilidad química, resistencia mecánica y facilidad de procesamiento [85].

La característica más interesante para este trabajo es su capacidad de adsorción. Esta propiedad se debe a su gran superficie específica, así como su carga negativa, la cual le permite atraer y retener moléculas y partículas en su superficie. Razón de ello, este mineral es utilizado como adsorbente para la eliminación de contaminantes en el agua, el aire y en el suelo; como por ejemplo metales pesados, pesticidas, microorganismos y compuestos de origen orgánico. Su capacidad de adsorción se utiliza también en la industria alimentaria para la eliminación de impurezas, así como en la purificación de soluciones para la producción de medicamentos [86].

Concretamente, entre las capacidades adsorbentes del caolín anteriormente mencionadas, nos centraremos en su capacidad de retener partículas o moléculas en estado gaseoso, como el CO_2 y CH_4 . Se ha estudiado que la capacidad de adsorción de este mineral aumenta a medida que su contenido de alúmina así lo hace. Por otra parte, la modificación química del caolín aumenta su capacidad como agente adsorbente en comparación con el caolín sin modificar. Cabe destacar, que esta capacidad de retener partículas o moléculas en estado gaseoso, varía en función de cuatro factores principales, como son: las condiciones ambientales, la composición mineralógica, la presión y la temperatura a la que se realice dicho proceso [87].

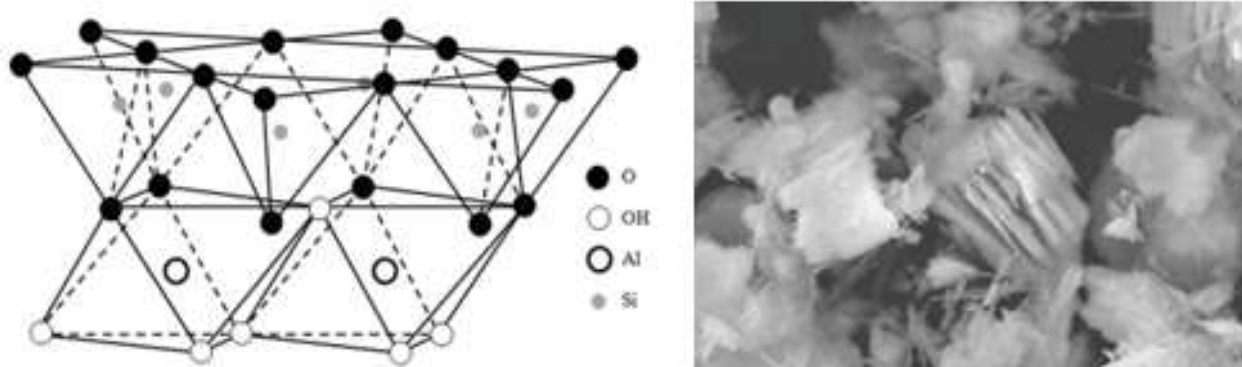


Figura 2-18 Estructura molecular Caolín a la izquierda y a la derecha imagen SEM [88].

2.6.2.4 Metacaolín

Este compuesto, cuya fórmula es $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_2$ (ver Figura 2-19), proviene de la calcinación del caolín a altas temperaturas, por encima de los $500\text{ }^\circ\text{C}$ [89], eliminando así el agua y otros compuestos tanto orgánicos como inorgánicos, quedando como resultado final un compuesto en forma de polvo de color blanco.

Debido a su elevada dureza, así como baja porosidad, se ha convertido en un material de uso en aplicaciones industriales, como es la producción de cemento, la fabricación de pinturas y recubrimientos y en la industria de la construcción [90]. Se caracteriza principalmente por su capacidad de mejora tanto de la resistencia como de la durabilidad de los materiales. Como se ha mencionado anteriormente, en la industria del cemento es ampliamente utilizado, ya que se usa como aditivo con el fin de mejorar la resistencia a la compresión y flexión; así como para mejorar la impermeabilidad del hormigón, reduciendo su porosidad. Se trata, además de un material con una alta disponibilidad en el mercado y un bajo costo lo que lo convierte en una atractiva opción para la industria [91].

Otra característica importante de dicho material es su alta reactividad, ya que debido a su superficie específica y su carga eléctrica el metacaolín puede interactuar con otros materiales y compuestos, convirtiéndolo en un material útil para la eliminación de materiales pesados y contaminantes del agua.

El metacaolín muestra una gran capacidad a la hora de adsorber partículas en estado gaseoso. Se señala este material como uno de los más indicados para la adsorción del CH₄ en aplicaciones industriales, siendo óptima esta adsorción bajo las condiciones de una atmósfera de presión y una temperatura ambiente de 25°C. Esta capacidad de adsorción se atribuye a la superficie porosa que presenta este material, así como la presencia de grupos funcionales en la misma que pueden interactuar con los compuestos gaseosos. Por otra parte, la temperatura y presión a las que se someta este material durante el proceso de adsorción, afectará en gran medida al mismo [92].

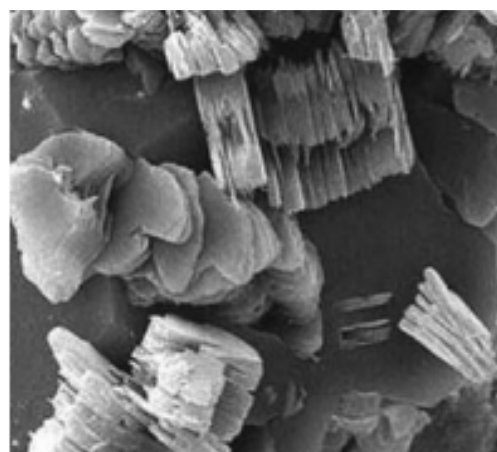
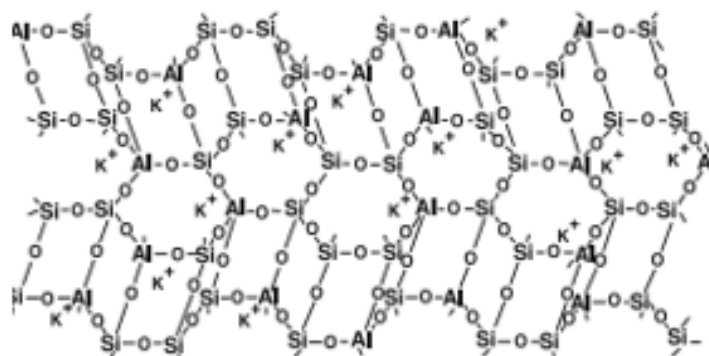


Figura 2-19 Estructura molecular Metacaolín a la izquierda y a la derecha imagen SEM [93].

3 DESARROLLO DEL TFG

3.1 Adsorbentes empleados

3.1.1 Hidrotalcita

La hidrotalcita, empleada en este trabajo, ha tenido que ser sintetizada en el laboratorio; el método que se ha llevado a cabo para la síntesis ha sido el proceso de coprecipitación mediante una baja sobresaturación, consistiendo en un goteo de forma continua de dos disoluciones que contienen tanto el anión como el catión interlaminar, así como una disolución alcalina que se ha utilizado para regular el pH, explicándose con más detalle en las líneas siguientes.

Para conseguir la estructura interna característica de la hidrotalcita, se necesita preparar en primer lugar tres disoluciones de concentración 0,7 M, preparándose un litro de disolución de cada una. Los cálculos se muestran en detalle en el anexo III. La primera de ellas que contenga el anión interlaminar, que es la disolución del carbonato de sodio (Na_2CO_3). Las otras dos disoluciones, son las que aportan los cationes metálicos, siendo estas las disoluciones de nitrato de magnesio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) y nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$). Se creó además una cuarta disolución alcalina de hidróxido de sodio (NaOH) a sobresaturación, cuya función era la regulación del pH de la mezcla, el cual tiene que mantenerse entre los valores de 9,8 y 10,2 para la correcta formación de la hidrotalcita. Este pH se midió gracias al pHmetro de la empresa Hanna, modelo EdgePH. Fue previamente calibrado con unos patrones de pH7 y pH10 para asegurar la correcta medición de este.

La mezcla de las disoluciones catiónicas y la disolución aniónica se realizó de la siguiente manera. La disolución de carbonato de sodio se colocó sobre un agitador magnético, con el fin de propiciar el mezclado de esta junto con las otras dos disoluciones de nitrato de magnesio y nitrato de aluminio, las cuales se colocaron por encima de la primera, en unas buretas sujetadas por un soporte (ver Figura 3-1), provocando así que estas dos últimas disoluciones se mezclasen con la primera mediante goteo (1 ml/min) consiguiendo así una mezcla de forma homogénea.

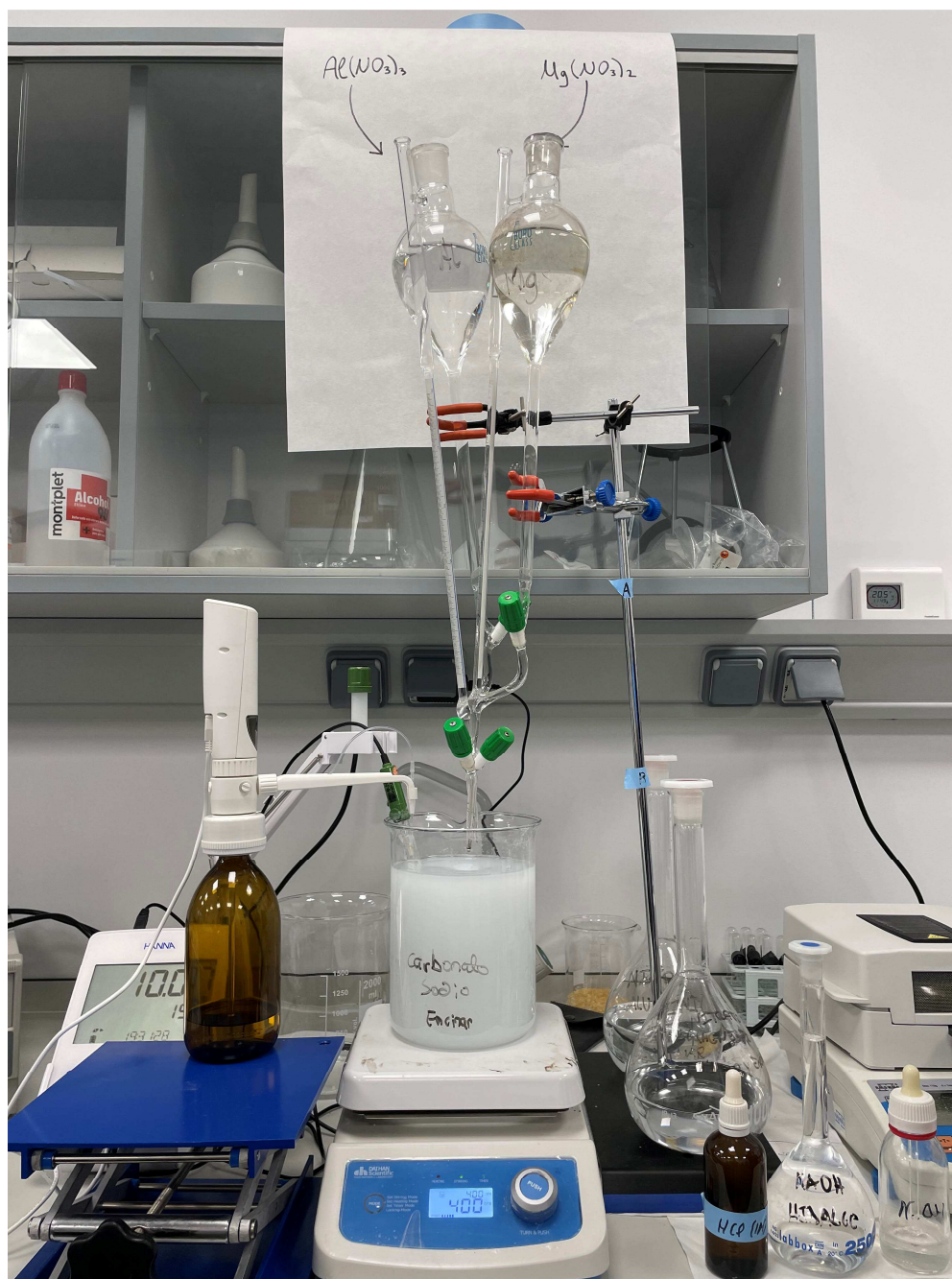


Figura 3-1 Mezclado por goteo de las disoluciones.

Tras finalizar el proceso de mezclado por goteo, se procedió a dejar reposar la disolución final obtenida durante 24 horas aproximadamente, propiciado así la precipitación en el fondo del vaso de nuestro compuesto. Tras estas 24 horas, se lleva a cabo una filtración en vacío con un matraz Kitasato conectado al grifo, un filtro y un embudo Buchner, mientras se lava con agua ultra pura hasta aumentar su pH a un valor de 7, con el fin de eliminar el exceso de iones hidroxilo de la hidrotalcita.

Gracias a la filtración, se elimina la gran mayoría del agua utilizada en el lavado. Sin embargo, buscamos un producto completamente seco, para ello se introdujo en una estufa de la marca INDELAB a una temperatura de 100 °C durante 24 horas, obteniendo así el producto final y procediendo a su trituración en un mortero hasta obtener una apariencia de polvo homogéneo (ver Figura 3-2). Tras este proceso, se obtuvo una cantidad total de hidrotalcita de 82,88 g.

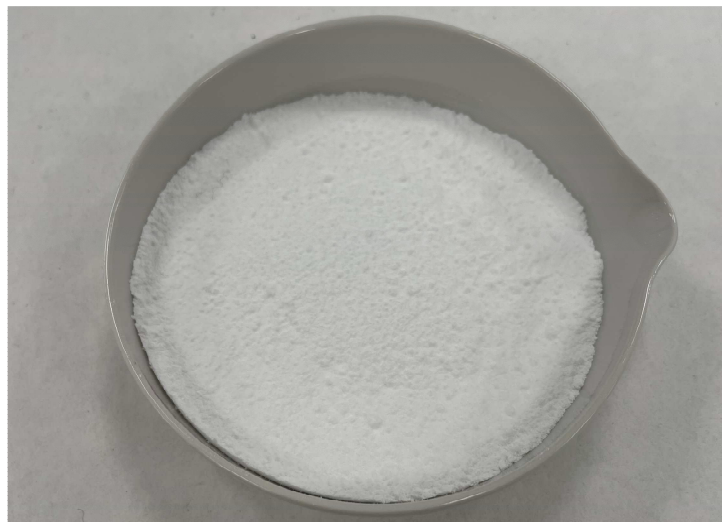


Figura 3-2 Hidrotalcita obtenida tras la síntesis.

3.1.2 Caolín

El caolín que se seleccionó como adsorbente, pertenece a la marca Bioky agricultura y al fabricante ECO tierra de diatomeas S.L (ver Figura 3-3). Con la siguiente composición según el fabricante de Al_2O_3 34-36%, SiO_2 52%, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 1\%$, $\text{TiO}_2 < 0,5\%$ y CaO .

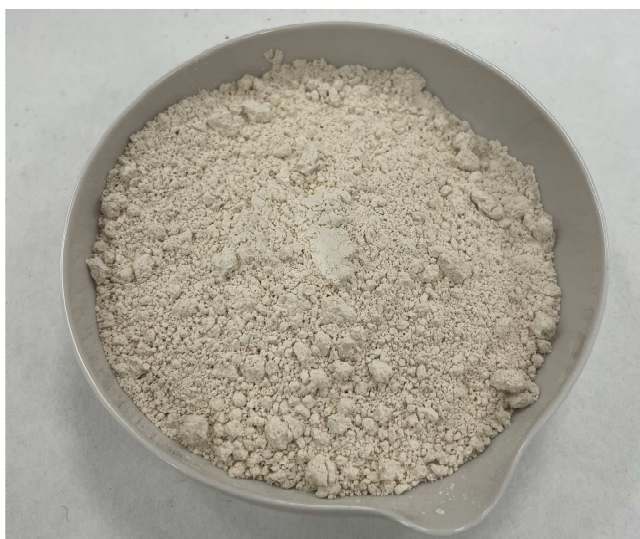


Figura 3-3 Caolín marca Bioky agricultura.

3.1.3 Metacaolín

El metacaolín se obtuvo a través de un proceso de síntesis por vía térmica a partir del caolín. Este proceso consiste en una calcinación del caolín, mediante una mufla de la empresa alemana “Nabertherm”, con el fin de romper la estructura cristalina que ésta presenta, pasando a obtener un compuesto con una estructura amorfa. Se introdujo la arcilla caolinítica en la mufla durante un tiempo total de dos horas. En primer lugar, se programa la mufla para alcanzar una temperatura de $650\text{ }^\circ\text{C}$ durante un tiempo de media hora mediante una rampa ascendente de temperatura de $21,6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ aproximadamente (ver Figura 3-4). Posteriormente, la hora y media restante se mantiene a dicha temperatura, consiguiendo así el proceso de calcinación deseado (ver Figura 3-4). Tanto la temperatura

como el tiempo de calcinación empleados se seleccionaron a partir de los datos aportados por [89], donde se realizó un análisis del proceso de síntesis a diferentes temperaturas, en un rango entre los 500 °C y los 800 °C, y tiempos, resultando óptimos los empleados en este TFG.

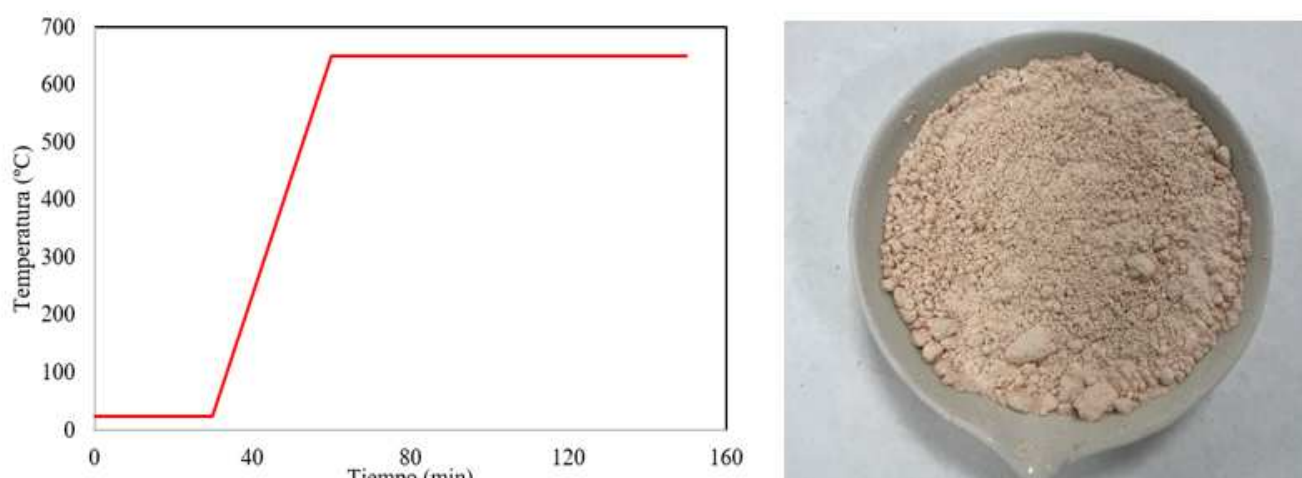


Figura 3-4 Rampa calentamiento mufla (izquierda) producto obtenido (derecha).

3.1.4 Carbón activo

El carbón activo utilizado se encuentra en forma granular fina (ver Figura 3-5) y fue proporcionado por la empresa Alfa Aesar. Cuya composición es 99.9% de carbón negro junto a acetileno, comprimido al 50%, con un contenido en cenizas <0.3%, pH entre 6.5-10 y contenido en agua <0.3%.



Figura 3-5 Carbón activo de la empresa Alfa Aesar.

3.2 Caracterización propiedades de los adsorbentes

Una vez descritos los adsorbentes utilizados y su método de obtención o de sintetización, se procedió a realizar una caracterización de su composición mediante difracción de rayos X (DRX) y Análisis termogravimétrico (TGA), morfología mediante microscopía electrónica de barrido apoyada en análisis composicional (SEM-EDS), análisis del área superficial, superficie específica y porosidad mediante

BET y análisis de la carga superficial del adsorbente (Potencial Z). Mientras que el análisis termogravimétrico se ha podido realizar en las instalaciones del CUD de la Escuela Naval Militar de Marín, tanto el análisis por difracción de rayos X, como el análisis de microscopía de barrido y el análisis BET se han realizado en el CACTI (Centro de Apoyo Científico-Tecnológico a la Investigación de la Universidad de Vigo).

En la siguiente tabla 3-1 se exponen, a modo de resumen, las características evaluadas de cada adsorbente, así como el método empleado para cada una de ellas.

Tabla 3-1 Tabla resumen caracterizaciones realizadas.

Característica estudiada	Método de análisis empleado
Composición interna	DRX, TGA
Morfología	SEM
Volumen de poros	BET
Superficie específica	BET
Tamaño del poro	BET
Densidad	Cálculos
Potencial eléctrico	Potencial Z

3.2.1 Difracción rayos X (DRX)

La difracción de rayos X está considerada como una de las técnicas de análisis más importantes para estudios en estado sólido y ciencia de los materiales, así como materiales a escala manométrica.

Las gráficas o diagramas obtenidos tras este tipo de análisis se denominan difractogramas y de ellos se puede extraer multitud de información, como la geometría de las celdas y las dimensiones que se determinan a partir de la posición de las reflexiones de los rayos que se hacen incidir sobre las muestras. También la distribución de los átomos dentro de cada celda unitaria, así como las proporciones de los compuestos cuando se analizan la intensidad de las reflexiones o picos de los difractogramas. Es posible analizar también el tamaño de los cristales de las muestras mediante el análisis de la geometría de dichas reflexiones. Por último, es posible realizar un análisis cualitativo para identificar cuáles son los componentes cristalinos de la mezcla [94].

Concretamente, en el caso de los compuestos laminares, cuyo análisis es interesante para el caso de este estudio, la DRX juega un importante papel, ya que la primera reflexión de los difractogramas corresponde a la distancia que existe entre las láminas que conforman los adsorbentes. Esta cualidad es muy interesante ya que el diagrama de difracción producido es una característica propia de cada elemento; pudiendo así identificarse cada uno de ellos en función de su difractograma. Mediante la ecuación de Bragg, las bandas de un espectro de rayos se asocian a planos particulares en la red con su difracción correspondiente.

$$n * \lambda = 2d * \text{sen}\theta \quad \text{Ec. 3-1}$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda del propio rayo, d es el espaciado entre las láminas o planos particulares de red y θ es el ángulo de difracción de Bragg (la mitad entre haz incidente y haz refractado) [95].

El equipo utilizado para la identificación de fases minerales mediante difracción de rayos X es el modelo X Philips XPERT-PRO, XCellerator con detector RTMS (ver Figura 3-6), operando en modo continuo, en un rango de 2θ de 4° a 80° . con un tamaño de paso de $0,0334^\circ$ y un tiempo de recuento de 50,165 s por paso, y radiación alfa Cu-K.



Figura 3-6 Equipo utilizado análisis DRX [96].

3.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Esta prueba consiste en analizar la variación de masa de la muestra a estudiar, para una temperatura determinada y un periodo de tiempo concreto. Especialmente, este tipo de análisis se llevan a cabo para medir y estudiar las diferentes reacciones primarias de descomposición que se dan lugar en materiales tanto en estado sólido como en estado líquido. Concretamente se habla de los casos de adsorción y desorción, así como de las reacciones de descomposición que pueden aparecer en ambientes de gases inertes o en compañía de oxígeno. Se pretende con este equipo, como será explicado más adelante en el funcionamiento del mismo, medir la variación de masa en función de la temperatura de las muestras de adsorbentes que introduzcamos en él.

Más concretamente, en los ensayos se ha utilizado el equipo *Labsys Evo 1180* (ver Figura 3-7), el cual dispone de una balanza y de un horno donde se llevan a cabo las diferentes secuencias de temperatura que se han preprogramado. Puede alcanzar un máximo de 1180°C . En la primera tarea de medición, se utiliza un programa de “Acquisition”, donde se deben programar las diferentes secuencias de temperatura, según han sido descritas, que se quieran que experimente la muestra introducida, con sus respectivas velocidades de enfriamiento y calentamiento, además de la refrigeración junto a los gases de arrastre que se seleccionen para los ensayos según corresponda. Por último, para procesar y evaluar los resultados obtenidos en los procesos y llevados a cabo en el primer programa, se usará el software “Processing”, gracias al cual será posible entender, así como obtener las conclusiones necesarias de los procesos y secuencias que se han programado para las distintas muestras de adsorbentes.

El equipo tiene varios crisoles disponibles en función de la cantidad de muestra que se desee analizar y de la propiedad a medir, en este caso concreto se utilizó el crisol de alúmina de mayor tamaño, que se encuentra en la zona anterior de la caña y es donde vamos a depositar las distintas muestras de adsorbentes que vamos a analizar. Cabe reseñar la importancia de garantizar un buen lavado de dicho

crisol con ácido clorhídrico al 7% y con agua destilada, más un ciclo de secado a 100 °C evitando así obtener resultados erróneos o no correspondientes a nuestras muestras.



Figura 3-7 Equipo utilizado para el análisis[97].

Se han realizado cuatro ensayos respectivamente para las siguientes muestras de adsorbentes: hidrotalcita, caolín, metacaolín y carbón activo.

Los ciclos de temperatura que se siguieron fueron enfocados para cada adsorbente con el fin de obtener las características sobre su composición interna en función del porcentaje de pérdida de masa según las temperaturas a las que se sometieron.

En primer lugar, se analizó la hidrotalcita, seguido del caolín, metacaolín y carbón activo. La cantidad que se depositó en el crisol de alúmina fue de 140 mg para la hidrotalcita, 164,4 mg de caolín, 174,8 mg de metacaolín y 31,5 mg de carbón activo. El proceso constó de una primera parte de la que partíamos de una temperatura ambiente de 20 °C, posteriormente se elevó mediante un flujo de calor de 10 °C/min hasta una temperatura de 1000 °C, manteniéndose un tiempo de 5 minutos. En el último tramo, se hizo descender la temperatura durante un tiempo de 10 minutos, volviendo así a la temperatura ambiente inicial. A continuación, se muestra la gráfica (ver Figura 3-8) donde se representa dicho ciclo de temperaturas.

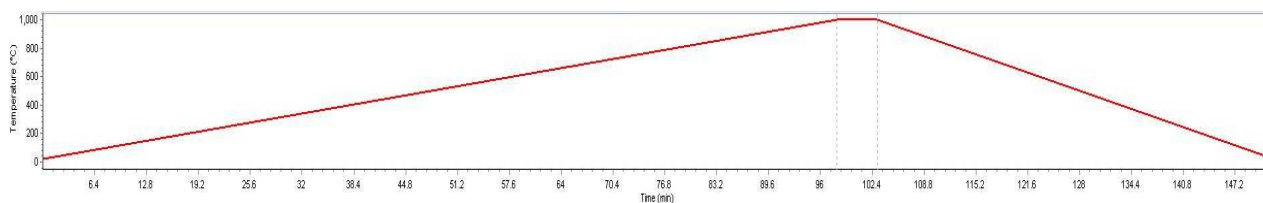


Figura 3-8 Rampa de calentamiento utilizada en análisis TGA.

A partir de los datos registrados por el equipo, se grafican los porcentajes de pérdida o de ganancia de masa frente a la temperatura, al ser estos los parámetros de interés para nuestras muestras con el fin de conocer la composición de cada uno de los adsorbentes.

A la hora de analizar las gráficas obtenidas, cabe destacar la existencia de dos tipos de variación de peso que pueden identificarse en un termograma TG:

- Ganancia de peso (Figura 3-9): asociada a ciertas reacciones como pueden ser la adsorción, la corrosión o la oxidación.

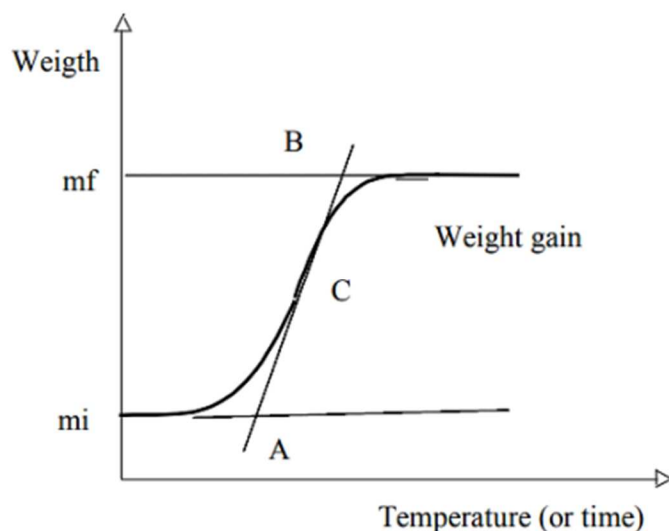


Figura 3-9 Termograma ganancia de peso[97]

- Pérdida de peso (Figura 3-10): asociada a algunas transformaciones tales como pirolisis (la más frecuente), la deshidroxilación o la deshidratación.

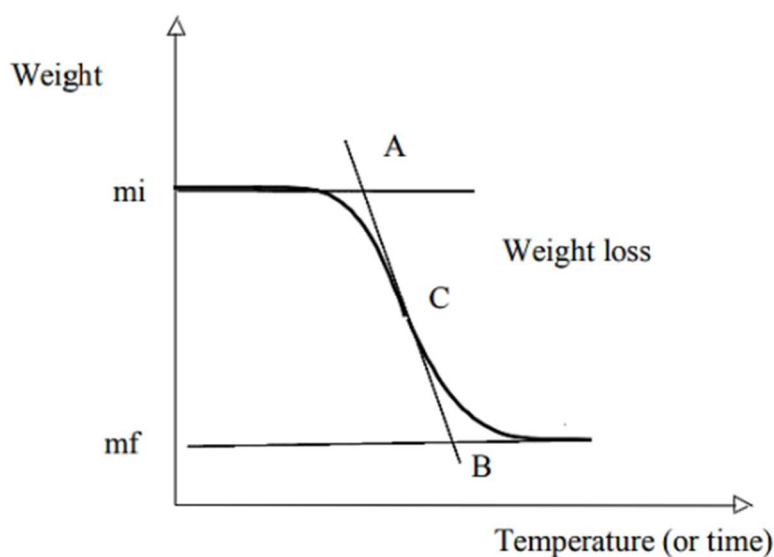


Figura 3-10 Termograma de pérdida de peso[97]

3.2.3 Análisis BET

Esta técnica es utilizada en su mayoría para analizar materiales porosos, así como para medir su superficie específica, por esta razón se ha utilizado esta técnica para la caracterización de los adsorbentes.

También se conoce como análisis de adsorción de gas BET, está basada en la teoría de adsorción de gas desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller. Este método está basado en la adsorción sobre la superficie de un sólido de una molécula de gas y en medir cuánta cantidad de gas se adsorbe en función de la presión aplicada. Según la presión va aumentando, se van adsorbiendo un mayor número de

moléculas de gas sobre la superficie de dicho sólido hasta alcanzar un punto en el que todas las superficies del sólido están cubiertas con dicho gas. Gracias al análisis de los datos que se obtienen tras este proceso, se consigue determinar la cantidad de gas que se ha adsorbido, y con ella la superficie específica del sólido en cuestión que se esté analizando [98].

Las condiciones a las que se sometieron las muestras para este análisis son las que se describen a continuación. Etapa de desgasificación: en esta primera fase se elevó la temperatura mediante una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta los 90 °C y se mantuvo esa temperatura durante 60 minutos. Después en una segunda fase de calentamiento, se usó una rampa de 5 °C/min hasta los 150 °C y se mantuvo dicha temperatura durante 4 horas. Las cantidades utilizadas fueron de 0.1g aproximadamente para la hidrotalcita, caolín y metacaolín y de 0.05g para el carbón activo.

Esta técnica de análisis fue realizada por el CACTI (Centro de Apoyo Científico-Tecnológico de Ourense perteneciente a la Investigación de la Universidad de Vigo) a donde fueron enviadas las muestras de los cuatro adsorbentes. El equipo utilizado fue el modelo ASAP 2020 de Micromeritics (Figura 3-11).

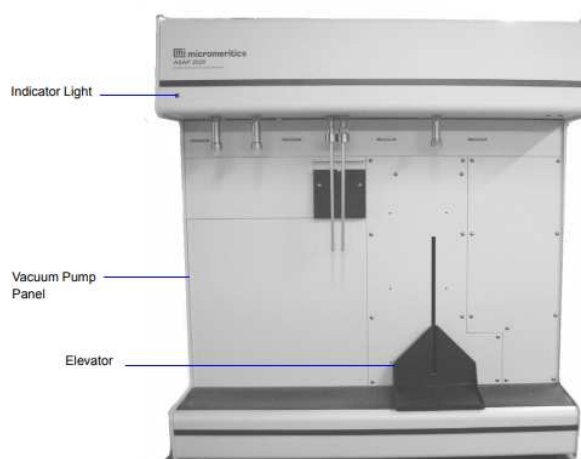


Figura 3-11 Equipo utilizado para el análisis BET [99].

Para el análisis de los adsorbentes, se llevó a cabo la secuencia que se describe a continuación. Se elevó la temperatura 10 °C/min hasta los 90 °C y se mantuvo esa temperatura durante 60 minutos. Después se realizó una segunda fase de calentamiento aumentando a 5 °C/min hasta los 150 °C y se mantuvo un tiempo de 240 minutos. Para llevar a cabo los análisis, se utilizó N₂ gas a una temperatura de -196 °C (77,35 K). Los tiempos de ensayo dependen del alcance del equilibrio de la misma. Se tomó una muestra de 0,2 g aproximadamente y como patrón para el correcto funcionamiento del equipo se empleó Sílica-Alúmina.

3.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta metodología nos proporciona información sobre la morfología de la superficie de las probetas que contienen los adsorbentes que vamos a analizar, así como una distribución del grano que forman cada uno de nuestros compuestos. Es altamente importante conocer la morfología de los adsorbentes para poder así llegar a un mejor entendimiento de su comportamiento a la hora de adsorber el CO₂ y CH₄. Se analizaron las propiedades texturales, así como la composición química mediante microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM), además de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX) utilizando un ESEM FEI inspect, el cual estaba equipado con una sonda EDS que funcionaba bajo vacío y utilizaba detectores de electrones secundarios (SE) así como de electrones dispersados (BSE). Esta técnica EDS, además, incluyó la detección de elementos químicos.

El análisis de las muestras se llevó a cabo en un microscopio modelo JEOL JSM6010LA (ver Figura 3-12) electrónico de barrido de emisión de campo, mediante diferentes haces de Kv. Este equipo se encuentra en el CACTI (Centro de Apoyo Científico-Tecnológico a la Investigación de la Universidad de Vigo).

Cabe destacar que, en función del número atómico de los compuestos, las imágenes tendrán colores más brillantes o menos (a mayor número atómico, mayor brillo), gracias a este criterio se pueden determinar las diferentes sustancias que componen nuestras muestras en función de las diferentes tonalidades o brillos [100].



Figura 3-12. Equipo empleado para análisis SEM.

3.2.5 *Análisis potencial Z*

El potencial Zeta es una propiedad que es usada para la evaluación de la estabilidad e interacción de las partículas coloidales en soluciones acuosas. Mediante esta propiedad eléctrica, se define la diferencia de potencial eléctrico existente en la intercara entre el líquido circundante y la partícula coloidal. Su valor varía en función de diferentes factores tales como el pH, la temperatura, la concentración de las partículas y la fuerza iónica [101].

Entre las características principales del potencial Zeta, se incluyen: sensibilidad a los cambios en las condiciones del medio, capacidad de predicción de la estabilidad de las partículas coloidales, capacidad de evaluación de la interacción entre las partículas y las superficies sólidas. Además, este método de análisis constituye una medida no destructiva de evaluación de la carga superficial de superficies coloidales.

Las emulsiones con un potencial Zeta elevado, tanto en valor positivo como negativo, tenderán a una estabilización eléctrica. Mientras que aquellas que tengan un bajo potencial Zeta, tenderán a la coagulación o floculación, dando lugar a una estabilidad física deficiente. Se considera un potencial Zeta de emulsión elevado cuando las fuerzas de atracción son superadas por las de repulsión, siendo así un sistema relativamente estable.

La medición de este potencial, se puede llevar a cabo a través de diferentes técnicas como la electroforesis, la espectroscopía de correlación de fotones y la microscopía de fuerza eléctrica.

Esta propiedad puede ser utilizada en investigación de la capacidad adsorbente de un material sobre otro, ya que, precisamente la capacidad del primero de retención del segundo se ve ampliamente afectada

por su característica iónica o catiónica, teniendo así mayor facilidad para atraparlo o adsorberlo si estas cargas son atractivas entre sí [102].

Para el estudio del potencial Zeta de cada uno de los cuatro adsorbentes, se utilizó el equipo Zetasizer Nano series (ver Figura 3-13) que se encuentra en las instalaciones del laboratorio perteneciente al departamento de física aplicada de la facultad de ciencias en la universidad de Vigo. Este aparato calcula el potencial Zeta mediante la determinación de la movilidad electroforética y mediante la aplicación de la ecuación de Henry.

Esta movilidad electroforética es la que se mide directamente mediante la realización de un experimento de electroforesis sobre la muestra. Un sistema común de electroforesis es una célula con electrodos en ambos extremos, a los cuales se les aplica un potencial. Las partículas se mueven hacia el electrodo de carga opuesta cuya velocidad es medida gracias a la velocimetría láser Doppler (LDV) y expresada en unidades de intensidad de campo, así como su movilidad.

Se realizó durante la medición la aproximación de Smoluchowski, por tanto, el potencial Zeta calculado a partir de la movilidad es para los sistemas que son ajustables a dicha aproximación; es decir para partículas mayores a $2 \mu\text{m}$ dispersas en electrolito que contengan más de 0,001 molar de sal [103].

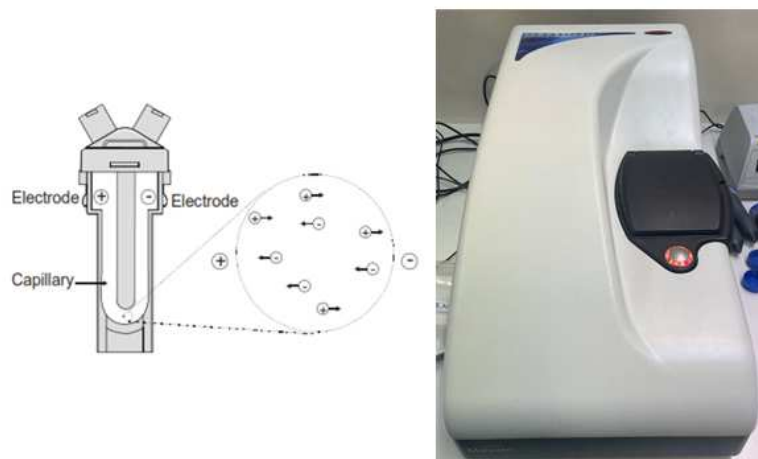


Figura 3-13. Proceso interno muestras potencial Z (izquierda) equipo utilizado (derecha).

3.2.6 Densidad aparente

Se calcularon las densidades aparentes de cada uno de los compuestos, como un método más de caracterización de los mismos con el fin de poder determinar si dicha propiedad es determinante o no a la hora de adsorber tanto CO_2 como CH_4 .

Las densidades se calcularon mediante un sencillo proceso en el que se utilizó una probeta de volumen conocido (10 ml) y se pesaron las cantidades de cada compuesto, siendo estas 7,15 mg de Hidroalcita, 6,94 mg de Caolín, 4,36 mg de Metacaolín y 4,04 mg de carbón activo. Obteniendo así de la división de dichos datos, la densidad de cada uno. Los resultados obtenidos de las densidades se muestran en las tablas de resultados del siguiente apartado.

3.3 Montaje evaluado y parámetros operacionales

En este apartado se describen junto a su representación gráfica, el montaje que se han utilizado para adsorber tanto el CO_2 como el CH_4 de una corriente de gases establecida previamente, así como el equipo utilizado para la evaluación de dicho proceso.

En primer lugar, se describe la corriente de gases utilizada, ya que dicha corriente es común a todos los montajes utilizados. El gas utilizado tenía la siguiente composición: 15% de dióxido de carbono, 15% de metano, 20% de monóxido de carbono y un 50% de hidrógeno. Este gas se encuentra comprimido y almacenado en una bala de gases situada en el edificio de investigación del CUD de la Escuela Naval Militar.

3.3.1 Montaje inicial

El montaje (ver Figura 3-14) que se creó para hacer pasar la corriente de gases mencionada anteriormente es el que se describe a continuación.

Este sistema consiste en la conexión de la bala de gases a un caudalímetro, gracias al cual se puede regular la cantidad de gas que queremos que pase a través de él, y éste se conecta directamente a la cápsula de adsorción a través de la entrada a la misma por su parte inferior y la salida de los gases de adsorción se realiza por la parte superior. La salida de la cápsula conecta con unas bolsas de almacenamiento de gases.

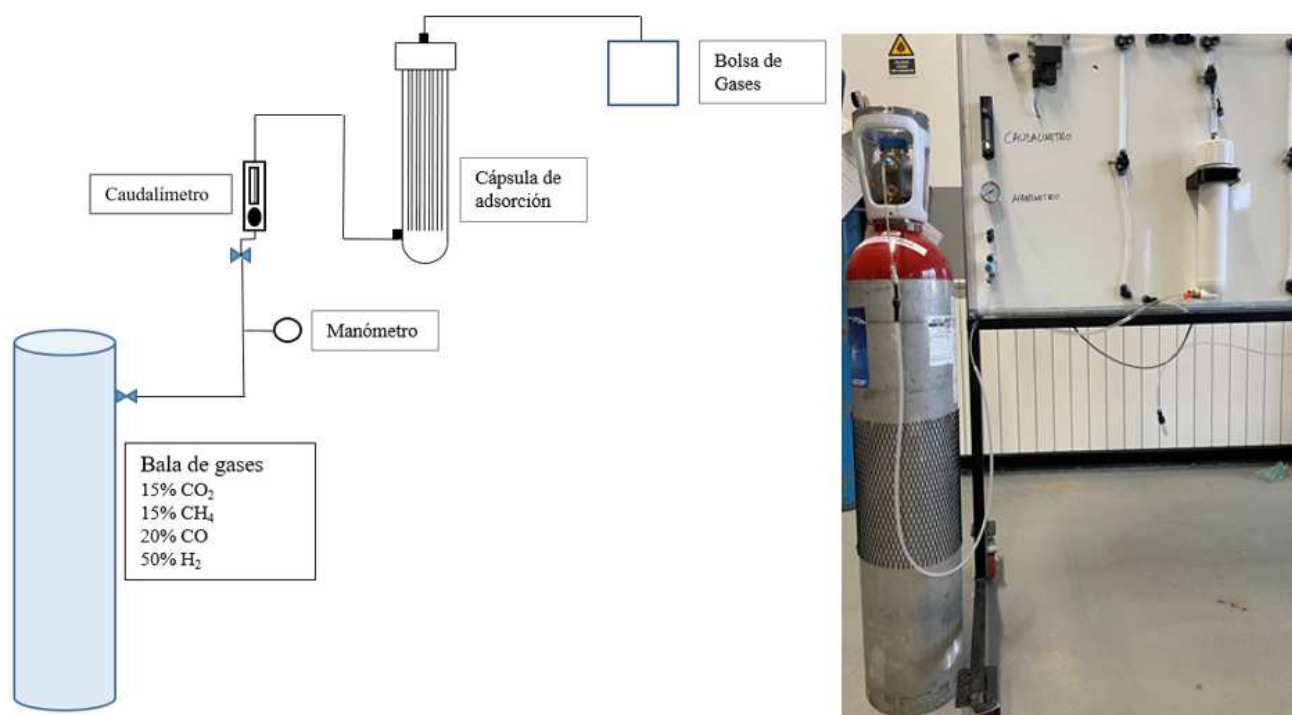


Figura 3-14 Esquema montaje (izquierda) foto montaje real (derecha). Fuente: propia.

Para este primer montaje, se rellenaron cuatro cápsulas diferentes, cada una de ellas con un adsorbente distinto. Cada cápsula utilizada estaba compuesta en su interior (ver Figura 3-15) en primer lugar por dos nanas formadas por hilos de acero inoxidable situadas en la parte inferior de las mismas hasta una altura aproximada de 10 cm, la siguiente capa la compone una fina lámina de scotch-brite de unos 0,5 cm de espesor y seguidamente se añadió algodón hasta completar una altura de 15 cm de la cápsula. El algodón estaba en contacto directo con el adsorbente, el cual se llenó hasta una altura de 3 cm ocupando así un volumen de 71,27 cm³. La composición de las capas de relleno de la parte superior de la cápsula desde la capa del adsorbente es igual a la de la parte inferior de la misma.

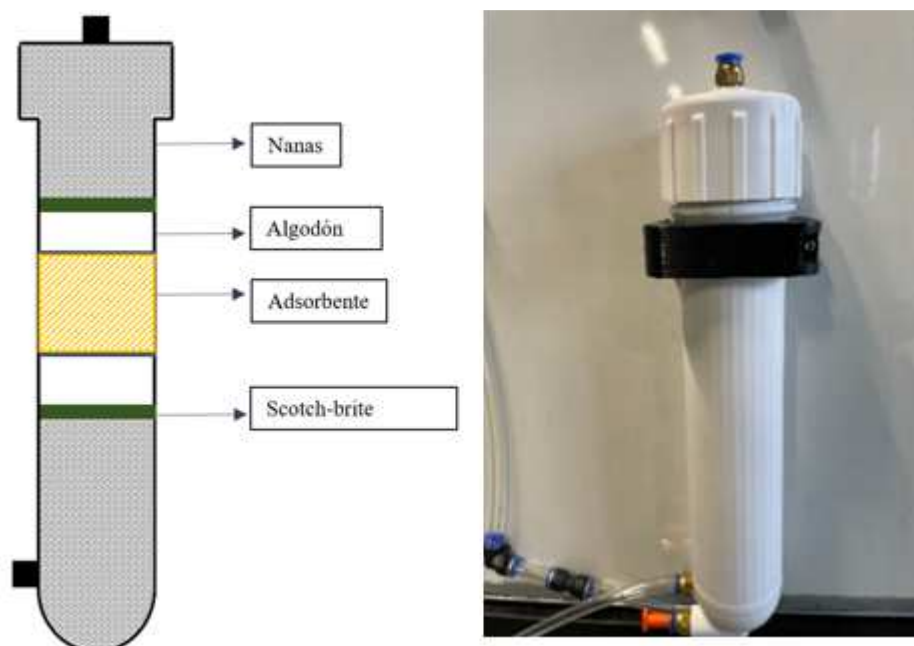


Figura 3-15 Esquema distribución capas internas cápsulas (izquierda) foto real cápsulas (derecha). Fuente: propia.

Las cantidades que se pesaron de cada adsorbente y que fueron introducidas en sus respectivas cápsulas, fueron: 17,95 g de hidrotalcita, 33,78 g de caolín, 45,57 g de metacaolín y 73,05 g de carbón activo.

Una vez completado el relleno de cada cápsula, se procedió a hacer pasar la corriente de gases a través de cada una de ellas de manera individual, cambiando la cápsula que contenía cada adsorbente en cada ensayo.

Cabe destacar que para las cuatro cápsulas se siguió la misma secuencia, en la que primeramente se dejaba circular el gas a través del circuito con un caudal de 50 L/min durante un tiempo de 5 minutos. Después, se aumentaba el caudal hasta los 100 L/min durante otros 5 minutos, dejando que el gas saliese directamente al exterior sin ser conducido a ninguna bolsa de almacenamiento de gases, con el fin de que éste inundase completamente la cápsula y comenzase a ser adsorbido por el componente, con la finalidad de obtener resultados más fiables y estables. Pasado este tiempo se procedía a conectar la bolsa de almacenamiento de gases de adsorción a la salida de la cápsula. Los tiempos de llenado varían para cada adsorbente debido a sus diferentes propiedades, obteniéndose así un tiempo de llenado de 3 minutos 30 segundos para el gas proveniente de la cápsula que contenía hidrotalcita, 5 minutos para el gas adsorbido por el caolín, 25 minutos para el metacaolín y finalmente 3 minutos para el carbón activo.

Por último, dichas bolsas de almacenamiento de gases, fueron analizadas en el CIMBIO. El equipo utilizado para el análisis fue el cromatógrafo Agilent 7820-A equipado con FID y TCD. El método que se utilizó fue el siguiente: temperatura del horno 50 °C durante 5 minutos, seguido de una rampa de calentamiento de 20 °C/min hasta los 160 °C y se mantuvo dicha temperatura durante 10 minutos. Se utilizaron columnas de HP-MOLSIEVE y HP-PLOT/Q (ver Figura 3-16). El gas portador utilizado fue el argón.

Cabe añadir, la imposibilidad de obtención de gran cantidad de datos con el fin de obtener las curvas de adsorción de los compuestos, ante la imposibilidad de analizar los gases de salida de cada una de las cápsulas “in situ” y tener que enviar las muestras para su análisis al CIMBIO obteniendo así un único resultado.



Figura 3-16 Equipo utilizado medición gases de adsorción[104].

4 RESULTADOS / VALIDACIÓN / PRUEBA

4.1 Caracterización de adsorbentes

En este apartado se muestran los resultados obtenidos de cada una de las caracterizaciones que se han llevado a cabo para los cuatro adsorbentes. Se muestran a continuación las tablas donde se esquematizan y resumen los resultados obtenidos para cada compuesto, junto al tipo de caracterización gracias a la cual se obtiene dicha información.

Los análisis efectuados de difracción de rayos X (Figura 4-1) confirman que en la muestra de hidrotalcita la fase cristalina se corresponde en un 100% con la hidrotalcita sintetizada ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$) apareciendo sus picos principales en las posiciones $2\theta = 11,2017^\circ$, $22,5461^\circ$, $34,4996^\circ$, $38,766^\circ$, $45,8338^\circ$, $60,17^\circ$ y $61,405^\circ$ característicos todos ellos de este compuesto. Este resultado confirma que, durante la fase de síntesis de este compuesto a partir de nitratos de magnesio y aluminio, así como carbonato de sodio, se produce la sustitución de los nitratos y el sodio, precipitando hidrotalcita pura.

Con respecto al caolín (línea de color verde) se aprecia la presencia de varias fases cristalinas en su composición tales como la caolinita (identificada a partir de la presencia de su pico principal en la posición $2\theta = 12,3611^\circ$), la moscovita (identificada a través de sus dos picos principales en las posiciones $2\theta = 8,87^\circ$ y $25,52^\circ$), el cuarzo (picos a $2\theta = 26,6316^\circ$) y la haloisita hidratada ($2\theta = 24,8896^\circ$). La composición modal de este adsorbente es de 61% cuarzo, 41% moscovita, 26% caolinita y 31% haloisita.

El metacaolín sintetizado a partir del caolín mencionado en el párrafo anterior presenta una composición mineralógica similar, apreciándose la presencia de cuarzo (en un 76%), moscovita (en un 26%) y caolinita (en un 5%). Es de destacar la ausencia del compuesto de haloisita hidratada debido al proceso de calcinación al que se sometió al caolín para formar metacaolín.

Finalmente el difractograma del carbón activo confirma que este compuesto está formado en un 90% de cliftonita (compuesto identificado por la presencia de sus dos picos principales en las posiciones $2\theta = 25,3626^\circ$ y $43,043^\circ$). La cliftonita en definitiva es una forma natural del grafito, principal componente del carbón, que se presenta como pequeñas inclusiones octaédricas formadas por hierro. El resultado de este análisis es el de mayor simpleza de los cuatro adsorbentes ya que se trata de un compuesto de elevada pureza.

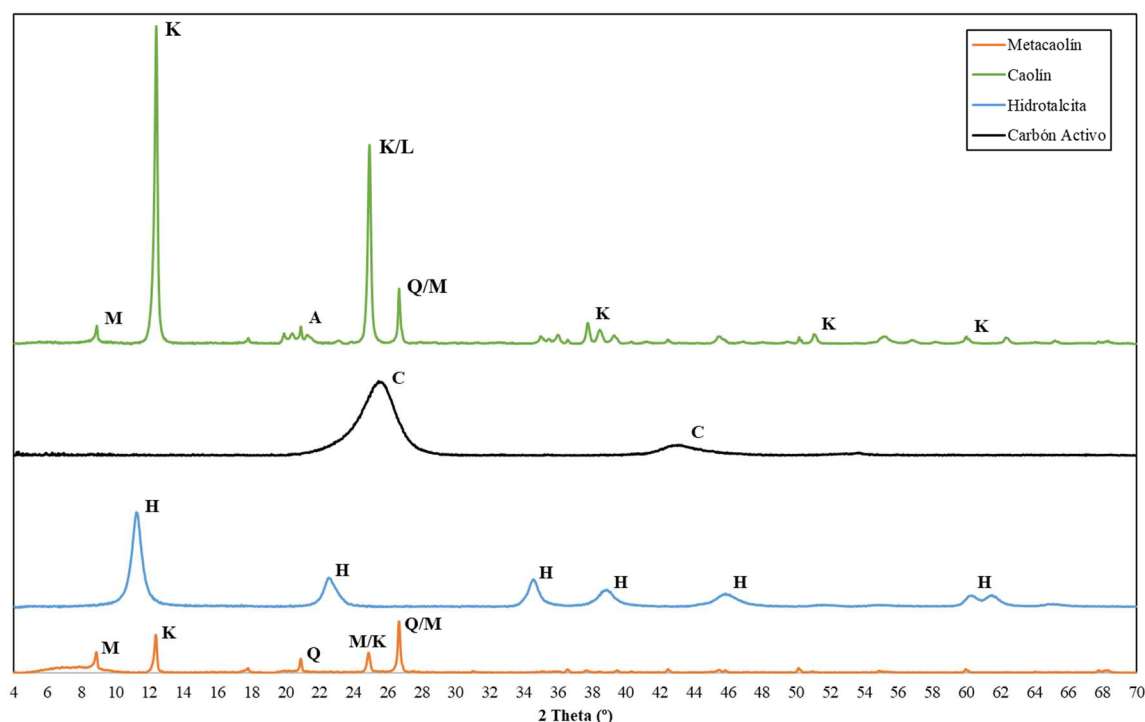


Figura 4-1 Resultados análisis DRX de los adsorbentes. Las siglas usadas corresponden con K: Caolinita, A: Haloisita, Q: Cuarzo, M: Moscovita, C: Carbono, H: Hidrotalcita.

Los análisis termogravimétricos realizados para cada adsorbente (Figura 4-2) muestran que:

La Hidrotalcita (línea azul) presenta tres caídas principales correspondientes a tres pérdidas de peso a medida que se aumenta la temperatura de la misma. La primera pérdida de peso equivale a un 16% y ocurre en el rango de temperaturas de 25 °C-250 °C, entre las cuales la hidrotalcita pierde su contenido de agua, perdiendo en primer lugar el agua superficial y seguidamente el agua intercalada entre las láminas que la forman [76]. La siguiente pérdida importante de peso equivale a un 26% y ocurre entre las temperaturas de 300 °C y 400 °C. Esta disminución de su peso se corresponde con la descomposición de los grupos orgánicos. Por último, se observa una pérdida de peso del 1,2% entre las temperaturas de 480 °C-560 °C. Esta última disminución de peso se asocia con la descomposición exotérmica de la propia hidrotalcita mediante su deshidroxilación así como la pérdida del ión carbonato [105].

En el Caolín (línea verde) se observa una pequeña caída correspondiente con una pérdida de peso de tan sólo el 0,5% entre las temperaturas de 25 °C y 120 °C. Este porcentaje de disminución de peso se corresponde con la pérdida del agua absorbida en las superficies externas de las partículas de la caolinita [106]. Por otra parte, la mayor pérdida de peso equivale a un 13% entre las temperaturas de 420 °C y 650 °C. Se corresponde con la deshidroxilación de la caolinita. Se ha estudiado que cuando la deshidroxilación se encuentra en ese rango de temperaturas, se corresponde con una caolinita cuya cristalización es parcial [107]. A partir de esta temperatura (similar a la empleada en el proceso de síntesis del metacaolín), no se aprecian pérdidas de peso ocasionadas por la descomposición de algún compuesto. Este hecho concuerda con lo observado en el metacaolín (línea naranja) donde apenas se aprecian pérdidas de peso, siendo la única registrada la que tiene lugar entre 650 °C y 990 °C (del orden del 1,5%), y que podría estar relacionada con la deshidroxilación de parte de la caolinita, la cual contiene nuestro compuesto, que todavía no hubiese sufrido ese proceso [108].

Finalmente, el análisis efectuado en el carbón activo (línea negra) muestra una brusca caída del peso que comienza a una temperatura cercana a los 500 °C hasta los 620 °C con una pérdida de peso del 25% respecto al inicial. Esta pérdida corresponde principalmente con la descomposición de la celulosa y hemicelulosa [109]. Tras los 650 °C el peso del carbón activo se mantiene constante, indicando la

presencia de las cenizas y lignina tras el proceso de carbonización que sufre durante este tipo de análisis [109].

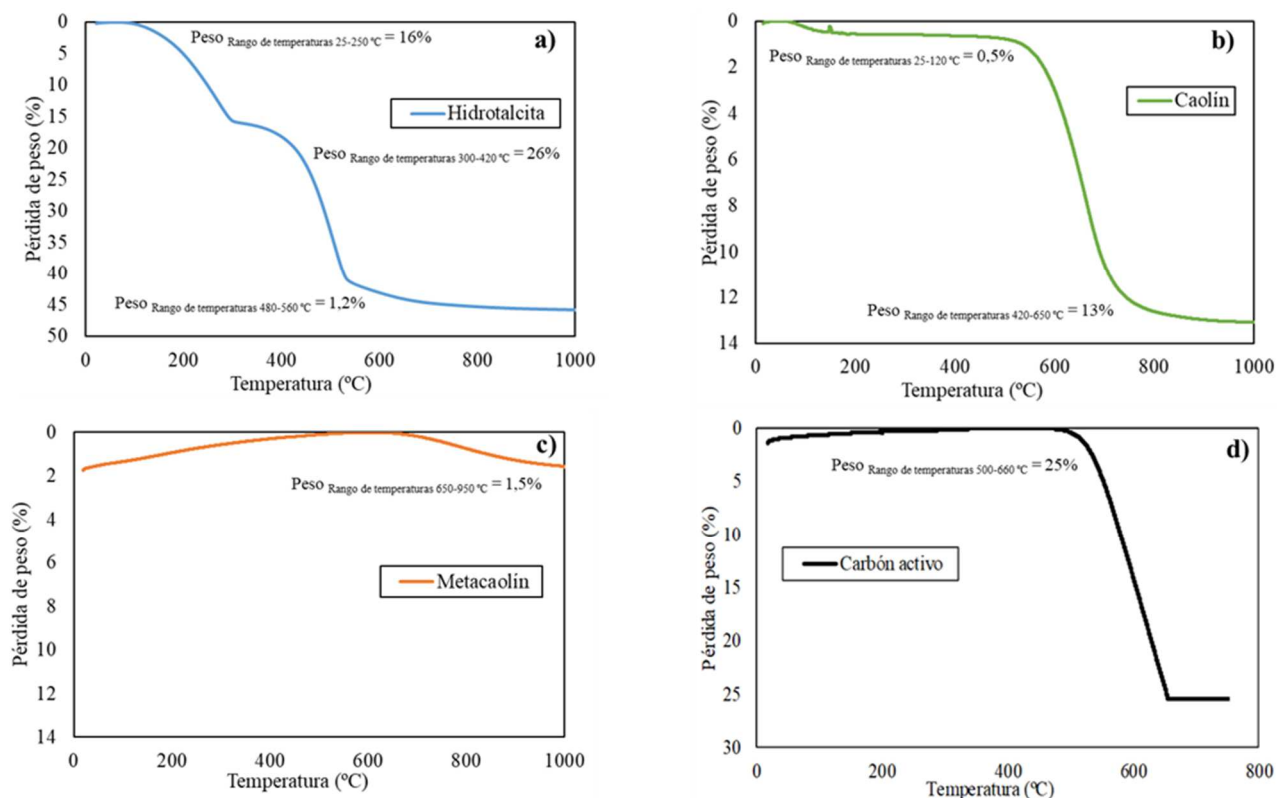


Figura 4-2 Resultados análisis TGA. Gráfica a) corresponde con Hidrotalcita, b) corresponde con Caolín, c) corresponde con Metacaolín, d) corresponde con Carbón activo.

A partir de las isothermas de adsorción/desorción mostradas en la Figura 4-3 y su comparativa con las isothermas establecidas por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), es posible clasificar los adsorbentes en función del tamaño de poro que predomina en el material.

De esta manera se aprecia que la hidrotalcita presenta una isoterma de tipo V típica de un material mesoporoso. Los materiales mesoporosos se caracterizan por tener una elevada superficie específica y una estrecha distribución de tamaño de poro, que resulta en un sistema ordenado de mesoporos de simetría definida. La existencia del lazo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar. La forma del ciclo de histéresis es de tipo H3, característico de aglomerados de poros de placa paralela, como son las arcillas pilareadas.

El resto de adsorbentes presentan isothermas similares, con una forma próxima a las de Tipo IV con una ligera histéresis. Nuevamente, se trata de sólidos con un predominio de la superficie no microporosa (mesoporos, macroporos y superficie externa), donde la adsorción se produce en forma de multicapa. Comparativamente en el caso del carbón activo, se da un mayor desarrollo de la microporosidad del adsorbente y por lo tanto una mayor capacidad de adsorción en el rango de bajas presiones, $p/p_0 < 0.1$. En este intervalo de presiones relativas, el proceso de adsorción se produce mediante el mecanismo de llenado de microporos. En los tres casos, la forma de histéresis que se genera entre la curva de desorción y la de adsorción se debe a que las ramas se mantienen paralelas en todo el rango de presiones parciales, lo que corresponde con una histéresis tipo H4 propia de poros en forma de rendija. Este tipo de poro es típico de los carbones activos y de las arcillas.

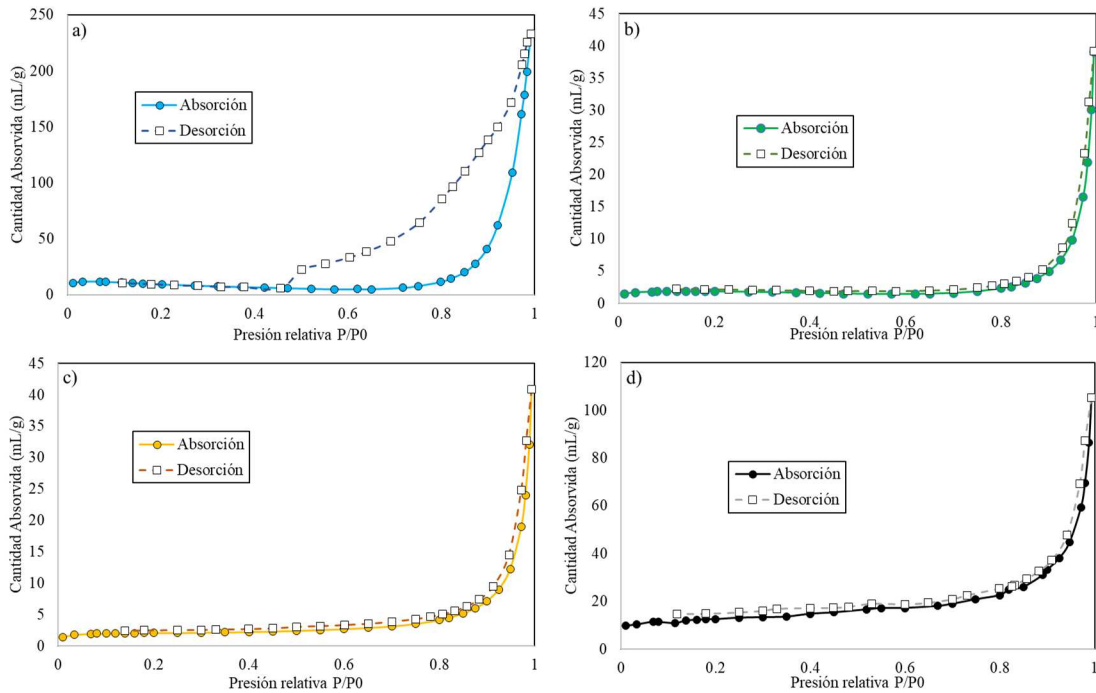


Figura 4-3 Isothermas de adsorción/desorción de N₂ a 77,35 K para los adsorbentes: hidrotalcita (a), caolín (b), metacaolín (c) y carbón activo (d).

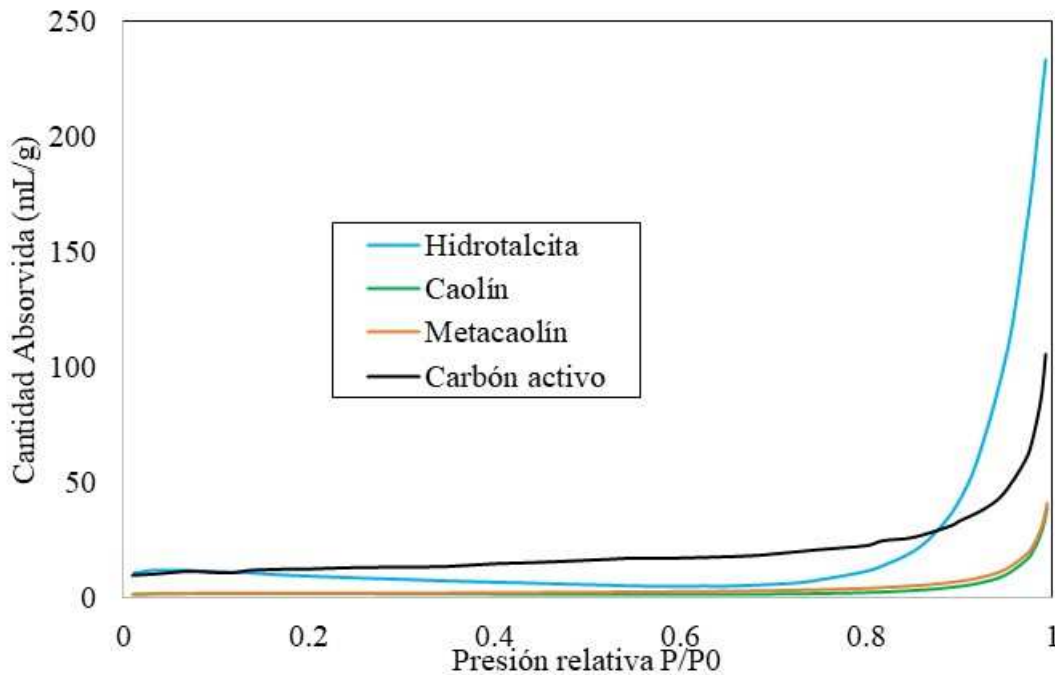


Figura 4-4 Figura comparativa de las curvas de adsorción.

Comparativamente se aprecia que a bajas presiones el carbón activo es el compuesto que absorbe más, seguido de la hidrotalcita, debido a la presencia de microporos. Sin embargo, a altas presiones la adsorción es mayor en la hidrotalcita (ver Figura 4-4) al tener un mayor contenido de mesoporos y posiblemente de macroporos que tendrían que determinarse por otras técnicas como la porosimetría por inyección de mercurio.

El volumen poroso registrado (ver Tabla 4-1), concuerda con lo observado en las figuras anteriores donde se aprecia que el material con mayor porosidad es la hidrotalcita, seguida del carbón activo y finalmente del caolín y metacaolín cuyo volumen es similar. El carbón activo, tal y como se ve en la

figura, es el compuesto con una mayor presencia de microporos, por lo que es el compuesto con una mayor superficie específica. Entre las arcillas, se aprecia que la calcinación del caolín conlleva un incremento de la microporosidad lo que ocasiona un aumento de la superficie específica y una reducción en el diámetro medio de poro de la muestra debido a la salida del agua.

Tabla 4-1 Resultados obtenidos tras caracterización y método empleado.

Propiedad	Hidrotalcita	Caolín	Metacaolín	Carbón activo
Superficie específica BET (m ² /g)	29,32	6,23	7,12	43,48
Volumen de poros (cm ³ /g)	0,249	0,026	0,029	0,092
Diámetro del poro (nm)	1018,7	4283,9	3582,5	2251,2
Densidad (g/ml)	0,25	0,47	0,63	1,02
Potencial Z (mV)	30,17	-14,00	-1,91	37,03

Con respecto a las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido cabe destacar, que para los cuatro adsorbentes se muestran dos imágenes, la primera de ellas, con una magnificación de 2500x y la segunda, un aumento de una zona concreta hasta una magnificación de 10000x. Además de un análisis de los componentes que aparecen y una tabla de datos con la proporción de cada uno.

La morfología de la hidrotalcita se forma como un aglomerado de partículas (figura 4-5). Se observa además a mayor magnificación, cómo las partículas presentan una elevada porosidad. El análisis composicional EDS muestra como la hidrotalcita presenta principalmente aluminio y magnesio, con una relación en peso entre ellos de Mg:Al 1:3, coincidiendo así con el análisis DRX donde únicamente se detecta una fase cristalina compuesta por estos elementos en una relación similar.

La morfología del caolín y del metacaolín (Figura 4-6, Figura 4-7) es similar, siendo una morfología vermicular y en forma de libro propia de este compuesto. Se observa también como algunas grandes placas se apilan formando aglomerados. Estas láminas cuyos bordes forman ciertos ángulos, presentan también dislocaciones distribuidas de forma aleatoria en las capas apiladas. Se puede concluir también de esta muestra que no tiene una cristalización perfecta ya que presenta partículas peor construidas, más finas y pequeñas que las de un material bien cristalizado. En lo relativo a su composición, se observa que los compuestos que aparecen en mayor proporción son el aluminio y el silicio, ambos propios de los minerales arcillosos. En menor proporción aparece potasio y hierro pertenecientes al mineral de moscovita, cuya presencia se determinó también en el análisis DRX.

La última imagen del análisis SEM, pertenece al carbón activo (Figura 4-8). Se puede observar la existencia de poros y cavidades en la cara externa del mismo, gracias a las irregularidades superficiales que presenta este compuesto, mostrando una textura rugosa y áspera. Esto demuestra, que el carbón activo utilizado como adsorbente, muestra una combinación de granos gruesos y finos sin un patrón específico. Podría hablarse de una forma cercana a la esférica de las partículas, aunque si bien es cierto que con la estructura superficial irregular podrían asemejarse más a una forma de nebulosa. La estructura del carbono presenta sustancias volátiles [110] cuyo movimiento o pérdida, da lugar a la formación de cavidades o poros en su superficie. En el gráfico donde se muestra la composición de este carbón activo, se observa que es un compuesto altamente puro formado prácticamente en su totalidad por carbono, como se muestra también en el análisis DRX.

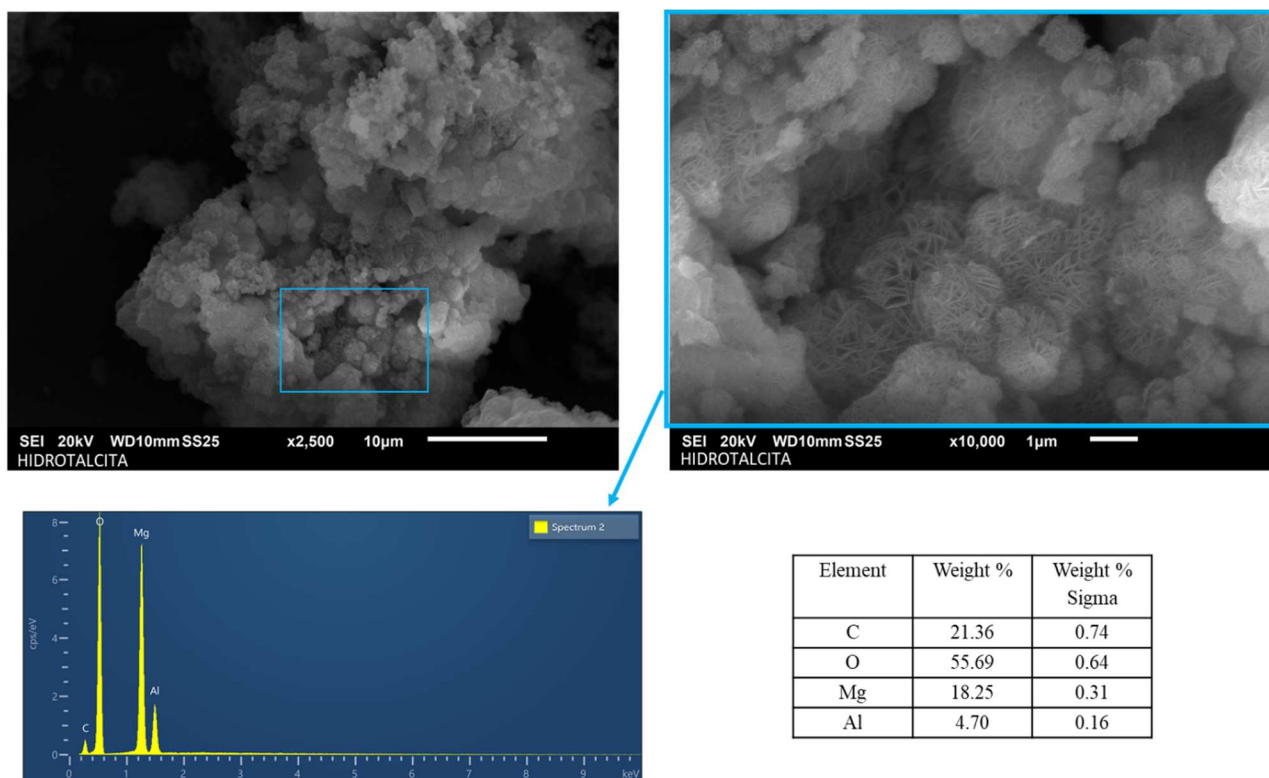


Figura 4-5 Imágenes SEM (arriba), análisis DRX (abajo izquierda) y tabla composición (abajo derecha) de Hidrotalcita.

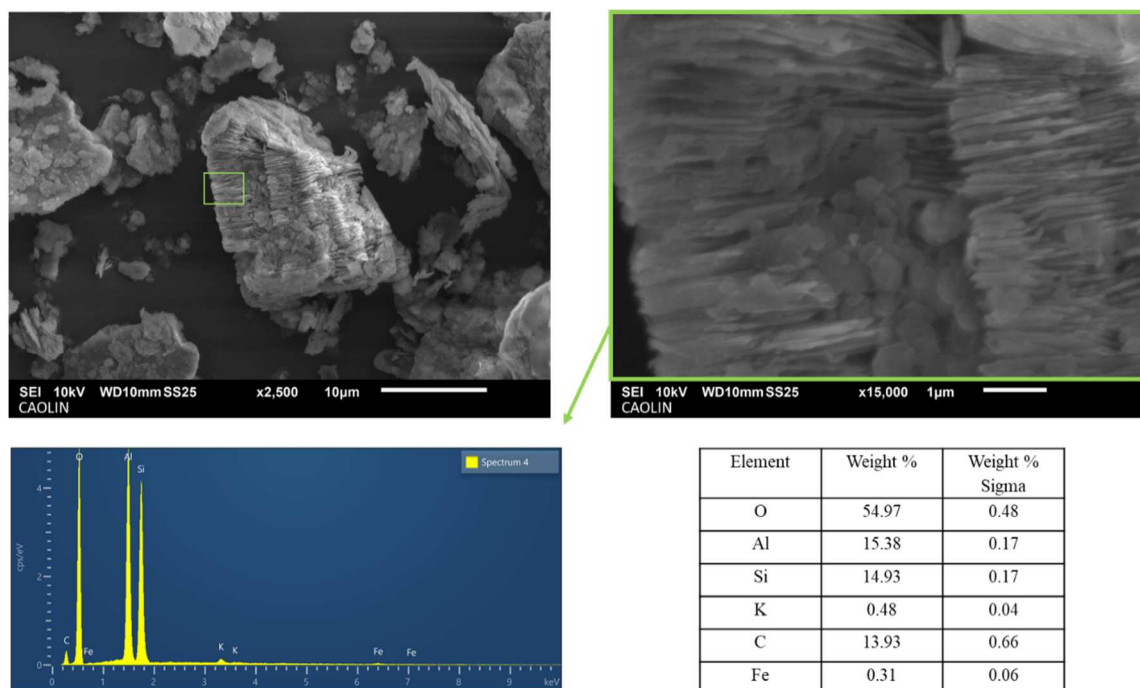


Figura 4-6 Imágenes SEM (arriba), análisis DRX (abajo izquierda) y tabla composición (abajo derecha) del Caolín.

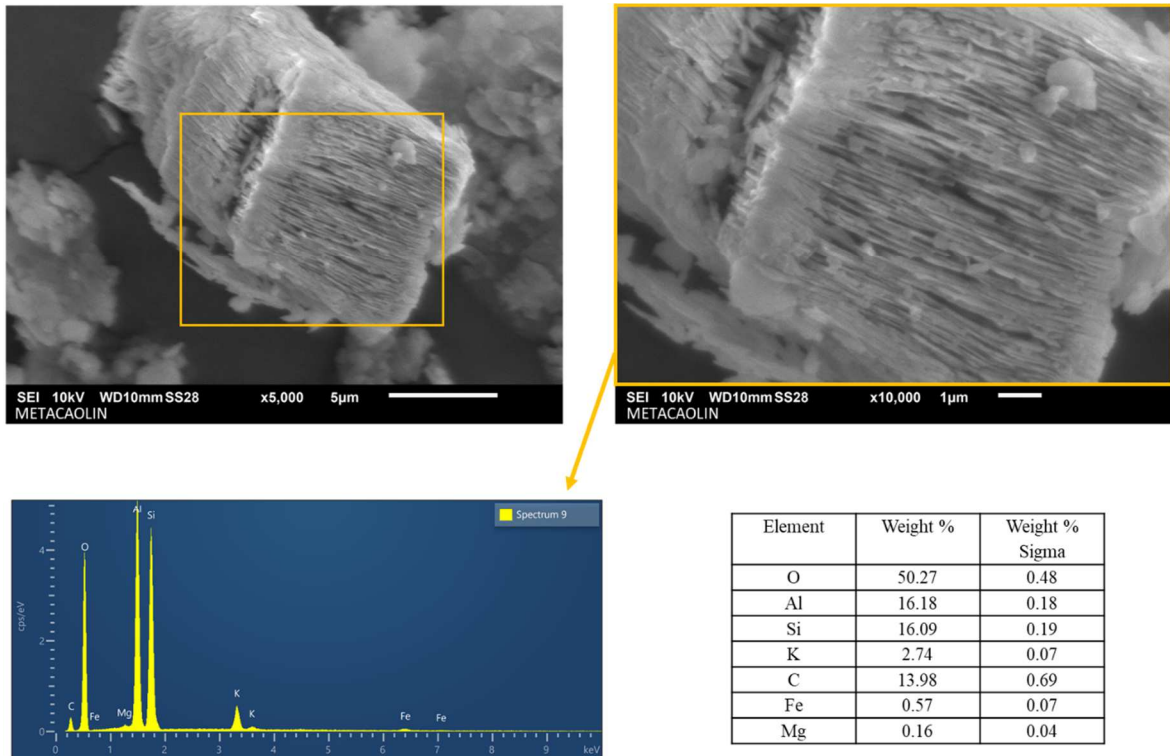


Figura 4-7 Imágenes SEM (arriba), análisis DRX (abajo izquierda) y tabla composición (abajo derecha) de Metacolin.

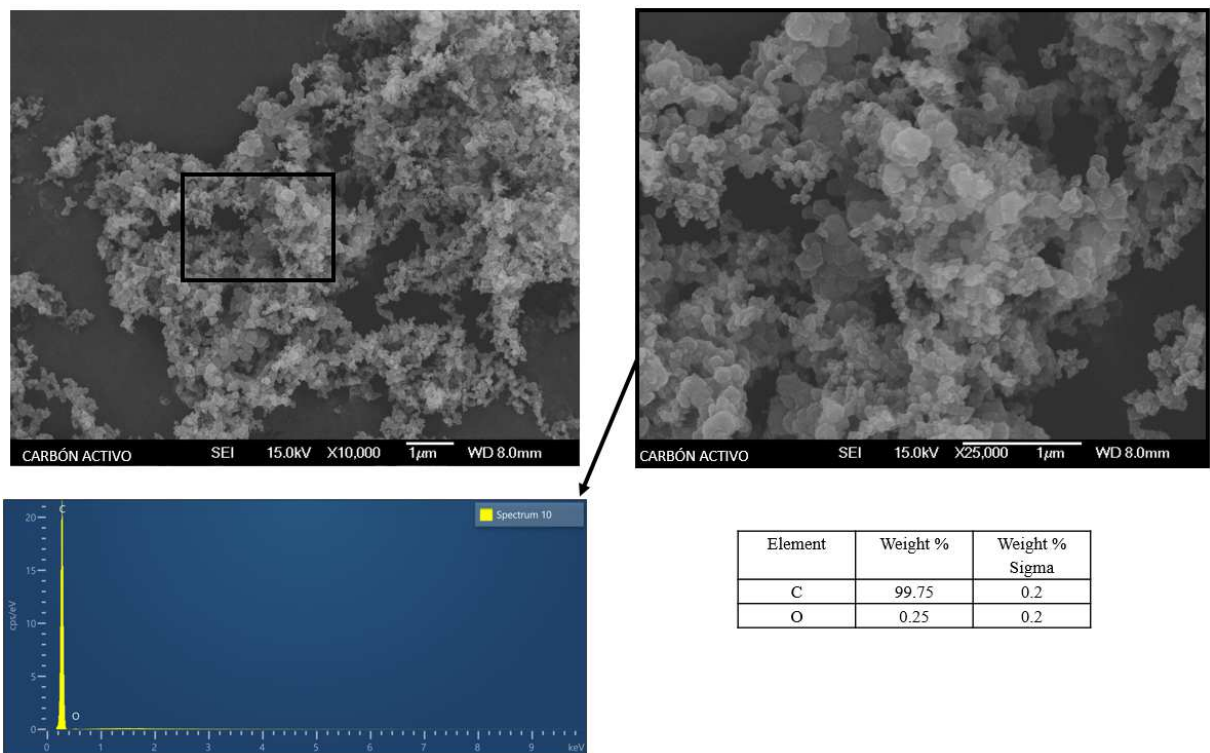


Figura 4-8 Imágenes SEM (arriba), análisis DRX (abajo izquierda) y tabla composición (abajo derecha) de Carbón activo.

El análisis del potencial Z de cada uno de los compuestos se realizó tres veces mostrando una buena replicabilidad. Los resultados obtenidos (ver Figura 4-9), muestran que dos de los adsorbentes son catiónicos: hidrotalcita y carbón activo (ambos con un valor alto de carga), uno aniónico: caolín, y otro con muy baja carga por lo que se puede considerar casi apolar: metacaolín. La razón de esta pérdida aniónica respecto al caolín, puede estar influenciada por la ya comentada pérdida de los compuestos hidratados en el metacaolín debido a la calcinación a la que se le sometió.

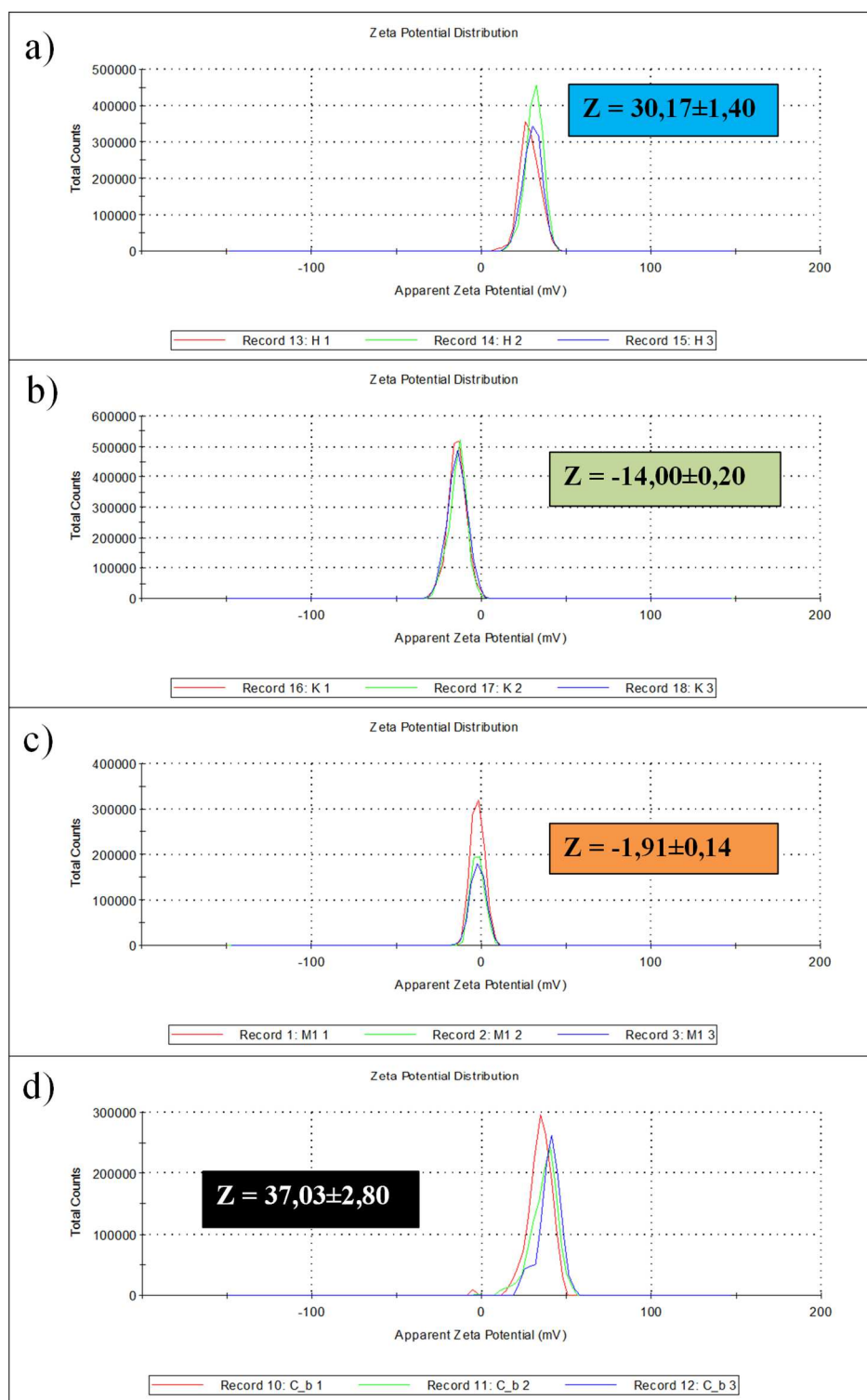


Figura 4-9 Gráficas resultados potencial Z con su valor pico. a) corresponde con Hidrotalcita, b) corresponde con Colín, c) corresponde con Metacaolín y d) corresponde con Carbón activo.

4.2 Resultados obtenidos del montaje de adsorción

Los resultados de cromatografía de gases (Tabla 4-2), muestran que todos los adsorbentes permiten reducir el contenido de CO₂ y CH₄. En lo que respecta al CO₂ los porcentajes han sido elevados, cercanos al 100% en todos los casos, mientras que en lo referente al CH₄ no todos los compuestos muestran la misma eficacia. La menor absorción del CH₄ por parte de los adsorbentes se debe al carácter apolar de la muestra tal y como muestran estudios previos [17].

Comparativamente entre adsorbentes, los que han mostrado una mayor eficacia en la purificación del hidrogeno debido a la adsorción de los otros gases han sido la hidrotalcita seguida del carbón activo. Este hecho guarda relación con las gráficas de adsorción/desorción obtenidas por BET, donde se apreció como la hidrotalcita, compuesto con mayor volumen de poros (principalmente mesoporos), es capaz de adsorber un mayor contenido de gases, seguido del carbón activo, donde la no liberación del aire seguramente por parte de los microporos reduce el contenido final de hidrógeno.

En lo que respecta al caolín y principalmente al metacaolín se aprecia que existe un elevado volumen de gases de otros compuestos, seguramente de aire que durante el proceso de adsorción de los gases de la bombona no llegó a desplazarse por completo. Esto concuerda con lo observado durante el experimento donde se tomaron los siguientes tiempos de llenado: 3 minutos 30 segundos para la hidrotalcita, 5 minutos para el caolín, 25 minutos para el metacaolín y 3 minutos para el carbón activo. Se aprecia como el llenado de la bolsa con metacaolín fue mucho más lento en comparación con la hidrotalcita y el carbón activo que fueron los más rápidos en llenarse.

Tabla 4-2 Resultados tras análisis gases salida montaje adsorción.

Mezcla gases	Fracción molar (%)				
	Inicial	Hidrotalcita	Caolín	Metacaolín	Carbón Activo
CH ₄	15	13.75	13.64	4.35	12.78
CO ₂	15	0.08	0.12	0.02	0.10
CO	20	14.47	14.27	0.67	13.50
H ₂	50	71.70	66.14	34.85	66.22
Otros	-	-	5.83	60.11	7.40
Mezcla gases	Eficacia Purificación (%)				
		Hidrotalcita	Caolín	Metacaolín	Carbón Activo
CH ₄	-	-8.31	-9.06	-71.01	-14.78
CO ₂	-	-99.48	-99.19	-99.84	-99.35
CO	-	-27.67	-28.65	-96.66	-32.49
H ₂	-	43.41	32.27	30.30	32.44

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

5.1 Conclusiones

Gracias a las pruebas de caracterización que se han realizado a los cuatro adsorbentes estudiados, se han podido obtener diferentes resultados sobre las características que presentan cada uno de ellos. En este apartado, se pondrá de manifiesto gracias a la comparación de dichas características, cuál es el que presenta un mejor comportamiento como adsorbente de CO_2 y CH_4 y cuáles son las cualidades que han llevado a dicha conclusión.

La principal conclusión de este TFG, parte de los resultados obtenidos tras el análisis de los gases de salida del montaje de adsorción. Se puede concluir entonces que, a pesar de que los cuatro adsorbentes se muestran eficaces en la reducción del contenido de CO_2 y de CH_4 , el adsorbente que reduce en mayor medida estos compuestos, purificando de esta manera el H_2 presente, es la hidrotalcita.

Esta conclusión está respaldada por el análisis comparativo de las propiedades de los diferentes adsorbentes. De esta forma, se puede concluir:

- Tras el análisis BET, se obtiene que el carbón activo y la hidrotalcita, presentan las mayores capacidades de adsorción. Esta capacidad de adsorción de la hidrotalcita se debe en gran medida a la presencia de mesoporos, que hace que este compuesto sea el más poroso de los cuatro. Por tanto, podemos concluir que cuanto mayor volumen de poros presente un adsorbente, especialmente en el rango de mesoporos, mayor eficacia de adsorción de CO_2 y CH_4 presentará. Esta afirmación se respalda a su vez con el bajo volumen de porosidad que presenta el caolín, al ser este uno de los compuestos que menor eficacia de adsorción presenta.
- La prácticamente nula presencia de microporos en el caolín y metacaolín, confirman que los mesoporos influyen en la adsorción del CO_2 .
- Con el potencial Z, podemos determinar que la hidrotalcita y el carbón activo son compuestos catiónicos en cuanto a potencial eléctrico, esto añadido a que destacan como los mejores adsorbentes de los estudiados, nos puede llevar a pensar que es propicio para la adsorción de CO_2 y CH_4 que el adsorbente sea de esta naturaleza eléctrica.

Con estas conclusiones, se culmina el siguiente objetivo marcado que fue el de conseguir destacar las cualidades que debe tener un adsorbente con el fin de considerarse óptimo para la tarea de retención de CO_2 y CH_4 .

5.2 Líneas futuras

Durante el planteamiento y desarrollo de este TFG, han ido surgiendo diferentes maneras de perfeccionamiento del mismo. Estas nuevas formas no pudieron ser abordadas en este trabajo por razones diversas y se exponen en las siguientes líneas a modo de seguimiento del eje de este trabajo las siguientes ideas para futuros proyectos.

- Estudio a fondo de la capacidad de adsorción de los diferentes compuestos con la posibilidad de obtención de múltiples resultados y de obtención de las curvas de adsorción y desorción gracias al empleo del cromatógrafo Agilent 7820-A, el cual estará presente en el laboratorio de mecánica de las instalaciones del edificio de investigación del CUD de la Escuela Naval Militar en un futuro cercano.
- Realización de varios ensayos de adsorción de manera continuada con el fin de conocer el punto de saturación de cada adsorbente y con él, de la posibilidad de estimación de

vida útil de los mismos. Así como un estudio de la capacidad de regeneración de los estos tras la realización de ensayos de desorción.

- Estudio del perfeccionamiento y la mejora de las técnicas utilizadas en el montaje de adsorción, pudiendo estudiar cómo afecta la variación de diferentes parámetros del montaje, como pueden ser la presión de trabajo, el caudal de gases o la temperatura del mismo, a la capacidad de adsorción de cada compuesto. Buscando así las condiciones óptimas de trabajo en cada adsorbente.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. Flores Castro, El problema energético en el contexto global, D. CoLatino/El Salvador. (2012).
- [2] E.F. Castro, El problema energético en el contexto global, (2012) 2012.
- [3] P. Agreement, UNFCCC, Adoption of the Paris agreement. COP, 25th Sess. Paris. 30 (2015) 1–25.
- [4] J. Rogelj, M. Den Elzen, N. Höhne, T. Fransen, H. Fekete, H. Winkler, R. Schaeffer, F. Sha, K. Riahi, M. Meinshausen, Paris Agreement climate proposals need a boost to keep warming well below 2 C, *Nature*. 534 (2016) 631–639.
- [5] M. Meinshausen, N. Meinshausen, W. Hare, S.C.B. Raper, K. Frieler, R. Knutti, D.J. Frame, M.R. Allen, Greenhouse-gas emission targets for limiting global warming to 2 C, *Nature*. 458 (2009) 1158–1162.
- [6] H. Hafeznia, A. Aslani, S. Anwar, M. Yousefjamali, Analysis of the effectiveness of national renewable energy policies: A case of photovoltaic policies, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 79 (2017) 669–680.
- [7] S.-B. Tsai, Y. Xue, J. Zhang, Q. Chen, Y. Liu, J. Zhou, W. Dong, Models for forecasting growth trends in renewable energy, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 77 (2017) 1169–1178.
- [8] D. Xu, E. Binyet, Enhancing household energy consumption: How should it be done?, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 81 (2018) 669–681.
- [9] M. Robinius, A. Otto, P. Heuser, L. Welder, K. Syranidis, D.S. Ryberg, T. Grube, P. Markewitz, R. Peters, D. Stolten, Linking the power and transport sectors—Part 1: The principle of sector coupling, *Energies*. 10 (2017) 956.
- [10] M. Olsthoorn, J. Schleich, S. Hirzel, Adoption of energy efficiency measures for non-residential buildings: technological and organizational heterogeneity in the trade, commerce and services sector, *Ecol. Econ.* 136 (2017) 240–254.
- [11] J. DeCarolis, H. Daly, P. Dodds, I. Keppo, F. Li, W. McDowall, S. Pye, N. Strachan, E. Trutnevyte, W. Usher, Formalizing best practice for energy system optimization modelling, *Appl. Energy*. 194 (2017) 184–198.
- [12] S. Moret, V.C. Gironès, M. Bierlaire, F. Maréchal, Characterization of input uncertainties in strategic energy planning models, *Appl. Energy*. 202 (2017) 597–617.
- [13] X. Fu, X. Wu, C. Zhang, S. Fan, N. Liu, Planning of distributed renewable energy systems under uncertainty based on statistical machine learning, *Prot. Control Mod. Power Syst.* 7 (2022) 41.

- [14] J.F. DeCarolís, S. Babae, B. Li, S. Kanungo, Modelling to generate alternatives with an energy system optimization model, *Environ. Model. Softw.* 79 (2016) 300–310.
- [15] B. Geerts, E. Linacre, Changes in concentration of atmospheric carbon dioxide, other greenhouse gases, and aerosols, *Carbon N. Y.* 3 (2002).
- [16] R.A.J. Bogan, S. Ohde, T. Arakaki, I. Mori, C.W. McLeod, Changes in rainwater pH associated with increasing atmospheric carbon dioxide after the industrial revolution, *Water. Air. Soil Pollut.* 196 (2009) 263–271.
- [17] R. Torralba Sánchez, R. TORRALBA SANCHEZ, 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, (2014).
- [18] H. Canton, Organisation for Economic Co-Operation and Development—OECD, in: *Eur. Dir. Int. Organ.* 2021, Routledge, 2021: pp. 677–687.
- [19] G. Tchobanoglous, *Integrated solid waste management engineering principles and management issues*, 1993.
- [20] J. Bogner, E. Matthews, Global methane emissions from landfills: new methodology and annual estimates 1980–1996, *Global Biogeochem. Cycles.* 17 (2003).
- [21] A. CRESPO MARTINEZ, A. DE FRANCISCO GARCÍA, J. Fernández González, M.Á. HERRERO GARCÍA, J. DE JUANA SARDÓN, F. SANTOS GARCÍA, *Energías renovables para el desarrollo*, Ediciones Paraninfo, SA, 2003.
- [22] M. Harasimowicz, P. Orluk, G. Zakrzewska-Trznadel, A. Chmielewski, Application of polyimide membranes for biogas purification and enrichment, *J. Hazard. Mater.* 144 (2007) 698–702.
- [23] Z. Yong, V. Mata, A.E. Rodrigues, Adsorption of carbon dioxide at high temperature—a review, *Sep. Purif. Technol.* 26 (2002) 195–205.
- [24] J.A. Delgado, M.A. Uguina, J.L. Sotelo, B. Ruíz, M. Rosário, Separation of carbon dioxide/methane mixtures by adsorption on a basic resin, *Adsorption.* 13 (2007) 373–383.
- [25] V.A. Pérez, *Modelización de sistemas energéticos híbridos con hidrógeno como vector energético*, (2015).
- [26] J.A. Sanahuja, *Pacto Verde Europeo: el giro ambiental de un actor global*, (2021).
- [27] M. González-Eguino, I. Arto, A. Rodríguez-Zuñiga, X. García-Muros, J. Sampedro, K. Kratena, I. Cazcarro, A.H. Sorman, C. Pizarro-Irizar, M.J. Sanz-Sánchez, *Análisis de impacto del Plan Nacional Integrado de Energía y Clima PNIEC 2021-2030 de España*, (2020).
- [28] J. Romero González, *Diseño de un generador eléctrico mediante hidrógeno eólico y pila de combustible en la ENM*, (2015).
- [29] J. Peña-Martínez, D. Pérez-Coll, J.C. Ruiz Morales, D. Marrero-López, P. Núñez Coello, *Investigación Química Pilas de combustible*, *Real Soc. Española Química.* 102 (2006) 22–30. <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/2082855.pdf>.
- [30] M. Zerta, P.R. Schmidt, C. Stiller, H. Landinger, Alternative World Energy Outlook (AWEO) and the role of hydrogen in a changing energy landscape, *Int. J. Hydrogen Energy.* 33 (2008) 3021–3025.
- [31] R. Ramachandran, R.K. Menon, An overview of industrial uses of hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy.* 23 (1998) 593–598.
- [32] P. Liu, Y. Choi, Y. Yang, M.G. White, Methanol Synthesis from H₂ and CO₂ on a Mo₆S₈ Cluster: A Density Functional Study, *J. Phys. Chem. A.* 114 (2010) 3888–3895. <https://doi.org/10.1021/jp906780a>.

- [33] L. Mosca, E. Palo, M. Colozzi, G. Iaquaniello, A. Salladini, S. Taraschi, Hydrogen in chemical and petrochemical industry, in: A. Iulianelli, A. Basile (Eds.), *Curr. Trends Futur. Dev. Membr.*, Elsevier, 2020: pp. 387–410. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817384-8.00017-0>.
- [34] T. Takatsuka, S. Inoue, Y. Wada, Deep hydrodesulfurization process for diesel oil, *Catal. Today*. 39 (1997) 69–75.
- [35] M. De Industria, T. Comercio, BOE-A-2006-2779-consolidado, (2006) 1–20.
- [36] M. Putzig, J. Gonzalez, K. Moriarty, J. Bennett, A. Brown, M. Rahill, Alternative Fuels Data Center Fuel Properties Comparison, 100 (2021) 1–3. https://www.researchgate.net/publication/228787542_Energy_and_greenhouse_gas_emissions_impacts_of_fuel_ethanol.
- [37] T. Pregger, D. Graf, W. Krewitt, C. Sattler, M. Roeb, S. Möller, Prospects of solar thermal hydrogen production processes, *Int. J. Hydrogen Energy*. 34 (2009) 4256–4267.
- [38] P.A. Chero, Centro de Ingeniería y Tecnología. Asesoría y consultoría., (n.d.). <https://hidrogeno18.wixsite.com/hidrogeno/blank-cjg9>.
- [39] I.J. Bañuls Escrig, Caracterización de electrodos de níquel dopados con nanopartículas de paladio para la obtención de hidrógeno, (2018).
- [40] J.R. Morante, T. Andreu, G. García, J. Guilera, A. Tarancón, M. Torrell, Hidrógeno, vector energético de una economía descarbonizada, *Fund. Naturgy*, Madrid, España. (2020).
- [41] F.E. Osterloh, B.A. Parkinson, Recent developments in solar water-splitting photocatalysis, *MRS Bull.* 36 (2011) 17–22.
- [42] G.J. Legaz López, Estudio de viabilidad de una planta solar fotovoltaica para la producción de hidrógeno y energía eléctrica a partir de fotoelectrólisis del agua, (2020).
- [43] R. Omori, Non-fossil-resources-based Hydrogen Production Technology, *Sci. Technol. Trends—Quarterly Rev.* (2003).
- [44] D.A. Pineda Erice, Evaluación Técnico Económica de una Planta de Producción de Hidrógeno Mediante Electrólisis de Agua Utilizando Energía Eléctrica Producida con Celdas Fotovoltaicas de Alta Eficiencia, (2009).
- [45] N. Bedoya Olarte, J.C. Medina Hernández, Evaluación de la producción de hidrógeno a partir de electrólisis de agua de mar utilizando energía renovable como fuente de energía eléctrica., (2021).
- [46] J.R. Morante, T. Andreu, G. García, J. Guilera, A. Tarancón, M. Torrell, Hidrógeno. Vector energético de una economía descarbonizada, 2020.
- [47] R. Maceiras, J. Feijoo, V. Alfonsín, L. Pérez, M.A. Álvarez-, P. Falcón, J.P. Vallejo, ScienceDirect Influence of alumina fixed-bed in steam reforming of glycerol for hydrogen production, 00 (2022) 1–7.
- [48] P. Brea Prieto, Recuperación de hidrógeno de mezclas gaseosas mediante un proceso PSA, (2017).
- [49] S. Sridhar, B. Smitha, T.M. Aminabhavi, Separation of carbon dioxide from natural gas mixtures through polymeric membranes—a review, *Sep. Purif. Rev.* 36 (2007) 113–174.
- [50] S. Li, J.L. Falconer, R.D. Noble, Improved SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separations, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2601–2603.
- [51] R. Swaidan, X. Ma, E. Litwiller, 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. Memb. Sci.* 447 (2013) 387–394.

- [52] X. Zou, F. Zhang, S. Thomas, G. Zhu, V. Valtchev, S. Mintova, Co₃ (HCOO)₆ microporous metal–organic framework membrane for separation of CO₂/CH₄ mixtures, *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 12076–12083.
- [53] M. Jaroniec, R. Madey, Physical adsorption on heterogeneous solids, *Stud. Phys. Theor. Chem.* 59 (1988).
- [54] G.T. Rochelle, Amine scrubbing for CO₂ capture, *Science* (80-.). 325 (2009) 1652–1654.
- [55] A. Petersson, A. Wellinger, Biogas upgrading technologies–developments and innovations, *IEA Bioenergy*. 20 (2009) 1–19.
- [56] A. Bello, R.O. Idem, Comprehensive study of the kinetics of the oxidative degradation of CO₂ loaded and concentrated aqueous monoethanolamine (MEA) with and without sodium metavanadate during CO₂ absorption from flue gases, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 2569–2579.
- [57] J.-R. Li, R.J. Kuppler, H.-C. Zhou, Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1477–1504.
- [58] D.M. D’Alessandro, B. Smit, J.R. Long, Carbon dioxide capture: prospects for new materials, *Angew. Chemie Int. Ed.* 49 (2010) 6058–6082.
- [59] S. Sircar, W.E. Waldron, M.B. Rao, M. Anand, Hydrogen production by hybrid SMR–PSA–SSF membrane system, *Sep. Purif. Technol.* 17 (1999) 11–20.
- [60] D.M. Ruthven, Principles of adsorption and adsorption processes, John Wiley & Sons, 1984.
- [61] G.E. Keller, Gas-adsorption processes: state of the art, (1983).
- [62] F. Roquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by powders and solids: principles, methodology, and applications, Acad. Press. London. 54 (1999) 15893–15899.
- [63] M. Suzuki, M. Suzuki, Adsorption engineering, Kodansha Tokyo, 1990.
- [64] A. Lemley, L. Wagenet, B. Kneen, Activated carbon treatment of drinking water, Cornell Cooperative Extension, New York State College of Human Ecology, 1995.
- [65] H. Tamon, M. Okazaki, Influence of acidic surface oxides of activated carbon on gas adsorption characteristics, *Carbon N. Y.* 34 (1996) 741–746.
- [66] G.A. Tello, Sistemas De Refrigeración Solar Por Adsorción, (2018).
- [67] C. Du, Z. Zhang, G. Yu, H. Wu, H. Chen, L. Zhou, Y. Zhang, Y. Su, S. Tan, L. Yang, A review of metal organic framework (MOFs)-based materials for antibiotics removal via adsorption and photocatalysis, *Chemosphere*. 272 (2021) 129501.
- [68] Y. Long, Q. Meng, M. Chen, X. Luo, Q. Dai, H. Lu, Z. Wu, X. Weng, Selective Ru Adsorption on SnO₂/CeO₂ Mixed Oxides for Efficient Destruction of Multicomponent Volatile Organic Compounds: From Laboratory to Practical Possibility, *Environ. Sci. Technol.* 56 (2022) 9762–9772.
- [69] T. Yamaguchi, T. Niitsuma, B.N. Nair, K. Nakagawa, Lithium silicate based membranes for high temperature CO₂ separation, *J. Memb. Sci.* 294 (2007) 16–21.
- [70] R.T. Yang, Gas separation by adsorption processes, World Scientific, 1997.
- [71] E.F. Vansant, Pore size engineering in zeolites, (1990).
- [72] M. Golomeova, A. Zendelska, Application of Some Natural Porous Raw Materials for Removal of Lead and Zinc from Aqueous Solutions, *Microporous Mesoporous Mater.* (2016). <https://doi.org/10.5772/62347>.

- [73] C.T. Yavuz, B.D. Shinall, A. V Iretskii, M.G. White, T. Golden, M. Atilhan, P.C. Ford, G.D. Stucky, Markedly improved CO₂ capture efficiency and stability of gallium substituted hydrotalcites at elevated temperatures, *Chem. Mater.* 21 (2009) 3473–3475.
- [74] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications., *Catal. Today.* 11 (1991) 173–301.
- [75] J.A. Rivera, Compósitos de hidroxipatita e hidrotalcita, (2007).
- [76] C.B.S. Bautista, Síntesis y caracterización de compuestos tipo hidrotalcita Zn-Al por el método de coprecipitación modificados por la intercalación de polímeros sintetizados vía emulsión, (2019) 91.
- [77] S. Miyata, T. Hirose, Adsorption of N₂, O₂, CO₂ and H₂ on Hydrotalcite-Like System: Mg²⁺-Al³⁺-(Fe(CN)₆)⁴⁻, *Clays Clay Miner.* 26 (1978) 441–447.
- [78] G. Mao, M. Tsuji, Y. Tamaura, Synthesis and CO₂ Adsorption Features of a Hydrotalcite-Like Compound of the Mg²⁺-Al³⁺-Fe(CN)₆⁴⁻-System with High Layer-Charge Density, *Clays Clay Miner.* 41 (1993) 731–737.
- [79] M. Tsuji, G. Mao, T. Yoshida, Y. Tamaura, Hydrotalcites with an extended Al³⁺-substitution: Synthesis, simultaneous TG-DTA-MS study, and their CO₂ adsorption behaviors, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 1137–1142.
- [80] Z. Yong, V. Mata, A.E. Rodrigues, Adsorption of carbon dioxide onto hydrotalcite-like compounds (HTlcs) at high temperatures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 204–209.
- [81] N.D. Hutson, B.C. Attwood, High temperature adsorption of CO₂ on various hydrotalcite-like compounds, *Adsorption.* 14 (2008) 781–789.
- [82] Y. Lwin, F. Abdullah, High temperature adsorption of carbon dioxide on Cu–Al hydrotalcite-derived mixed oxides: kinetics and equilibria by thermogravimetry, *J. Therm. Anal. Calorim.* 97 (2009) 885–889.
- [83] Q. Wang, Z. Wu, H.H. Tay, L. Chen, Y. Liu, J. Chang, Z. Zhong, J. Luo, A. Borgna, High temperature adsorption of CO₂ on Mg–Al hydrotalcite: effect of the charge compensating anions and the synthesis pH, *Catal. Today.* 164 (2011) 198–203.
- [84] H.H. Murray, *Applied clay mineralogy: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskitesepiolite, and common clays*, Elsevier, 2006.
- [85] M.F. Brigatti, E. Galan, B.K.G. Theng, F. Bergaya, G. Lagaly, *Handbook of clay science*, *Dev. Clay Sci.* 1 (2006) 19–86.
- [86] A. V Baskar, N. Bolan, S.A. Hoang, P. Sooriyakumar, M. Kumar, L. Singh, T. Jasemizad, L.P. Padhye, G. Singh, A. Vinu, Recovery, regeneration and sustainable management of spent adsorbents from wastewater treatment streams: A review, *Sci. Total Environ.* (2022) 153555.
- [87] Y.H. Chen, D.L. Lu, CO₂ capture by kaolinite and its adsorption mechanism, *Appl. Clay Sci.* 104 (2015) 221–228. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.11.036>.
- [88] M.M.A.B. Abdullah, L.Y. Ming, H.C. Yong, M.F.M. Tahir, Clay-Based Materials in Geopolymer Technology, *Cem. Based Mater.* (2018). <https://doi.org/10.5772/intechopen.74438>.
- [89] B.R. Ilić, A.A. Mitrović, L.R. Miličić, Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin, *Hem. Ind.* 64 (2010) 351–356.
- [90] R. Siddique, J. Klaus, Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review, *Appl. Clay Sci.* 43 (2009) 392–400. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.11.007>.
- [91] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. Van Deventer, The role of inorganic polymer technology in the development of ‘green concrete,’ *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 1590–1597.

- [92] Y. Geng, Y. Guo, H. Zhang, F. Cheng, Z. Di, Enhanced Co₂ Adsorption Performance of Metakaolin Incorporated Cao Adsorbents Prepared by a Sol-Gel Method, SSRN Electron. J. (2022). <https://doi.org/10.2139/ssrn.4104126>.
- [93] J. Davidovits, Geopolymers: Ceramic-like inorganic polymers, J. Ceram. Sci. Technol. 8 (2017) 335–350. <https://doi.org/10.4416/JCST2017-00038>.
- [94] A. Latina, Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias, 3 (2010) 62–72.
- [95] J.R. González Velasco, J.A. González Marcos, M.P. González Marcos, J.I. Gutiérrez Ortiz, M.A. Gutiérrez Ortiz, Cinética química aplicada, Editor. Síntesis, Madrid. (1999).
- [96] X ' PERT 3 MRD FAMILY The proven choice for thin film analysis ANALYTICAL X-RAY SOLUTIONS FOR ALL TYPES OF THIN FILM, (n.d.).
- [97] D.S.C.B. Rms, G. Option, T.G. Capacit, V. Gaz, P. Dimensions, par Setaram, 33 (n.d.).
- [98] 2.3: Análisis de Área de Superficie BET de Nanopartículas, 2 (1987) 1–6.
- [99] A.S. Area, ASAP 2020 Committees, 2020. <https://doi.org/10.1109/asap49362.2020.00008>.
- [100] C. Chaves-Villarreal, A. Puente-Urbina, Evaluación de las técnicas SEM y EDS en la investigación nanotecnológica de catalizadores para la producción de biocombustibles, (2013).
- [101] M. Builes, M. León, Mejoramiento de suelos residuales mediante el uso de Electro-osmosis, 0 (2019). <https://doi.org/10.3233/STAL190281>.
- [102] A.S. Dukhin, P.J. Goetz, Characterization of liquids, nano-and microparticulates, and porous bodies using ultrasound, Elsevier, 2010.
- [103] Malvern Instruments Ltd., Size theory, Zetasizer Nano User Man. MAN0485 (2013) 250. [https://www.chem.uci.edu/~dmitryf/manuals/Fundamentals/DLS measurement principles.pdf](https://www.chem.uci.edu/~dmitryf/manuals/Fundamentals/DLS_measurement_principles.pdf) <https://www.chem.uci.edu/~dmitryf/manuals/Malvern Zetasizer ZS DLS user manual.pdf>.
- [104] A. Technologies, Agilent 7820A Cromatógrafo de gases, (2016) 293.
- [105] T. Lopez, E. Ramos, P. Bosch, M. Asomoza, R. Gomez, DTA and TGA characterization of sol-gel hydrotalcites, Mater. Lett. 30 (1997) 279–282. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(96\)00214-5](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(96)00214-5).
- [106] H. Cheng, J. Yang, Q. Liu, J. He, R.L. Frost, Thermogravimetric analysis-mass spectrometry (TG-MS) of selected Chinese kaolinites, Thermochim. Acta. 507–508 (2010) 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.05.007>.
- [107] S.F. De Castelnuovo, J.A. Llauger, Establecimiento de Parámetros Térmicos en la Caracterización de Caolinitas y su Aplicación a Algunos Caolines Ecuatorianos, Boletín La Soc. Española Cerámica y Vidr. 30 (1991) 93–100. <http://boletines.secv.es/upload/199130093.pdf>.
- [108] G. Yiqi, Y. Guo, Z. Huirong, C. Fangqin, D. Zichen, Enhanced CO₂ adsorption performance of metakaolin incorporated CaO adsorbents prepared by a sol-gel method, SSRN. (2022).
- [109] S. Wang, H. Nam, T.B. Gebreegziabher, H. Nam, Adsorption of acetic acid and hydrogen sulfide using NaOH impregnated activated carbon for indoor air purification, Eng. Reports. 2 (2020) 1–22. <https://doi.org/10.1002/eng2.12083>.
- [110] N.F. Mohamad, N.H. Abdul Rani, M.S. Md Zaini, N.H. Sabri, A.N. Mat Nor, H.N. Hasbullah, H.A. Muhamad Khair, A.H. Abdul Talib, Synthesis and characterization of impregnated activated carbon coal bottom ash (AC-CBA) with Imidazole (Im) and Tetraethylenepentamine (TEPA) for carbon capture, Mater. Today Proc. (2023). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.01.104>.

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

▪ Implicaciones económicas

En este apartado del anexo, se pretende realizar una estimación del coste que supondría la compra (caolín y carbón activo) y la síntesis (hidrotalcita y metacaolín) para un reactor donde la cantidad de adsorbente sea igual a 1Kg. Para lo cual, se calcularon en primer lugar los costes según de las cantidades que se utilizaron de cada adsorbente en las cápsulas de adsorción, obteniéndose así:

- Hidrotalcita (17,95g): 9,36 €
 Costes de reactivos: 1,00 € (Nitrato de aluminio) + 0,97 € (Nitrato de magnesio) + 0,45 € (Carbonato de sodio) + 0,08 € (Hidróxido de Aluminio) = 2,5 €
 Costes energéticos: 0,22 (€/kwh) *24h*1,3kw = 6,86 €
- Caolín (33,78g): 0,05 €
- Metacaolín (45,57g): 0,86€
 Costes de caolín: 0,07 €
 Costes energéticos: 0,22 (€/kwh) *2h*1,8kw = 0,79 €
- Carbón activo (73,05g): 1,73 €

Se muestra a continuación la tabla como una comparativa con el fin de poder exponer de forma visual cuál sería el adsorbente de menor coste a la vez que mayor eficacia de purificación de H₂.

Tabla A1- 1 Comparación coste y eficacia de cada adsorbente.

	Eficacia purificación H₂ (%)	Coste para 1Kg (€)
Hidrotalcita	43,41	521,44
Caolín	32,27	1,48
Metacaolín	30,30	18,87
Carbón activo	32,44	23,75

Podemos concluir que la mejor relación eficacia-coste es del carbón activo, ya que presentando la segunda mejor eficacia de purificación del H₂, tendría un precio asequible para un reactor de 1 kilogramo.

▪ Implicaciones sociales y medioambientales

Es innegable la vinculación del presente trabajo con el medio ambiente. Desde el comienzo del mismo se menciona a los famosos gases de efecto invernadero, así como al calentamiento global que provocan cuando éstos se acumulan en la atmósfera. En el objetivo principal de este trabajo se mencionaba la búsqueda de un compuesto que fuese capaz de retener gases contaminantes (CO₂ y CH₄) en su interior, dejando pasar únicamente a través de ellos el H₂. Se demuestra de esta manera que el fin último de este objetivo, no es otro que conseguir un método que consiga reducir la cantidad de gases de efecto invernadero que se expulsan a la atmósfera tras los procesos industriales en los que se queman combustibles fósiles.

Estas implicaciones medioambientales, llevan consigo unas implicaciones sociales, ya que los efectos negativos que provoca la contaminación de la atmósfera con los gases de efecto invernadero, los sufre la población mundial con el calentamiento global y el cambio climático. En primer lugar, el principal efecto negativo sobre las personas, ese en su salud. Si la calidad del aire empeora hasta ciertos niveles, el número de personas con problemas respiratorios o incluso de muertes prematuras, aumenta de forma considerable. El cambio climático acarrea consigo la aparición de un clima más extremo donde las olas de frío en invierno y de calor en verano aumentan en número, así como en grado, provocando de esta manera también un impacto en la salud de la población más vulnerable. El aumento de las temperaturas como consecuencia del calentamiento global, favorecerá las condiciones para que nuevos tipos de insectos que transmitan enfermedades aparezcan. Con este incremento de las temperaturas, aparecen los suelos áridos y erosivos donde el cultivo agrícola se reduce de manera drástica. La ganadería se ve afectada también, ya que los cambios climáticos durante las estaciones, modifican la vegetación que es alimento de la ganadería extensiva, influyendo así en la salud de esta y, por ende, en la de la población. Otro gran e importante medio que se verá afectado es el mar, con la subida de temperaturas en el mismo, provocando que tanto especies como ecosistemas acostumbrados a las aguas frías no sean capaces de adaptarse a aguas más cálidas y acaben por desaparecer, disminuyendo así el potencial de pesca a nivel global.

ANEXO II: REFLEXIONES ÉTICAS Y SOCIALES

Con este apartado se pretende hacer una reflexión sobre las implicaciones en la sociedad de este trabajo en diferentes ámbitos.

La aplicabilidad en la sociedad de este trabajo, puede enfocarse, como no podía ser de otra manera, en el ámbito marino y más concretamente en nuestra armada. La contaminación que produce el transporte marítimo, representa un alto porcentaje respecto al transporte aéreo y terrestre. La principal razón reside en que los grandes barcos, utilizan para su propulsión combustibles fósiles, mayoritariamente fuelóleo pesado, este combustible emite al medio elevados niveles de CO₂, así como de otros gases contaminantes.

Tras el último informe de la Organización marítima internacional, en el que se pretende reducir para el año 2050 un 50% de las emisiones de CO₂ del transporte marítimo, se necesita disminuir de forma drástica el uso del “gasoil marino” (combustibles pesados) y buscar alternativas a ellos que no emitan tan altas cantidades de CO₂ a la atmósfera, o en su defecto, diseñar sistemas que impidan que esos gases lleguen a liberarse al medio, reteniéndolos por ejemplo, con técnicas como la estudiada en este trabajo, la adsorción.

Tras la realización de este trabajo se ha demostrado la posibilidad por un lado de reducir la cantidad de CO₂ que se expulsa al medio mediante la adsorción del mismo gracias a una serie de compuestos cuya eficacia se ha demostrado cuantitativamente, y por otro, la posibilidad de obtener H₂ purificado, el cual puede utilizarse como vector energético para la propulsión, fomentando así el uso de energías limpias en el sector marino; ya que al reducir el uso de combustibles fósiles pesados en este ámbito, estaríamos reduciendo en gran medida las emisiones a nivel mundial de gases contaminantes.

ANEXO III: CÁLCULOS SÍNTESIS HIDROTALCITA

En este apartado se exponen en detalle los cálculos realizados para las disoluciones durante el proceso de síntesis de la hidrotalcita

En la siguiente tabla se muestran los reactivos utilizados en el proceso de síntesis, junto a su peso molecular y su pureza.

Tabla A3- 1 Reactivos utilizados.

COMPUESTO	FÓRMULA	PESO MOLECULAR (g/mol)	PUREZA (%)
NITRATO DE ALUMINIO	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	375,13	98,50
NITRATO DE MAGNESIO	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	256,41	99,00
CARBONATO DE SODIO	Na ₂ CO ₃	105,99	99,50
HIDRÓXIDO DE SODIO	NaOH	40,00	98,00

Se lleva a cabo la preparación de las disoluciones de 0,7 mol/L, estableciéndose así una relación de cationes M²⁺/M³⁺ de 3:1; siendo ésta una proporción adecuada para la formación de la estructura laminar interna.

$$0,7 \frac{\text{mol}}{\text{L}} * 1 \text{ L} = 0,7 \text{ moles}$$

Por otra parte, se lleva a cabo la preparación de una disolución de NaOH de 1,75 mol/L para poder ajustar el pH mientras se realiza el proceso de mezclado.

$$1,75 \frac{\text{mol NaOH}}{\text{L}} * 357 \text{ ml} = 0,625 \text{ moles NaOH}$$

Se preparan 1L de todas las disoluciones con agua destilada, a excepción de la de NaOH, de la cual se preparan en un principio 100 ml, aunque más tarde se tuvo que preparar mayor cantidad ante la necesidad de regulación continua del pH durante el proceso de mezclado por goteo, explicado en el apartado 3.1.1. Las cantidades teóricas que se tomaron para cada disolución, se calculan a continuación (manteniendo la proporción 3:1) y se exponen en la siguiente tabla las cantidades reales que fueron pesadas en el laboratorio y utilizadas.

$$0,625 \text{ moles NaOH} * 40 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 25 \text{ g NaOH}$$

$$0,175 \text{ moles } Al(NO_3)_3 * 375,13 \frac{g}{mol} = 65,64 \text{ gramos } Al(NO_3)_3$$

$$0,525 \text{ moles } Mg(NO_3)_2 * 256,41 \frac{g}{mol} = 134,61 \text{ gramos } Mg(NO_3)_2$$

$$0,879 \text{ moles } Na_2CO_3 * 106 \frac{g}{mol} = 93,17 \text{ gramos } Na_2CO_3$$

En la siguiente tabla se muestran las cantidades finales utilizadas de cada reactivo.

Tabla A3- 2 Resumen concentraciones molares tomadas y cantidades calculadas.

COMPUESTO	CONCENTRACIÓN MOLAR (mol/L)	MASA (g)
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0,175	66,656
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0,525	68,04879+68,0237 = 136,072
Na ₂ CO ₃	0,879	9,312
NaOH	1,75	7,140