



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Purificación de gas de síntesis por adsorción de CO₂

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Luis Azofra Delgado

DIRECTORES: Rocío Maceiras Castro
Víctor Alfonsín Pérez

CURSO ACADÉMICO: 2023-2024

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Purificación de gas de síntesis mediante adsorción de CO₂

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Cuerpo General

Universida_deVigo

RESUMEN

El hidrógeno como vector energético, es un recurso que se está investigando con especial interés en los últimos años. La necesidad de encontrar alternativas más sostenibles a los combustibles fósiles viene motivada por las emisiones de gases de efecto invernadero como son el monóxido y el dióxido de carbono que los combustibles fósiles emiten a la atmósfera. Los procesos de producción de hidrógeno como se verá más adelante, no obtienen una mezcla completamente pura de hidrógeno, por lo que es necesario recurrir a la purificación del hidrógeno producido para su posterior uso.

En el siguiente Trabajo de Fin de Grado, se estudia detalladamente la purificación de un gas de síntesis mediante la adsorción. Este gas de síntesis está compuesto principalmente por hidrógeno, dióxido de carbono, metano y monóxido de carbono que fluyen a través de distintos adsorbentes sometidos a las mismas condiciones de trabajo para estudiar la capacidad de adsorción de los mismos y encontrar el más eficiente. Una vez encontrado el más eficiente, se analiza la influencia de la presión en el proceso de adsorción que además permitirá aplicar distintos modelos de curvas isotermas y estudiar la relación entre la cantidad adsorbida y la presión.

PALABRAS CLAVE

Hidrógeno, Adsorbentes, Purificación, Gas de síntesis, Dióxido de Carbono.

AGRADECIMIENTOS

A mis tutores Dña. Rocío Maceiras y D. Víctor Alfonsín, por el apoyo, tiempo y confianza que han depositado en mí para la realización de este Trabajo de Fin de Grado.

A mis padres y hermana, por creer en mí incluso cuando yo dudaba de mí mismo. Por su cariño, comprensión, ganas de verme crecer y su orgullo por ver hasta donde he llegado.

A mis compañeros de promoción quienes han hecho de estos cinco años una experiencia única y más llevadera, convirtiéndose en mi segunda familia, sin duda lo más importante que me llevo de estos últimos 5 años.

A mis amigos de toda la vida quienes, a pesar de este periodo tan cambiante, han seguido pendientes y con ganas de saber sobre mí, gracias por sus consejos y por permanecer a mi lado.

A mi pareja, cuyo apoyo y paciencia han sido claves para cumplir mis objetivos en estos dos últimos años. Por su capacidad de motivarme y de intentar hacer de mí siempre mejor persona.

CONTENIDO

Contenido	1
Índice de Figuras	4
Índice de Tablas.....	6
1 Introducción y objetivos	7
1.1 Necesidad y motivación	7
1.2 Objetivos	8
1.3 Estructura del Trabajo	8
2 Estado del arte	9
2.1 Hidrógeno en el marco mundial.....	9
2.2 Producción de Hidrógeno.....	10
2.2.1 Clasificación de la producción del Hidrógeno.....	10
2.2.1.1 Producción del Hidrógeno Verde	11
2.2.1.2 Producción del Hidrógeno Azul	11
2.2.1.3 Producción de Hidrógeno Morado.....	12
2.2.1.4 Producción de Hidrógeno Turquesa	12
2.2.1.5 Producción de Hidrógeno Gris	12
2.2.2 Métodos de producción de Hidrógeno.....	12
2.2.2.1 Electrólisis	13
2.2.2.3 Gasificación del carbono	14
2.2.2.4 Descomposición catalítica del metano.....	15
2.3 Impurezas presentes al producir Hidrógeno.....	15
2.3.1 Impacto de Impurezas en Celdas de Hidrógeno	15
2.3.2 Composición de distintos tipos de hidrógeno “crudo”	16
2.3.3 Estandarización.....	17
2.4 Purificación de hidrógeno	17
2.4.1.1 Membranas metálicas	18
2.4.1.2 Membranas poliméricas	18
2.4.1.3 Membranas basadas en carbono	19
2.4.1.4 Membranas metal-orgánicas	19
2.4.2 Métodos de absorción	19
2.4.2.1 Separación por hidruros metálicos.....	20
2.4.3 Métodos de adsorción	20
2.4.3.1 Método TSA	20
2.4.3.2 Métodos PSA	20

2.5 Compuestos más utilizados en procesos de adsorción de CO ₂	21
2.5.1 Carbón activo	21
2.5.2 Silicatos.....	22
2.5.3 Zeolitas	23
2.5.4 Comparación de adsorbentes, condiciones y cantidades de CO ₂ adsorbidas	24
3 Desarrollo del TFG.....	26
3.1 . Adsorbentes ensayados	27
3.1.1 Condiciones y granulometrías usadas.....	27
3.1.2 Zeolita natural y calcinada.....	29
3.1.3 Zeolita 13X	30
3.1.4 Caolín y Metacaolín.....	31
3.1.5 Óxido de Magnesio.....	32
3.1.6 Óxido de calcio	32
3.1.7 Sílica gel	33
3.2 Metodología de los ensayos	33
3.3 Expresiones utilizadas en el cálculo de Adsorción	35
3.3.1 Registro de datos y cálculo de cantidad adsorbida	35
3.3.2 Cálculo de la Eficiencia de Adsorción.....	37
4 Resultados y Discusión	38
4.1 Resultados obtenidos en los ensayos	38
4.1.1 Cantidades adsorbidas y tiempos.....	38
4.1.2 Óxido de calcio	40
4.1.3 Óxido de Magnesio.....	41
4.1.4 Caolín.....	42
4.1.5 Metacaolín	44
4.1.6 Sílica gel	46
4.1.7 Zeolita 13X	48
4.1.8 Zeolita natural	49
4.1.9 Zeolita calcinada	51
4.2 Zeolita Calcinada.	53
4.2.1 Ensayo con doble dispositivo experimental	53
4.2.2 Adsorción en función de la presión	55
4.2.3 Adsorción de monóxido de carbono	56
4.3 Curvas isotermas de la zeolita calcinada.....	57
4.3.1 Modelo de Langmuir	58
4.3.2 Modelo de Freundlich.....	58

4.3.3 Modelo de Sips	59
4.3.4 Modelo de Toth.....	60
4.3.5 Modelo de Fritz.....	61
4.3.6 Resumen curvas isothermas.....	63
5 Conclusiones y líneas futuras	67
5.1 Conclusiones	67
5.1.1 Ensayos de adsorción.....	67
5.1.2 Modelos de isothermas	68
5.2 Líneas futuras	68
6 Bibliografía.....	70
Anexo I: Implicaciones Sociales, Ambientales, y económicas	73
Anexo II: Reflexiones Éticas y Sociales	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1- Uso de las distintas fuentes de energía [4].	9
Figura 2-2 Tipos de producción del hidrógeno, métodos y emisiones [6].	11
Figura 2-3- Esquema básico de una fuente de electrólisis.[11].	13
Figura 2-4- Esquema simplificado de planta de reformado de vapor[13].	14
Figura 2-5- Esquema Gasificación por Plasma[14].	15
Figura 2-6- Organigrama Purificación de Hidrógeno	18
Figura 3-1 Factores de los ensayos.	26
Figura 3-2 Granulometría compuestos.	27
Figura 3-3 Rampa de calentamiento de la mufla para zeolita calcinada.	29
Figura 3-4 (a) zeolita en polvo calcinada, (b) zeolita en polvo, (c) zeolita calcinada y (d) zeolita natural.	30
Figura 3-5 Zeolita 13X.	30
Figura 3-6 Rampa calentamiento mufla para metacaolín.	31
Figura 3-7 (a) caolín y (b) metacaolín.	31
Figura 3-8 Óxido de magnesio.	32
Figura 3-9 (a) óxido de calcio tamaño medio, (b) óxido de calcio polvo.	33
Figura 3-10 (a) sílica gel, (b) sílica gel en polvo.	33
Figura 3-11-Material usado en el laboratorio.	34
Figura 3-12-Distribución del dispositivo y medidas.	34
Figura 3-13 Disposición elementos y circuito.	35
Figura 3-14 Configuración circuito ensayo con doble dispositivo experimental.	35
Figura 3-15 Ejemplo de gráfica C_i/C_f de CO_2 de la Zeolita 13X.	36
Figura 3-16 Área de adsorción de CO_2 de la Zeolita 13X.	36
Figura 4-1 Adsorción óxido de calcio tamaño medio.	40
Figura 4-2 Adsorción de CO_2 óxido de calcio tamaño medio.	40
Figura 4-3 Adsorción óxido de calcio polvo.	41
Figura 4-4 Adsorción CO_2 óxido de calcio polvo.	41
Figura 4-5 Adsorción óxido de magnesio.	42
Figura 4-6 Adsorción de CO_2 del óxido de magnesio.	42
Figura 4-7 Adsorción del caolín.	43
Figura 4-8 Adsorción CO_2 del caolín.	43
Figura 4-9 Adsorción del caolín en polvo.	44
Figura 4-10 Adsorción CO_2 del caolín en polvo.	44
Figura 4-11 Adsorción del metacaolín.	45
Figura 4-12 Adsorción CO_2 del metacaolín.	45

Figura 4-13 Adsorción del metacaolín en polvo.	46
Figura 4-14 Adsorción de CO ₂ del metacaolín en polvo.....	46
Figura 4-15 Adsorción de sílica gel.	47
Figura 4-16 Adsorción de CO ₂ sílica gel.....	47
Figura 4-17 Adsorción sílica gel polvo.	47
Figura 4-18 Adsorción CO ₂ sílica gel en polvo.	48
Figura 4-19 Adsorción Zeolita 13X.	49
Figura 4-20 Adsorción CO ₂ de la Zeolita 13X.	49
Figura 4-21 Adsorción zeolita natural.	50
Figura 4-22 Adsorción de CO ₂ de la zeolita natural.....	50
Figura 4-23 Adsorción de la zeolita natural en polvo.	51
Figura 4-24 Adsorción de CO ₂ de la zeolita natural en polvo.....	51
Figura 4-25 Adsorción de la zeolita calcinada.	52
Figura 4-26 Adsorción CO ₂ zeolita calcinada.	52
Figura 4-27 Adsorción zeolita calcinada en polvo.	53
Figura 4-28 Adsorción de CO ₂ de la zeolita calcinada en polvo.....	53
Figura 4-29 Adsorción ensayo doble dispositivo experimental.	54
Figura 4-30 Adsorción del CO ₂ de los ensayos de doble dispositivo experimental.....	54
Figura 4-31 Adsorción del CO en ensayos de doble dispositivo experimental.....	55
Figura 4-32 Adsorción de Hidrógeno y Dióxido de Carbono por presiones.....	56
Figura 4-33 Adsorción monóxido de carbono en ensayos de caudal 0,5 l/min.....	57
Figura 4-34 Adsorción del monóxido de carbono en ensayos de caudal 1 l/min.....	57
Figura 4-35 Modelo de Langmuir.	58
Figura 4-36 Modelo de Freundlich.....	59
Figura 4-37 Modelo de Sips.	60
Figura 4-38 Modelo de Toth.	61
Figura 4-39 Modelo de Fritz.	62
Figura 4-40 Modelo de Fritz IV.	63
Figura 4-41 Modelos de Langmuir, Freundlich y Sips para ensayos de caudal 0,5 l/min.	65
Figura 4-42 Modelos de Toth, Fritz y Fritz IV para ensayos de caudal 0,5 l/min.	65
Figura 4-43 Modelos de Langmuir, Freundlich y Sips para ensayos de caudal 1 l/min.	66
Figura 4-44 Modelos de Toth, Fritz y Fritz IV para ensayos de caudal 1 l/min.	66

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1 Impacto impurezas en celdas de hidrógeno [5].	16
Tabla 2-2 Componentes del hidrógeno crudo de los distintos procesos de producción.	16
Tabla 2-3 Componentes y concentración según ISO 14687:2019 [16].	17
Tabla 2-4 Carbones activos, condiciones y cantidades de CO ₂ adsorbidas.	22
Tabla 2-5 Silicatos, condiciones y cantidades de CO ₂ adsorbidas.	23
Tabla 2-6 Zeolitas, condiciones y cantidades de CO ₂ adsorbidas.	24
Tabla 2-7 Resumen de Adsorbentes, condiciones y cantidades de adsorción.	25
Tabla 3-1 Ensayos y adsorbentes utilizados.	28
Tabla 3-2 Composición química zeolita natural.	29
Tabla 3-3 Composición química del caolín.	31
Tabla 3-4 Composición óxido de calcio.	32
Tabla 4-1 Cantidades adsorbidas y tiempos totales de los ensayos.	39
Tabla 4-2 Resultados del óxido de calcio.	40
Tabla 4-3 Resultados óxido de magnesio.	41
Tabla 4-4 Resultados caolín.	43
Tabla 4-5 Resultados del metacaolín.	44
Tabla 4-6 Resultados sílica gel.	46
Tabla 4-7 Resultados de la zeolita 13X.	48
Tabla 4-8 Resultados de la zeolita natural.	49
Tabla 4-9 Resultados zeolita calcinada.	51
Tabla 4-10 Resultados ensayo con doble dispositivo.	54
Tabla 4-11 Adsorción zeolita calcinada por presiones.	55
Tabla 4-12 Tiempos de adsorción del monóxido.	56
Tabla 4-13 Cantidades adsorbidas (mg/kg) en función del caudal y presión.	57
Tabla 4-14 Tabla 4 14 Parámetros y expresiones del modelo de Langmuir.	58
Tabla 4-15 Parámetros y expresiones del modelo de Freundlich.	59
Tabla 4-16 Parámetros y expresiones del modelo de Sips.	60
Tabla 4-17 Parámetros y expresiones de modelo de Toth.	61
Tabla 4-18 Parámetros y expresiones del modelo de Fritz.	62
Tabla 4-19 Parámetros y expresiones modelo Fritz IV.	63
Tabla 4-20 Expresiones y constantes de los distintos modelos de las curvas isotermas.	64

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Necesidad y motivación

Debido a la limitada cantidad de combustibles fósiles en la actualidad, la contaminación que esta supone para la atmósfera y lo perjudicial que se convierte para el ecosistema y los seres vivos obligan a los seres humanos a buscar alternativas menos dependientes de los combustibles fósiles y menos contaminantes.

Los sectores y gobiernos del mundo, buscan estas alternativas debido al crecimiento en los últimos años de la temperatura global, aumento de los fenómenos naturales extremos y el encarecimiento de los combustibles fósiles como son la gasolina, el diésel o el gas natural [1]. Es una prioridad primordial encontrar una alternativa que satisfaga a los principales demandantes de los combustibles mencionados anteriormente en los sectores más importantes como son la industria y la sociedad.

Es sabido que los combustibles fósiles son las principales fuentes naturales y las más usadas en la sociedad actual, la dependencia de estos y el uso abusivo de las mismas, han acrecentado las emisiones de gases de efecto invernadero que tienen unos efectos muy perjudiciales para el ecosistema, así como para el ser humano. Numerosas enfermedades han sido descubiertas en grandes ciudades y cuyos culpables es la concentración de estos gases. Ejemplos claros son el cáncer de pulmón o enfermedades respiratorias como la neumonía [2].

Debido a toda la problemática energética interfiriendo en la calidad ambiental y en la salubridad a nivel global, se plantean diferentes alternativas para su mejora. Las energías alternativas se plantean como una solución que puede mitigar estos inconvenientes. Energías como la solar, fotovoltaico etcétera... están siendo estudiadas y empleadas tomando una especial relevancia en las últimas décadas. Aunque parece que estas soluciones puedan ser insuficientes, motiva a la búsqueda de otras fuentes de energía. Uno de los compuestos que se está investigando con especial ahínco, es el hidrógeno. Este se convierte en una de las alternativas más requeridas e investigadas, debido a su capacidad de almacenamiento, su alto poder calorífico y energético, sus distintos métodos de producción, así como la baja huella ambiental y residual que deja sobre el ecosistema. Por tanto, se convierte en una de las alternativas más atractivas para la industria como sustituto a los combustibles fósiles.

Sin embargo, el hidrógeno presenta además de ventajas, ciertos inconvenientes, entre ellos uno de los más importantes, es que dicho elemento no se puede encontrar directamente en la naturaleza, por lo tanto, es necesario obtenerlo de forma indirecta. Se puede obtener a partir de diferentes procesos, como la gasificación, la electrólisis o reformado con vapor. La electrólisis nos permite obtener hidrógeno con una alta pureza, sin embargo, los costes energéticos son muy altos. Otros métodos de purificación como el reformado de vapor o la gasificación, permite obtener hidrógeno con una concentración de hidrógeno,

sin embargo, el gas producido presenta ciertas impurezas como el metano, monóxido y dióxido de carbono.

Por ello, para obtener una mezcla de gas más rica y pura en hidrógeno, es necesario realizar unos procesos de purificación de hidrógeno con el fin de eliminar estas impurezas. Estos procesos como la PSA “Pressure Swing Adsorption”, TSA “Temperature Swing Adsorption” o la purificación de gas por membranas, son algunos de estos procesos.

1.2 Objetivos

El objetivo principal, es encontrar el adsorbente que, en base a distintos parámetros, presente las mejores cualidades y eficiencias para la purificación de hidrógeno. Para alcanzar este objetivo principal se han establecido los siguientes objetivos secundarios:

- Medir la capacidad de adsorción del dióxido de carbono de los distintos compuestos.
- Ensayar adsorbentes con diferentes composiciones, granulometrías y condiciones de trabajo.
- Aplicar modelos matemáticos de curvas isotermas para predecir el comportamiento del adsorbente más eficaz entre los adsorbentes estudiados.
- Medir la capacidad de adsorción de las distintas impurezas presentes en el gas de síntesis como el monóxido de carbono.

1.3 Estructura del Trabajo

En el siguiente apartado, se va a describir una breve visión clara y concisa sobre los apartados que se van a tratar en el siguiente trabajo. El objeto por tanto es facilitar la comprensión y dar una breve explicación sobre cada uno de los apartados que se van a desarrollar en el trabajo.

1. Introducción y objetivos: Se va a sintetizar y explicar de forma clara y concisa los motivos, objetivos y necesidades que han motivado la realización del trabajo. También se explica de forma clara los objetivos que se pretenden alcanzar, asimismo, se encuentra un resumen de la estructura del trabajo.
2. Estado del arte: En este apartado se explica el problema energético global y la importancia de tener una menor dependencia de los combustibles fósiles. Además, se explican los distintos tipos de hidrógeno en función del método de producción utilizado, así como los métodos de producción más usados en la actualidad. Posteriormente, se explican las estandarizaciones existentes en el campo de la producción del hidrógeno, así como los distintos métodos de purificación de hidrógeno seguido de los adsorbentes más utilizados a día de hoy para la purificación de hidrógeno.
3. Desarrollo. En el apartado mencionado, se expone de forma más detallada todo el proceso realizado para la obtención de resultados, breve explicación de los adsorbentes, ecuaciones realizadas, materiales usados, compuestos y adsorbentes utilizados, condiciones a las que han sido sometidos los adsorbentes, la metodología y composición de los elementos usados en el laboratorio.
4. Resultados obtenidos. En él, se muestran los resultados e interpretación de los ensayos realizados para cada uno de los materiales, así como el estudio en profundidad de cada uno de ellos. Conforme se avance a lo largo del apartado, se describirá el adsorbente con mejores rendimientos y su posterior estudio con distintas condiciones.
5. Conclusiones y líneas futuras. En este apartado, se llegarán a las conclusiones de lo expuesto en los resultados y discusión, además de proponer las distintas líneas futuras en las que se pueden seguir trabajando en el ámbito de los métodos de adsorción y que estén relacionados con el estudio realizado.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 Hidrógeno en el marco mundial

El crecimiento económico y demográfico mundial ha provocado una gran demanda energética en la que el principal medio de suministro y producción de esta energía, se basa en los combustibles fósiles. La industria energética y la energía consumida, está tornándose hacia energías limpias y renovables debido a la limitada cantidad, así como la contaminación producida por los combustibles fósiles [3]. En la Figura 2-1 se pueden observar los distintos usos de fuentes de energía en el marco mundial.

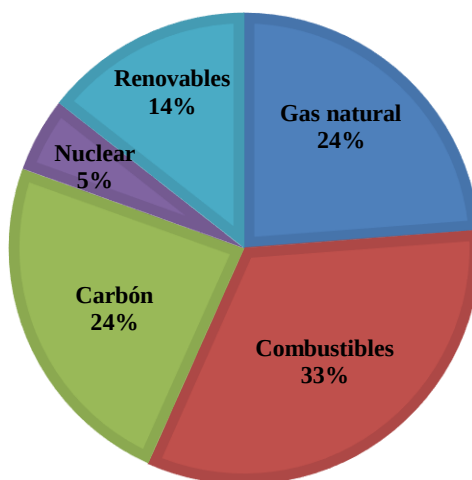


Figura 2-1- Uso de las distintas fuentes de energía [4].

Sin embargo, las energías renovables como son la eólica, mareomotriz o solar, son energías que se producen de manera esporádica por lo que la sociedad no puede centrarse únicamente en estos medios para la producción de energía, además, estos medios generalmente sólo tienen capacidad de producir energía eléctrica, por lo que sustituir los medios de combustión por medios eléctricos es un problema que no tiene una fácil solución [3].

El hidrógeno podría ser una alternativa a los inconvenientes mencionados anteriormente, ya que este puede almacenarse y transportarse. A día de hoy el medio más usado para convertir el hidrógeno en energía eléctrica, son las celdas de hidrógeno. Las pilas de hidrógeno, proporcionan un alto rendimiento y eficacia frente a otros tipos de combustibles y procesos de combustión, ya que no están limitados por las restricciones de eficiencia térmica del ciclo de Carnot [3].

Gobiernos de distintos países, están comenzando a apoyar la producción de pilas de hidrógeno, como alternativa en la industria de la automoción. A finales de 2018, en Estados Unidos había 5899 vehículos de propulsión con celdas de hidrógeno, además de que varias empresas japonesas y surcoreanas han creado modelos de vehículos propulsados por pilas de hidrógeno y han lanzado su producción en masa como Toyota Mirai, Honda Clarity y Hyundai Nexo [5].

Los principales beneficios que podemos encontrar en el uso del hidrógeno, son los siguientes; conversión efectiva de energía, producción de este mediante separación de agua sin emisiones de carbono; capacidad de almacenaje; síntesis de varios combustibles intermedios, incluyendo combustibles sintéticos y amoníaco, capacidad de usar en infraestructuras por largos periodos de tiempo; un alto poder calorífico interior frente a otros tipos de combustibles.

Sin embargo, los principales factores que están motivando a una mayor investigación de este compuesto, se pueden enumerar en los siguientes: Diferentes fuentes de energía pueden ser usadas para la producción de hidrógeno.

- Menor contaminación en el proceso de combustión del hidrógeno.
- Puede ser aplicado en distintos ámbitos como es el doméstico, células de combustible, para su posterior aplicación en medios de transporte, fuentes de calor y en portadores de energía.

2.2 Producción de Hidrógeno

Para conocer detalladamente los distintos métodos de producción de hidrógeno, es necesario conocer primeramente las clasificaciones existentes, así como los métodos para la producción de hidrógeno. Es por ello que en el siguiente apartado se va exponer la clasificación, así como distintos métodos para la producción del mismo.

2.2.1 Clasificación de la producción del Hidrógeno

Tal y como se mencionó anteriormente, el hidrógeno no se encuentra como tal en la naturaleza y es necesaria su transformación previa. La producción de hidrógeno actual, se encuentra clasificada principalmente en tres grandes grupos: producción verde basada en la producción del hidrógeno a través de energías renovables; la producción azul basada en la gasificación del carbón y gas natural junto con sistemas generadores de hidrógeno con captura y almacenamiento de carbono; la producción gris basada en la utilización de los distintos combustibles fósiles para la obtención de hidrógeno. Aunque, existen en menor medida otros grupos para la producción de hidrógeno que están creciendo en los últimos años como son la producción de hidrógeno morada, turquesa y gris.

En los distintos métodos de producción, el código de colores, se corresponde con el nivel de emisiones de cada uno de los métodos de producción. Los colores más oscuros representan aquellos que tienen unas emisiones mayores que aquellos que tengan un color más claro.

En los colores, se pueden encontrar algunos grupos englobados dentro de otros, como es el marrón que se enmarca dentro del gris por sus similitudes en cuanto a fuentes de energía o emisiones, diferenciándose únicamente en los métodos de producción. En la Figura 2-2 se encuentran clasificados los distintos tipos de hidrógeno, así como las emisiones y métodos de producción de cada uno de ellos.

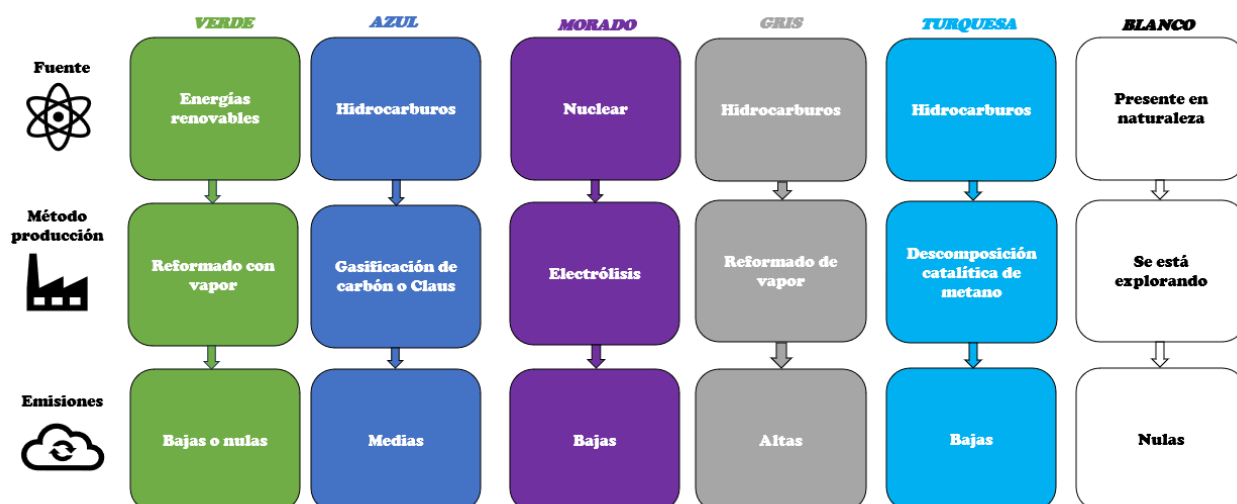
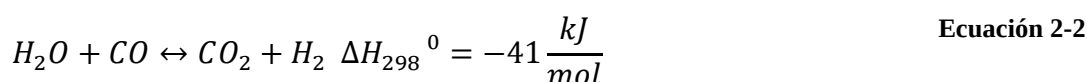
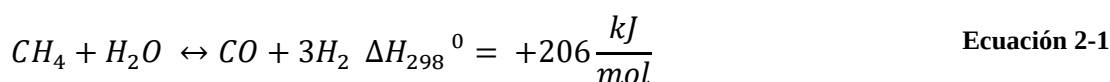


Figura 2-2 Tipos de producción del hidrógeno, métodos y emisiones [6].

2.2.1.1 Producción del Hidrógeno Verde

La producción de hidrógeno verde como ya se ha explicado anteriormente es aquella en la que el hidrógeno es creado utilizando energías renovables. Aunque el hidrógeno verde puede ser producido por variedad de fuentes renovables, las metodologías principales para la obtención de este hidrógeno, son: El proceso de reformado de metano y la electrólisis en la que se utiliza una corriente eléctrica para descomponer el agua en sus dos principales elementos como son el hidrógeno y el oxígeno [3].

En el proceso de reformado de metano, consiste en un proceso de conversión de metano y agua en el que, a través de una reacción endotérmica sometida a alta temperatura y presión alta, obtenemos como producto hidrógeno y monóxido de carbono. Además, se puede llevar a cabo al mismo tiempo la reacción de desplazamiento del gas de agua que facilita la producción de hidrógeno, aunque deja como producto el CO₂. Se considera una energía verde debido a la conversión de metano y en cierta medida el monóxido de carbono, ambos gases de efecto invernadero en hidrógeno [7].



El mayor inconveniente de la producción de hidrógeno verde, es el elevado coste económico. El coste de manufacturación del hidrógeno usando reformado con vapor tiene un coste tres veces mayor que el de producir una única unidad de energía usando gas natural. Sin embargo, es un reto en que, a pesar de los costes económicos, se está optando por potenciar esta energía ya que su huella medioambiental, es mínima.

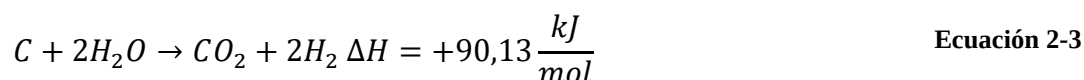
En la producción de hidrógeno verde, se engloban otros tipos de producciones como son la del hidrógeno amarillo, que es producido mediante energía solar y que no tiene emisiones. Este es la característica más importante que tiene, que tiene una baja huella ambiental y una fuente de recursos infinita.

2.2.1.2 Producción del Hidrógeno Azul

La producción de hidrógeno azul, integra los sistemas de captura y almacenamiento de carbono y su utilización. Este sistema se basa en la colección de dióxido de carbono que es producido y emitido a la atmósfera. Su fuente de energía principal, son los hidrocarburos, cuya fuente principal, es considerada el gas natural.

Como metodología principal, tenemos el procedimiento Claus en el que se extrae el azufre del sulfuro de hidrógeno. En las plantas de Claus el sulfuro de hidrógeno en estado gaseoso reacciona con el oxígeno, para extraer el sulfuro y separarlo así en azufre e hidrógeno. El azufre es tóxico, por lo que las emisiones que este proceso produce, aunque sean de medias proporciones, si que son tóxicas y perjudiciales para el medio ambiente[3].

Otra técnica para la producción del hidrógeno es la gasificación del carbón. El carbón se gasifica para producir un gas de síntesis. Este se realiza mediante la reacción endotérmica de carbono con agua en estado gaseoso apareciendo como productos el dióxido de carbono y el hidrógeno. Finalmente, el hidrógeno, ha de ser separado del dióxido de carbono. El dióxido de carbono final, parte se almacena con el hidrógeno, por lo que habrá que usar una purificación posterior, y parte es emitido a la atmósfera, por lo que las cantidades emitidas a la atmósfera, no son altas como ocurre en la producción gris, pero tampoco son tan bajas como en el hidrógeno verde [8].



2.2.1.3 Producción de Hidrógeno Morado

La producción de hidrógeno morado se obtiene a partir del uso de la energía nuclear. Este es producido mediante procesos termoquímicos que son obtenidos gracias a las altas temperaturas proporcionadas por el reactor nuclear. No es una producción en la que se aproveche en si el proceso de fisión o fusión nuclear, sino que son consecuencias de ellas.

La electrólisis, forma parte de este proceso en el que se aprovecha la energía eléctrica producida por los reactores, debido a las altas temperaturas derivadas de la reacción nuclear hace posible que la producción de hidrógeno sea mayor que en una electrólisis común a temperatura ambiente, además de conseguir un hidrógeno de alta pureza, además de la alta eficiencia que demuestra este proceso de producción [9].

2.2.1.4 Producción de Hidrógeno Turquesa

La producción de hidrógeno turquesa es aquella que es obtenida por separación de distintos hidrocarburos. Los principales métodos de producción de este tipo de hidrógeno son: pirólisis y la descomposición catalítica del metano. Son procesos relativamente novedosos y muy similares entre ellos en cuanto a emisiones y eficiencia de producción.

En el proceso de descomposición catalítica del metano es un proceso novedoso, en el que contamos con el carbón sólido como subproducto en lugar de CO₂. Las moléculas de metano que alcanzan los sitios activos de una superficie del catalizador, se descompondrán en hidrógeno y subproductos del carbono (monóxido y dióxido de carbono). Es un proceso que implica transferencia de calor y masa, así como la desactivación final del catalizador debido a la deposición de carbono en la superficie del catalizador [10]. En el apartado 2.2.2.4 se explicará en mayor profundidad este tipo de método de producción.

2.2.1.5 Producción de Hidrógeno Gris

Su producción es a través del reformado con vapor del carbón o gas natural sin adición y el uso o almacenamiento del dióxido de carbono, lo que lo de todos los métodos de producción el que más emisiones emite y por tanto el más contaminante. Es el más usado en la industria petroquímica y en la producción de amoníaco. Aunque es un método más económico que los otros, presenta altas emisiones a la atmósfera, haciendo de este método de un gran inconveniente para el medio ambiente.

2.2.2 Métodos de producción de Hidrógeno

Los métodos de producción de hidrógeno son numerosos y son aplicados en los distintos tipos de hidrógeno, es decir, un único método de producción puede ser utilizado para uno o más tipos de

hidrógeno, es por ello que es de crucial importancia el conocimiento de cómo se realizan estos métodos de producción y como trabajan para obtener hidrógeno.

2.2.2.1 Electrólisis

La electrólisis del agua, consiste en un ánodo, un cátodo, una fuente de alimentación y un electrolito. Se aplica una corriente continua para mantener el equilibrio eléctrico y los electrones fluyen desde el terminal negativo de la fuente de corriente continua hacia el cátodo, ahí se consumen los electrones por iones de hidrógeno para formar hidrógeno. Para mejorar la conductividad, se aplican electrolitos que consisten en iones de alta movilidad en el electrolizador [11].

Los materiales más usados en la electrólisis son; el hidróxido de potasio es el más comúnmente utilizado en la electrólisis del agua, este evita la corrosión provocada por los electrolitos ácidos, el níquel que es un material abundante y de bajo coste. Durante el proceso de electrólisis, los iones de hidrógeno se mueven hacia el cátodo y los iones de hidroxilo se mueven hacia el ánodo. Mediante el uso de membranas, los receptores de gas, recogen hidrógeno y oxígeno que se forman y se alejan hacia el cátodo y el ánodo [11].

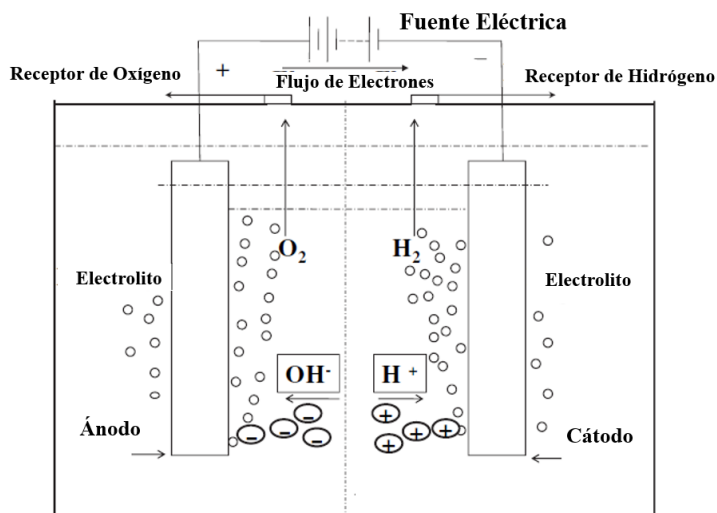


Figura 2-3- Esquema básico de una fuente de electrólisis.[11]

A pesar de que la electrólisis se puede implantar en numerosos tipos de producción como en el hidrógeno morado o verde, así como la simplicidad que presenta el proceso, este método, tiene numerosos inconvenientes como son la baja eficiencia, baja durabilidad y seguridad, gran energía de activación de reacción, dificultades en las transferencias iónicas y numerosos problemas en los elementos del circuito. Es por ello que la electrólisis sigue siendo un objeto de investigación y mejora [11].

2.2.2.2 Reformado de metano con vapor.

Actualmente es el método de producción de hidrógeno más usado, es una tecnología bien establecida y que opera cerca o dentro de los límites teóricos, haciendo de ella que sea la más usada en la industria química. Los materiales que más se usan en este proceso son el nafta, metano y fueloil. Se caracteriza por reacciones en múltiples pasos y condiciones de operación [7].

Se trata de un proceso catalítico que implica la reacción de un gas natural u otros hidrocarburos con vapor de agua, lo que resulta en una mezcla de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y en menor medida agua. El proceso consta de tres reacciones. En el primer paso del reformado, el metano reacciona catalíticamente con vapor de agua en el horno de reformado para producir hidrógeno y monóxido de carbono en un proceso endotérmico. Las reacciones mencionadas son realizadas a unas temperaturas elevadas entre los 800-1000 °C así como a presiones de entre 14-20 bar sobre un catalizador

de níquel. El gas producido del reformador contiene 76% de hidrógeno, 13% de CH_4 , 12% de CO , y 10% de CO_2 [12].

Los productos del reformador, se dirigen a un reactor de intercambio de gas-agua donde el monóxido y el agua, se convierten en dióxido de carbono e hidrógeno. Esta reacción es exotérmica, por lo que se ve favorecida por temperaturas más bajas. Por ello, debido a las altas temperaturas de operación mencionadas en el párrafo anterior, se hace necesario una conversión significativa de reformado de metano, teniendo el gas producido alrededor de un 10% de monóxido de carbono[12].

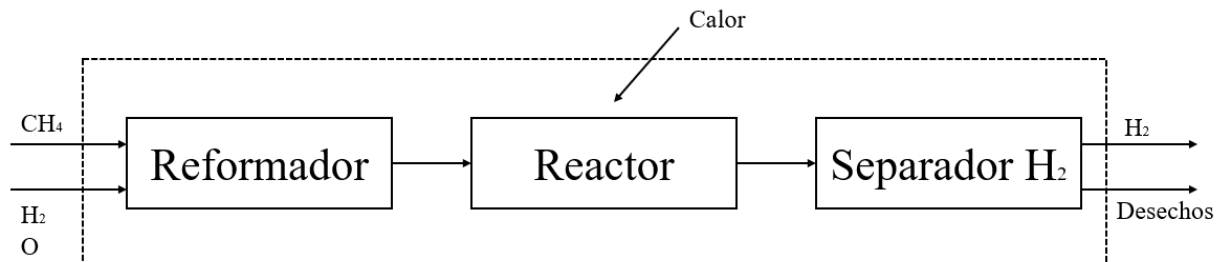


Figura 2-4- Esquema simplificado de planta de reformado de vapor[13].

Sin embargo, los rendimientos energéticos de este método, son bastante escuetos y necesitan mejora, la eficiencia térmica del proceso, es de alrededor del 66,7% y la energética es del 62,7%. La mayoría de la pérdida de energía ocurre dentro del circuito, en el reformador debido principalmente a la irreversibilidad de la combustión y la transferencia de calor. Del porcentaje restante de energía, el 81% se destruye dentro del sistema y el otro 19% sale en la corriente de escape [13].

2.2.2.3 Gasificación del carbono

La gasificación de carbono, es un proceso que convierte materiales crudos a base de carbono en gas sintético mediante el uso de aire, vapor de agua u oxígeno. Se pueden emplear multitud de materiales para producir el gas de síntesis para producir otros gases como son el monóxido, el dióxido de carbono o el metano. La gasificación se realiza a temperaturas altas de alrededor de 900 °C y se utilizan distintas técnicas como la gasificación en lecho fijo, móvil, fluidizado, arrastrado o por plasma.

La más usada y cuya eficiencia es mayor es la gasificación por plasma en la que se producen menos residuos y emisiones, es la más usada en la producción de hidrógeno azul. Es un 50% más eficiente que la gasificación por combustión, un 43% más eficiente que la pirólisis y un 19% más eficiente que otros procesos de gasificación. Tiene múltiples ventajas como son la reducción de producción de alquitrán, conversión de residuos orgánicos en gas de síntesis, los metales residuales pueden recuperarse fácilmente, la escoria se puede usar incluso como material de construcción y la calidad del gas de síntesis es mayor que en otros procesos.

La gasificación ofrece una serie de ventajas, ya que es más eficiente, reduce las emisiones y versatilidad de la producción de energía y productos químicos. La gasificación por plasma, es un tipo de gasificación que está emergiendo como una opción prometedora para tener una producción de un hidrógeno más sostenible y respetuoso con el medio ambiente al tener una huella ambiental considerablemente reducida en comparación con otros métodos de producción [14].

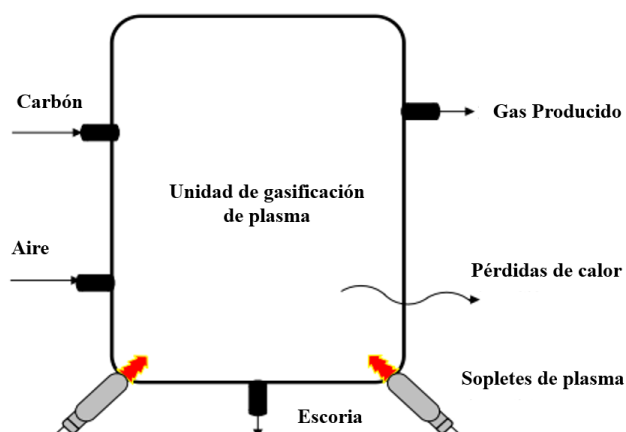


Figura 2-5- Esquema Gasificación por Plasma[14].

2.2.2.4 Descomposición catalítica del metano

La descomposición catalítica del metano, es un proceso de producción de carbono basado en la separación de metano en el que, a través de una reacción endotérmica, deja como productos carbono sólido e hidrógeno. Es un proceso bastante respetuoso con el medio ambiente, debido a que no deja residuos como el monóxido de carbono o dióxido de carbono, haciendo además de este proceso que sea más eficiente debido a la eliminación de etapas como la conversión de gas por agua para el monóxido o la eliminación del dióxido de carbono.



Ecuación 2-2

Simplifica la operación tecnológica y se vuelve una tecnología muy atractiva sobre todo en el campo de las pilas de combustible. Es más fácil retener el carbono en estado sólido y como se ha mencionado con anterioridad, resuelve muchos problemas de emisiones atmosféricas. En cambio, el proceso busca soluciones técnicas sobre todo para aumentar la actividad y estabilidad de los catalizadores, superar las trabas económicas relacionadas con la desactivación y regeneración de los catalizadores, eliminar las impurezas del gas de la alimentación o disminuir el metano residual en la corriente de salida. Además, el aporte de calor inicial es muy alto, haciendo que la activación para la separación del metano, sea muy lenta y costosa.

El proceso ocurre a altas temperaturas, que son superiores a 1000 °C debido al fuerte enlace existente en la molécula de metano. El proceso se compone de tres etapas: a) quimisorción de moléculas de metano en la superficie activa de la película del catalizador, b) disociación progresiva de las moléculas de metano quimisorbidas en carbono e hidrógeno y c) la agregación de hidrógeno elemental en moléculas junto con la nucleación y crecimiento del carbono [15].

2.3 Impurezas presentes al producir Hidrógeno

En este apartado se van a exponer el impacto que tienen distintos componentes como el dióxido de carbono o el metano en las celdas de hidrógeno, así como las distintas impurezas presentes tras la producción de hidrógeno en función de su método. Estas impurezas han hecho que distintas organizaciones internacionales estandaricen y legislen la pureza de hidrógeno para el correcto funcionamiento de las distintas celdas de hidrógeno.

2.3.1 Impacto de Impurezas en Celdas de Hidrógeno

Los distintos tipos de impurezas, tienen distinto impacto dentro de las pilas de hidrógeno, a continuación, en la Tabla 2-1 se reflejan las distintas impurezas, así como el efecto que estas impurezas provocan sobre las celdas de hidrógeno.

Impureza	Daño inducido por exceso de dicha impureza
CO ₂	Tiene un efecto de disolución sobre el hidrógeno. Además, el CO ₂ en altas concentraciones, puede convertirse en CO debido a una reacción inversa del gas de agua lo que lleva a la intoxicación del catalizador
CO	Se une estrechamente con el sitio activo de los catalizadores, disminuyendo la superficie electrolítica efectiva utilizada para la adsorción y oxidación del hidrógeno.
H _x C _x	La mayoría de los hidrocarburos adsorbidos en la capa catalítica, disminuyen el rendimiento. El metano, no contamina la celda en sí, pero sí que diluye el hidrógeno, afectando negativamente al rendimiento.
H ₂ O	Puede transportar impurezas solubles en ella, como son el Na ⁺ y el K ⁺ reduciendo la conductividad de protones en la membrana. Un exceso de H ₂ O provoca una oxidación en las partes metálicas.
Sulfuros	La adsorción de sulfuros en los sitios activos del catalizador, impide la adsorción de hidrógeno en la superficie del catalizador. Los sulfuros adsorbidos, reaccionan con los catalizadores para formar sulfuros estables, degradando de forma irreversible el rendimiento de la pila de combustible.
NH ₃	El ion NH ₄ ⁺ puede reducir la conductividad de protones del polímero iónico. El NH ₃ adsorbido en la superficie del catalizador bloquea los sitios activos.
Haluros	La adsorción de haluros en la capa del catalizador, disminuye el área superficial de los catalizadores. Los iones de cloruro se depositan en la membrana de la celda de combustible al formar cloruros solubles, lo que conduce a la disolución del catalizador.
Material particulado	Las distintas partículas adsorbidas en los sitios activos de los catalizadores de las celdas de combustible, impiden la adsorción de hidrógeno en la superficie del catalizador, obstruyendo así el filtro y dañando los componentes de la celda completa.

Tabla 2-1 Impacto impurezas en celdas de hidrógeno [5].

2.3.2 Composición de distintos tipos de hidrógeno “crudo”

En los métodos de obtención el producto final de la producción es una mezcla de varios gases en el que el predominante es el hidrógeno. Sin embargo, ninguno de los métodos de producción alcanza por encima del 80% de pureza de hidrógeno, por lo que la aparición de gases deseados es variada en función del método seleccionado y por tanto perjudiciales con las pilas de hidrógeno como se ha mencionado previamente.

Proceso	Componente (%)								
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	Ar	Sulfuros	H ₂ O	O ₂
Gasificación del carbón	25-35	35-45	15-25	0,1-0,3	0,5-1	-	0,2-1	15-20	-
Reformado de gas natural	70-75	10-15	10-15	1-3	0,1-0,5	-	-	-	-
Reformado del metano	75-80	0,5-2	20-25	-	-	-	-	-	-
Gas de horno de coque	45-60	5-10	2-5	25-30	2-5	-	0,01-0,5	-	0,2-0,5
Gas de purga de metanol	70-80	4-8	5-10	2-8	5-15	0,1-2	-	-	-
Gas de cola de amoníaco sintético	60-75	-	-	-	15-20	-	-	1-3	10-15
Gas de biomasa	25-35	30-40	10-15	10-20	1	-	0,2-1	-	0,3-1

Tabla 2-2 Componentes del hidrógeno crudo de los distintos procesos de producción.

2.3.3 Estandarización

Como se ha explicado previamente, el impacto que las impurezas tienen sobre las celdas de hidrógeno, así como las impurezas presentes en el hidrógeno producido hacen que distintas organizaciones internacionales hayan tenido que estandarizar el número y cantidad de impurezas presentes en una celda de hidrógeno. La Sociedad de Ingenieros de la Automoción junto con la Organización Internacional de Estandarización, más conocida por sus siglas en inglés ISO, definieron los distintos tipos de pureza del hidrógeno y los estandarizaron en el año 2015 la versión más actualizada es la ISO 14687:2019 [16] (Tabla 2-3).

Componente	ISO 14687:2019
Pureza del Hidrógeno	99,97%
Gases que no sean H ₂	300 ppm
H ₂ O	5 ppm
HC Totales	-
HC sin metano	2 ppm
Metano	100 ppm
O ₂	5 ppm
He	300 ppm
Ar	300 ppm
N ₂	300 ppm
CO ₂	2 ppm
CO	0,2 ppm
Sulfuros	0,004 ppm
HCHO	0,2 ppm
HCOOH	0,2 ppm
NH ₃	0,1 ppm
Haluros	0,05 ppm
Material particulado	1 mg/kg

Tabla 2-3 Componentes y concentración según ISO 14687:2019 [16].

En esta tabla se indica la concentración de impurezas que debe haber en una pila de hidrógeno, en la norma se pueden encontrar hasta 14 diferentes tipos de impurezas y sus perjuicios. Las impurezas son: Agua, hidrocarburos, argón, dióxido de carbono, oxígeno, helio, nitrógeno, monóxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, formaldehídos, ácido fórmico, amoníaco, haluros y partículas de materia máximas [5]. En China, cuentan además con una norma propia de estandarización para la regulación de impurezas en una mezcla de hidrógeno, la norma GB/T 3634.2-2011. A diferencia con la norma ISO y SAE en ellas se diferencian los distintos tipos de hidrógeno en función de su pureza. Se pueden diferenciar tres tipos principales de hidrógeno: hidrógeno puro con un 99,99% de pureza; hidrógeno de alta pureza con un 99,999%; y el hidrógeno ultra puro con un 99,9999% de pureza. La versión más actualizada de esta norma es la GB/T 37244-2018 en el año 2018 [17].

2.4 Purificación de hidrógeno

Como ya se ha expuesto anteriormente, en la producción del hidrógeno no se alcanza un porcentaje volumétrico de pureza muy elevado, por lo que, se deberá recurrir a métodos de purificación para posteriormente aplicarla en distintos ámbitos y materiales. Las pilas de hidrógeno, como se ha expuesto en el apartado anterior, necesitan de una pureza de hidrógeno superior al 99%, por lo que es necesario recurrir a métodos que puedan purificar ese hidrógeno producido. Estos métodos, varían tanto en la forma de explotarlos, como en los materiales o condiciones usados en cada uno de los métodos de producción.

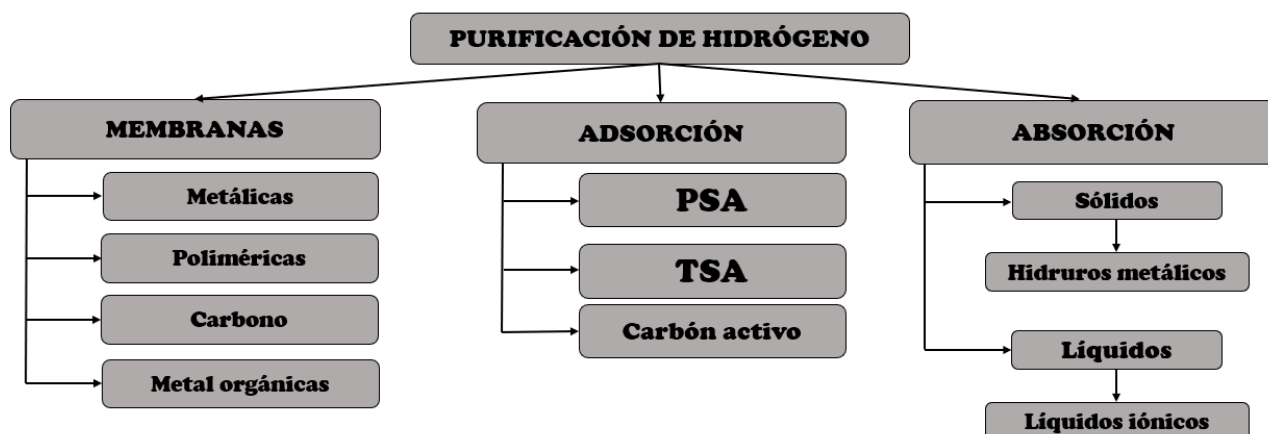


Figura 2-6- Organigrama Purificación de Hidrógeno

2.4.1 Métodos de purificación mediante membrana

El uso de membranas para la purificación de hidrógeno ha experimentado un importante crecimiento en los últimos años. Este crecimiento se atribuye a las numerosas ventajas que ofrecen las membranas, así como a la versatilidad en las condiciones de operación que permiten. Existen diversos tipos de membranas con una amplia gama de materiales, lo que conlleva una diversidad de propiedades y enfoques para la purificación del hidrógeno.

2.4.1.1 Membranas metálicas

Este método es una tecnología emergente en cuanto a separación y purificación, debido principalmente a las siguientes ventajas que ofrece: flexibilidad y simplicidad a la hora de operarlo, estructura compacta, bajo consumo energético y sus bajos perjuicios al medio ambiente. Normalmente, se utilizan membranas metálicas y poliméricas, aunque también están cogiendo fuerza las membranas de nanomateriales.

En las membranas metálicas, existen una serie de pasos que todo proceso de separación mediante membrana debe seguir. Los pasos a seguir son los siguientes: i) Adsorción disociativa de hidrógeno en la interfaz gas-metal, ii) Adsorción del hidrógeno atómico en el interior del metal, iii) Difusión del hidrógeno atómico a través de la membrana, iv) Recombinación del hidrógeno atómico para formar moléculas de hidrógeno en la interfaz metal/permeado gaseoso y v) Desorción del hidrógeno molecular.[18]

Las membranas tienen una anchura de entre unas decenas a unas centenas de micrómetros para asegurar una suficiente resistencia mecánica. Cuando una membrana es muy ancha, superando las centenas de micrómetros ya mencionados anteriormente, aumenta los costes y reduce la permeabilidad el hidrógeno. [5]

Los elementos del grupo del anadio como el vanadio niobio o tantalio presentan una estructura y redes distintas que resultan en una mayor permeabilidad del hidrógeno y una mayor resistencia mecánica en comparación con el paladio. Estos exhiben una mejor capacidad de disociación y adsorción del hidrógeno. A pesar de las ventajas mencionadas, no logran solucionar el problema de la fragilidad del hidrógeno, ya que la adsorción disociativa del hidrógeno requiere una mayor energía de activación. Esto implica que se necesitan mayores presiones y temperaturas en comparación con el paladio [18].

2.4.1.2 Membranas poliméricas

Estas membranas, se basan principalmente en las distintas tasas de permeabilidad que ofrecen a través de una membrana polimérica. La polisulfona y la poliimida son los polímeros más comunes usados en este método de purificación.

Las membranas poliméricas, son un método de purificación de hidrógeno de bajo coste y con una facilidad de manufacturación y procesamiento muy altas en comparación con otros tipos de membranas. En este tipo de membranas, la cinética del hidrógeno es muy favorable debido a su diámetro cinético, así como la capacidad de adsorción del dióxido de carbono es mayor debido a que aumentan sus propiedades termodinámicas [19].

Las membranas de polisulfona, son usadas principalmente en la separación de sulfuro de hidrógeno, permite el control de la tasa de permeabilidad, así como de los diferentes componentes presentes en el compuesto. Sin embargo, la separación del sulfuro de hidrógeno, en este tipo de elementos, es muy compleja debido a que el diámetro de interacción de las moléculas es muy pequeño, por lo que complica la permeabilidad y el flujo en la separación de dicho elemento [20].

Las membranas de poliamida, muestran mejores resultados que la polisulfona en cuanto a rendimientos de separación, así como una mayor estabilidad en condiciones más desfavorables. Sin embargo, no reúnen los requisitos para purificar correctamente el hidrógeno por lo que se están estudiando nuevas estrategias como el “crosslinking” en la que se ha demostrado que es un método muy efectivo para optimizar la estructura y propiedades del material. El “crosslinking”, aporta un mayor índice de difusión selectiva a las membranas para la separación de hidrógeno/dióxido de carbono [19].

2.4.1.3 Membranas basadas en carbono

Producidas por la carbonización de los precursores poliméricos a grandes temperaturas y bajo una atmósfera controlada, tienen múltiples ventajas como son la alta capacidad de resistencia a la corrosión, una alta estabilidad térmica y excelentes permeabilidades comparadas con las membranas poliméricas. La estructura de este tipo de membranas, está compuesta por microporos que facilitan la adsorción y las constricciones que son unos microporos de menor tamaño que son los responsables del mecanismo de tamizado molecular de la permeación de gas observado en este tipo de membranas.

En este tipo de membranas, existen varios métodos de purificación en el que se sobresale uno de ellos que es capaz de adsorber el 95% del dióxido de carbono presente y retener un 99,9% de hidrógeno puro operando a 20 bares de presión y a una temperatura media de 20 °C. Este método es conocido como la membrana de carbono de dos etapas.

Las propiedades de las membranas pueden verse modificadas en función del control de adsorción y las características de difusión de las membranas. Varias estrategias han sido estudiadas para mejorar la eficiencia de separación de hidrógeno en las que se pueden incluir: i) Cambios en las condiciones de carbonización como la atmósfera, velocidad e calentamiento, periodos de permanencia, temperatura de termo estabilización o la temperatura final de carbonización, ii) Pretratamiento de la solución precursora mediante mezcla de polímeros o adición de rellenos de nanopartículas y aditivos, iii) Tratamientos posteriores de las membranas a través de envejecimiento de las mismas de forma natural o con atmósfera oxidante y iv) Modificación de la superficie del sustrato [18].

2.4.1.4 Membranas metal-orgánicas

Las membranas metal-orgánicas representan una novedosa clase de materiales sólidos porosos híbridos orgánicos-inorgánicos con estructuras geométricas y cristalinas regulares. Están compuestas por iones metálicos o clusters de iones metálicos conectados por conectores orgánicos. En comparación con otros materiales porosos, este tipo de membranas, tienen numerosas ventajas como son la variabilidad estructural, ultra alta porosidad, apertura uniformes y ajustables, propiedades ajustables a la superficie interna, entre otras [21].

2.4.2 Métodos de absorción

Los métodos de absorción son aquellos en los que las moléculas de las impurezas, se incrustan la estructura interna del material absorbente, estas impurezas son absorbidas por los poros o intersticios del material absorbente por lo que pueden difundirse en su interior. La penetración de las moléculas impuras es más profunda en el material lo que conlleva a interacciones más fuertes.

2.4.2.1 Separación por hidruros metálicos

Este método de separación se refiere a la purificación de hidrógeno utilizando aleaciones de almacenamiento de hidrógeno para absorber y desorber hidrógeno de manera reversible. Las moléculas de hidrógeno, se descomponen en átomos de hidrógeno catalizados por aleaciones de almacenamiento de hidrógeno al reducir la temperatura y presión. Luego, se generan hidruros metálicos a través de procesos de difusión, transición de fase o reacción de combinación. Las impurezas quedan atrapadas entre las partículas metálicas. Posteriormente, la temperatura, se eleva y se reduce la presión, las impurezas atrapadas en la estructura, se liberan de las partículas metálicas y el hidrógeno, sale de la red cristalina [22].

Las aleaciones, pueden ser de titanio, circonio o incluso de magnesio según el tipo del elemento principal. El rendimiento de estas aleaciones determina la eficiencia de purificación, por lo que la estabilidad química y la tolerancia de las aleaciones de almacenamiento de hidrógeno, pueden mejorarse y las influencias de las impurezas pueden reducirse mediante modificación de estas aleaciones. Las aleaciones metálicas, generalmente presentan una gran cantidad de cavidades compatibles con la absorción de hidrógeno, tanto en estado gaseoso o líquido [23].

2.4.2.2 Absorción mediante líquidos iónicos

El uso de líquido iónico para la absorción de hidrógeno es usado principalmente para absorber dióxido de carbono, siendo muy eficiente en cuanto a retención de CO_2 se refiere. Las condiciones de absorción para este líquido se han probado en distintas condiciones, siendo las más eficaces aquellas que las temperaturas son bajas rondando los 10 °C. Sin embargo, no son tan eficientes como los métodos de adsorción o absorción en sólidos como se menciona en el apartado anterior [24].

2.4.3 Métodos de adsorción

Los métodos de adsorción, las moléculas de las impurezas, se adhieren a la superficie del adsorbente sin penetrar en su estructura interna. Las moléculas que se adsorben son denominadas adsorbato, mientras que el material que adsorbe, se denomina adsorbente. La adsorción es provocada por las fuerzas de atracción intermoleculares como las fuerzas de Van der Waals, estos son enlaces físicos o enlaces de hidrógeno denominados en los procesos de adsorción como enlaces químicos [25].

2.4.3.1 Método TSA

Similar al PSA, el método de “Temperature Swing Adsorption” (TSA) se usan materiales adsorbentes para separar el hidrógeno del resto de impurezas, sin embargo, se ajusta la temperatura de manera cíclica, para mejorar la eficiencia del proceso. En estos sistemas, se requiere una temperatura de regeneración más alta para obtener una capacidad de trabajo eficiente para beneficiar al consumo de calor mejorado. El diámetro del absorbedor debería ser un poco más grande para lograr una capacidad de tratamiento de gas apreciable. La facilitación de la regeneración del adsorbente y la desorción del carbono capturado, es menos desafiante y resulta en una reducción de la complejidad del proceso [26].

2.4.3.2 Métodos PSA

El “Pressure Swing Adsorption” (PSA) en inglés y traducido al español como adsorción por oscilación de presión es uno de los métodos implementados en la purificación de hidrógeno debido a la diferente capacidad de adsorción de distintos materiales. Por tanto, en función del adsorbente que se utilice, se tendrá una capacidad de adsorción distinta para un mismo compuesto.

El adsorbente es sometido a una presión mientras que fluye el gas, por lo que el adsorbente, en función de las distintas barimetrías aplicadas tendrán una mayor o menor capacidad de adsorción. Los principales compuestos adsorbidos durante este proceso, son CO , CO_2 y CH_4 . En el proceso de PSA, los distintos adsorbentes son utilizados para adsorber CO_2 ya que es el compuesto que más se ha estudiado y que mejores rendimientos presenta. Distintos adsorbentes, muestran una gran capacidad de adsorción de CO_2 para purificar el hidrógeno. Uno de los más utilizados es la arcilla de silicato de aluminio e

hidroxilo, que purifica el hidrógeno producido por la biomasa. Además, la arcilla también es capaz de adsorber y separar el sulfuro de hidrógeno, dando lugar a un único compuesto de hidrógeno [5].

Se debe tener en cuenta, que los adsorbentes tendrán una capacidad mayor o menor de purificación en función de las condiciones a las que se someta el adsorbente. Este puede verse afectado por multitud de factores como son humedad, presión, caudal de entrada o temperatura. Para optimizar los procesos, se han llegado a usar distintos tipos de adsorbentes, mejorando así la eficiencia del proceso y consiguiendo una mezcla de hidrógeno mucho más pura. La ventaja del uso de adsorbentes, es que la mayoría de adsorbentes, se pueden recuperar con un proceso de desorción haciendo así que se pueda volver a purificar con un mismo adsorbente [27].

2.5 Compuestos más utilizados en procesos de adsorción de CO₂

En el proceso de adsorción, como ya se ha mencionado anteriormente, las moléculas que se adhieren con más eficacia y que a la vez son las más estudiadas, son aquellas que adsorben CO₂. Es por ello, que existen una gran variedad de compuestos con distintas granulometrías y como distintas variantes dentro de un mismo compuesto. La adsorción, dependerá además de múltiples factores, como son el tratamiento previo a su utilización, la variante del compuesto que se utilice, la presión y temperatura a la que sean sometidos, la estructura interna del compuesto o la humedad. Es por ello, que en los distintos procesos de adsorción se utilizan unos compuestos que son los más utilizados en los procesos de adsorción debido a su eficiencia a la hora de adsorber diversas impurezas.

2.5.1 Carbón activo

El carbón activo es un adsorbente que puede ser sintetizado mediante procesos de activación física, química o mediante combinación de ambos. La activación física se realiza mediante un proceso de dos etapas en la que implica la carbonización de un precursor inicial en una atmósfera inerte y que posteriormente se activa el carbón enriquecido a temperaturas de entre 800-1000 °C, junto con los agentes activadores como el vapor de agua, el dióxido de carbono, monóxido de carbono, nitrógeno o aire. Por otro lado, la activación química para la producción del carbón activo, consiste en un proceso de carbonización y activación en una única etapa con una atmósfera inerte a temperaturas entre los 400-600 °C después de que el precursor inicial es impregnado con agentes químicos activadores [28].

La estructura del carbón activo, es amorfa, con un alto grado de porosidad, cuya granulación puede ser en polvo, esférica, extruida, en perlas, fibra o incluso tela. La forma de los poros también es variada, cilíndricos, rectangulares o irregulares con unos diámetros de 0,8-10 micrómetros (microporos), 10-50 nanómetros (mesoporos) y de los 50-2000 nm (macroporos). Una de las principales ventajas en la producción de este compuesto, es que puede ser sintetizado desde cualquier material carbonáceo, por lo que el producto puede presentar una gran pureza en carbono con un bajo coste de producción. Exhibe áreas superficiales mayores que las zeolitas de entre los 700-1800 m²g⁻¹ después de la carbonización y activación [28].

La gran cantidad de microporos en la estructura, hace que la capacidad para adsorber CO₂ y CH₄ sea muy alta y eficiente, sin embargo, la energía de adsorción para el CO₂ es mayor, lo que indica que se adsorberá una mayor cantidad de CO₂ que de CH₄. Esto es debido a que la temperatura crítica del CO₂ es mucho mayor, lo que la hace menos volátil y con una mayor facilidad de adsorción en comparación con el CH₄. Hay que tener en cuenta, que la polarizabilidad del CO₂ puede mejorar sus interacciones con la superficie [29].

En comparación con las zeolitas, el mecanismo de adsorción es muy diferente. Las zeolitas presentan una mejor capacidad de adsorción de CO₂ puro en comparación con el carbón activo. Por el contrario, la capacidad de adsorción de las zeolitas aumenta con mayor lentitud con el aumento de presión, lo que indica esta diferencia entre los mecanismos de adsorción entre las zeolitas y el carbón activo. Las propiedades físicas, la distribución del tamaño de los microporos, el volumen de los microporos y las densidades a granel, son factores que, a alta presión, hace que los carbones activos adsorban CO₂. Otros

factores determinantes en la adsorción de CO₂ y CH₄, son las condiciones de síntesis, la modificación de la superficie y las fuentes de carbono.

Las ventajas que ofrece el carbón activo para la captura de dióxido de carbono incluyen, bajo coste, buena estabilidad térmica a altas temperaturas bajo atmósferas inertes, baja reactividad ácido-base, alta capacidad de adsorción a presión ambiente, estructura porosa bien desarrollada, gran área superficial porosa, química y estructura de poros ajustables, buenas propiedades mecánicas, gran estabilidad en condiciones húmedas, fácil regeneración y que puede ser usado en condiciones ambientales con presiones atmosféricas y temperaturas moderadas [29].

Las capacidades de adsorción del carbón activo, varían entre los 1,32-2,43 mmol g⁻¹ a 25 °C y 0,34-0,73 mmol g⁻¹ a 100 °C. Aquellos carbones activos aminados, es decir con presencia de nitrógeno en el carbón activo, presentan unas tasas de adsorción de 1,55-1,95 mmol g⁻¹ a 25 °C y 0,43-0,59 mmol g⁻¹ a 100 °C. Demuestra, por tanto, que la relación de adsorción/temperatura es que a mayores temperaturas menor es la tasa de adsorción y que aquellos adsorbentes que presentan nitrógeno en su estructura, puede desempeñar un papel importante en la adsorción de dióxido de carbono. Hay que tener en cuenta, que todos los carbones, han sido sometidos a presiones no mayores a 1 bar de presión [28]. En la Tabla 2-4 se refleja un resumen sobre los adsorbentes mencionados anteriormente, así como las condiciones de operación y cantidad adsorbida de dióxido de carbono adsorbido en mmol g⁻¹.

Carbón activo	Cantidad adsorbida (mmol g⁻¹)	Temperatura (°C)	Presión (bar)
Común	1,32-2,43	25	1
Común	0,34-0,73	100	1
Aminado	1,55-1,95	25	1
Aminado	0,43-0,59	100	1
Común	18,2	40	80
WV1050	11	20	15

Tabla 2-4 Carbones activos, condiciones y cantidades de CO₂ adsorbidas.

2.5.2 Silicatos

Los adsorbentes compuestos principalmente por sílice, son materiales que tienen un canal mesoporoso cilíndrico regular con un diámetro de poro de 2 a 30 nanómetros y una gran área superficial de entre los 700-1500 metros cuadrados. Los materiales de sílice mesoporosos pueden usarse para adsorber el CO₂ debido a la alta estabilidad química y térmica, un diámetro de poro ajustable, una gran área superficial específica y fácil funcionalización de la sílice. El adsorbente MCM-41, MCM-48, SBA-15, SBA-16 son materiales muy usados de sílice mesoporosos.

El SBA-15 fue sintetizado y estudiado bajo condiciones ácidas y se investigó para ver la captura de CO₂ a través de un flujo de este gas de forma pura. Se concluyó que a 30 bares de presión mostró una gran capacidad de adsorción de CO₂ con una cantidad de CO₂ adsorbida de entre 5,5-23,5 mmol g⁻¹ en un rango de temperaturas entre los -50 y los 25 °C. También se estudió el mismo material con una estructura microporosa y su cantidad adsorbida variaba entre los 1,05-1,39 mmol g⁻¹ con temperaturas entre los 0-10 °C. Con lo que se concluye que la el volumen de los poros presentan un campo potencial fuerte para ayudar a adsorber más moléculas de CO₂ [28]. En la Tabla 2-5 se refleja un sumario sobre los adsorbentes mencionados anteriormente.

Silicato	Cantidad adsorbida (mmol g ⁻¹)	Temperatura (°C)	Presión (bar)
SBA-15 mesoporoso	5,5-23,5	-50 a 25	30
SBA-15 microporoso	1,05-1,39	0 a 10	30

Tabla 2-5 Silicatos, condiciones y cantidades de CO₂ adsorbidas.

2.5.3 Zeolitas

Las zeolitas sintéticas son un tipo de adsorbente que es de los más usados en la industria ya que presentan una estructura de silicato cristalina microporosa tridimensional compuesta por canales interconectados con tamaños de poro uniformes que van desde los 0,5-1,2 nanómetros. Esta zeolita sintetizada, tiene un rango de área de superficie específica de alrededor de 400-925 m²g⁻¹. La presencia de aluminio en la estructura del silicato, hace que se genere una carga negativa en el oxígeno que rodea al átomo de aluminio sustituido en el marco de la zeolita cuando el silicio puro en el sitio tetraédrico de los marcos de la zeolita es sustituido. Esto es compensado por cationes alcalinos intercambiables en el canal del marco de la zeolita, lo que permite a las zeolitas se utilicen para la adsorción de CO₂ [28]. La formación de zeolitas de forma natural, es similar a la superposición simple de materiales bidimensionales. Las cenizas volcánicas que caen al suelo desde las erupciones volcánicas, se acumulan en la tierra, bajo condiciones adecuadas, se puede encontrar y formar depósitos de zeolita natural [29].

Las zeolitas, son sintetizadas utilizando una fuente de sílice, alúmina, un agente estructurante inorgánico y/u orgánico en un medio acuoso básico mediante el método hidrotérmico. Las zeolitas microporosas suelen sufrir transformaciones en la estructura como hinchamiento o columnado que hacen que cambien la estructura interna volviéndose zeolitas macroporosas siendo así zeolitas más desordenadas y delaminadas. Debido a las diversas características que encontramos en las zeolitas, podemos sintetizar y encontrar numerosas variantes, cada una con una capacidad de adsorción distinta [28].

Los compuestos a los que las zeolitas presentan mayor capacidad de adsorción son frente al CO₂ y el CH₄. Sin embargo, la cantidad de adsorción del CH₄ frente a la de CO₂ es mucho menor para distintos tipos de zeolitas. El CO₂ presentan grandes momentos cuadrupolares y un alto grado de polarizabilidad, por lo que es fuertemente adsorbido por las zeolitas que tienen altos gradientes eléctricos. Por el contrario, el CH₄ al no tener ni cuadrupolo, ni dipolo, solo puede ser adsorbido a través de las fuerzas de Van der Waals que son débiles y están muy relacionadas con el volumen de los poros y el área superficial específica de las zeolitas [29].

La afinidad de las zeolitas hacia el CO₂ varía según el tipo y ubicación de los cationes adicionales. Las zeolitas tipo FAU muestran un enriquecimiento de moléculas de CO₂ en ciertos sitios, mientras que, en otras variantes, los cationes alcalinos grandes pueden bloquear el camino de difusión del CO₂, lo que resulta en efectos de segregación. La relación entre la cantidad de silicio y aluminio presente en la estructura de la zeolita también será determinante en la capacidad de adsorción al CO₂, con zeolitas con una menor relación entre estos dos, se muestra un mejor rendimiento en la adsorción debido a su mayor gradiente eléctrico [29]. La adsorción de CH₄ en las zeolitas, se ve afectada principalmente por el volumen de poros y el área superficial específica del material como se ha mencionado anteriormente, a diferencia de la adsorción del CO₂ muestra que la cantidad adsorbida del CO₂ es mucho mayor que la del CH₄ y que, además, independientemente del tipo o variante de zeolita que se utilice como adsorbente, la cantidad de CH₄ adsorbida no muestra grandes diferencias entre unas y otras [29].

Las condiciones a las que se somete a la zeolita para estudiar su capacidad de adsorción, concluyeron que en zeolitas como la LiX, a bajas presiones presentan una baja capacidad de adsorción de CO₂ (de entre 3,29-4,38 mmol g⁻¹) mientras que a altas presiones (mayores de 10 bar) y a temperaturas entre los 20-50 °C, presentan una gran capacidad de adsorción de CO₂ (entre los 4,43-5,51 mmol g⁻¹). Otros tipos de zeolita como la sintetizada NaX de microesferas presentan unas capacidades de adsorción a 25 °C y

entre 1-10 bares de presión de entre 5,16-7,09 mmol g⁻¹. Aquellas zeolitas, como la ZSM-5, zeolita Y o la zeolita beta, que fueron sometidas a grandes presiones de hasta 200 bares de presión y unas temperaturas similares a las mencionadas con la zeolita LiX y la NaX, mostraron grandes capacidades de adsorción de entre los 14-72 mmol g⁻¹ [28].

Las ventajas del uso de zeolitas microporosas como adsorbente para el CO₂ incluyen un efecto de tamizado molecular que muestra una gran capacidad de selección de moléculas específicas para pasar a través de sus poros, alta capacidad de selección del CO₂ (de 5 a 10 veces mayor que los materiales carbónicos), grandes superficies de adsorción, porosidad muy regular, canales porosos interconectados y las estructuras selectivas de forma que muestran una gran capacidad de discriminación de moléculas en función del tamaño y forma [28].

Sin embargo, las zeolitas presentan numerosos inconvenientes; su capacidad de adsorción se ve reducida cuando existen presencia de impurezas como son los nitratos o sulfatos en el gas y una baja tasa de reacción en el proceso de regeneración debido a la gran cantidad de energía que se requiere para la desorción de vapor de agua de la zeolita [28]. A continuación, en la Tabla 2-6 se refleja un resumen sobre las distintas zeolitas sintéticas, condiciones de operación a las que han sido sometidas y la cantidad de dióxido de carbono absorbido en mmol g⁻¹.

Zeolita	Cantidad adsorbida (mmol g⁻¹)	Temperatura (°C)	Presión (bar)
LiX	3,29-4,38	20-50	<10
LiX	4,43-5,51	20-50	>10
NaX	5,16-7,09	25	1-10
Y, beta o ZSM-5	14-72	20-50	200
Zeolita 4A	5,9	0	10
Zeolita 13X	6,0	0	10
Zeolita 13X	4,95	70	10
Y, beta, ZSM-5	4,2	30	1
Zeolita sintetizada	6,3	10	273

Tabla 2-6 Zeolitas, condiciones y cantidades de CO₂ adsorbidas.

2.5.4 Comparación de adsorbentes, condiciones y cantidades de CO₂ adsorbidas

En el siguiente apartado se muestra una tabla resumen comparando los adsorbentes anteriormente mencionados para tener una visión global sobre los adsorbentes y las condiciones. La comparación entre las distintas variantes y adsorbentes, concluyen que, a mayores presiones, las cantidades adsorbidas aumentan, en cuanto a la temperatura, a menores temperaturas la cantidad de dióxido adsorbida es mayor y para finalizar, la estructura cristalina y tamaño de poros.

Se observa en la Tabla 2-7 por tanto que aquellas que ofrecen unas mayores cantidades de cantidad adsorbida, son las zeolitas. Observando dentro de las zeolitas, encontramos a la Zeolita 13X como un adsorbente sintético que, con condiciones de trabajo fácilmente alcanzables, logra altos rendimientos, así como la zeolita 4A. En el caso de los silicatos, se observa como tienen también unos altos rendimientos, pero con unos rangos de cantidad adsorbida muy amplios.

Zeolita	Cantidad adsorbida (mmol g⁻¹)	Temperatura (°C)	Presión (bar)
LiX	3,29-4,38	20-50	<10
LiX	4,43-5,51	20-50	>10
NaX	5,16-7,09	25	1-10
Y, beta o ZSM-5	14-72	20-50	200
Zeolita 4A	5,9	0	10
Zeolita 13X	6,0	0	10
Zeolita 13X	4,95	70	10
Y, beta, ZSM-5	4,2	30	1
Zeolita sintetizada	6,3	10	273
Silicato	Cantidad adsorbida (mmol g⁻¹)	Temperatura (°C)	Presión (bar)
SBA-15 mesoporoso	5,5-23,5	-50 a 25	30
SBA-15 microporoso	1,05-1,39	0 a 10	30
Carbón activo	Cantidad adsorbida (mmol g⁻¹)	Temperatura (°C)	Presión (bar)
Común	1,32-2,43	25	1
Común	0,34-0,73	100	1
Aminado	1,55-1,95	25	1
Aminado	0,43-0,59	100	1
Común	18,2	40	80
WV1050	11	20	15

Tabla 2-7 Resumen de Adsorbentes, condiciones y cantidades de adsorción.

3 DESARROLLO DEL TFG

A continuación, se presentará el desarrollo de este trabajo en el que se describirán los adsorbentes utilizados, las condiciones de trabajo para cada uno de ellos, las diferentes granulometrías de los adsorbentes utilizados, las expresiones empleadas para interpretar los resultados y una explicación detallada del dispositivo experimental, así como las medidas a considerar para llevar a cabo un ensayo de adsorción. En la Figura 3-1, se refleja un breve esquema sobre las condiciones trabajadas, los tipos de adsorbentes y el compendio de granulometrías utilizadas.

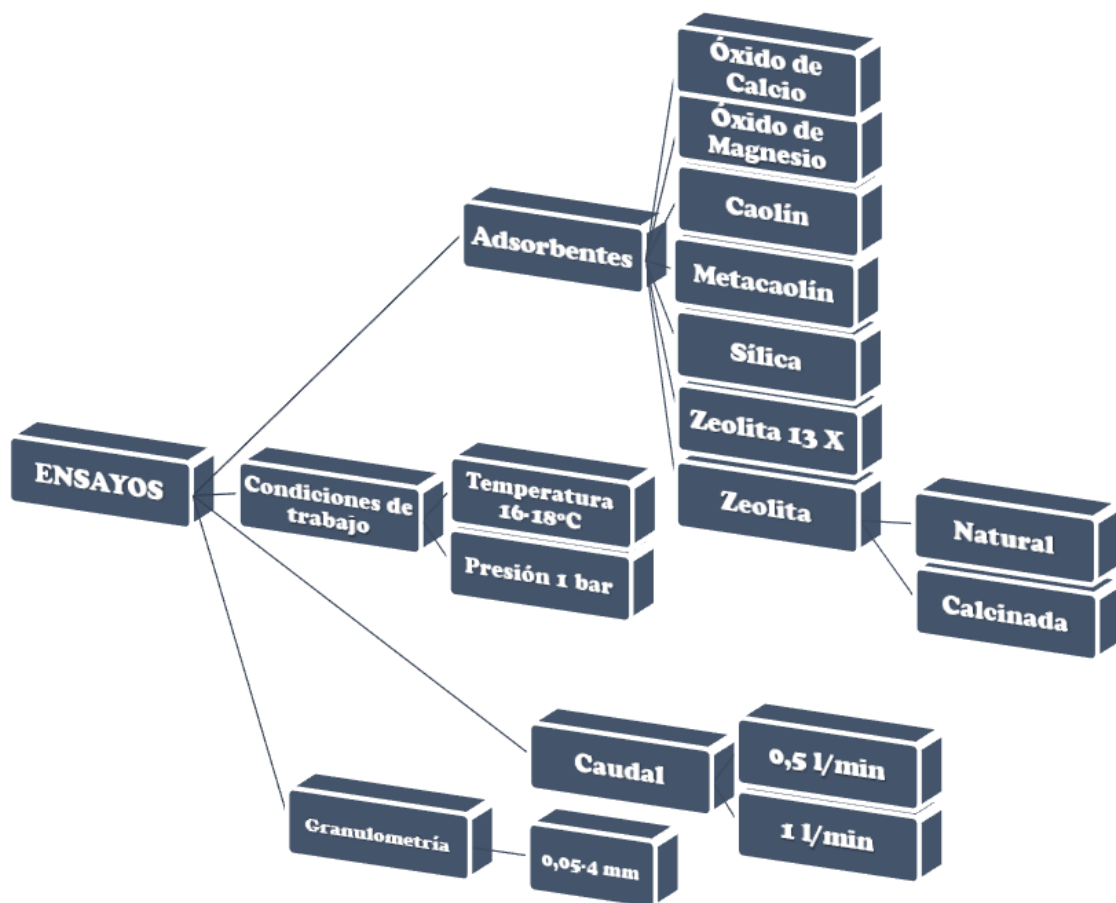


Figura 3-1 Factores de los ensayos.

3.1 . Adsorbentes ensayados

En este apartado, se pretende exponer un pequeño sumario con las condiciones trabajadas, una explicación gráfica de las curvas granulométricas de los distintos adsorbentes utilizados, así como la explicación particular de cada adsorbente. Para cada adsorbente se exponen sus características más importantes como la composición o el pretratamiento realizado antes de ser usados en un ensayo.

3.1.1 Condiciones y granulometrías usadas

Durante el proceso de experimentación, se han utilizado un total de ocho adsorbentes diferentes; óxido de calcio, caolín, óxido de magnesio, metacaolín, zeolita natural, zeolita calcinada, zeolita 13X, silica gel. Para cada adsorbente se han realizado un total de dos ensayos en el que la única condición que se ha variado ha sido el caudal de entrada del gas de síntesis (0,5-1 l/min). Además, para determinados adsorbentes se han estudiado el efecto de distintas granulometrías para analizar la influencia del tamaño de partícula en el proceso.

Para la granulometría de cada uno de los adsorbentes mediante tamizado de la muestra. Para ello se ha pesado una cantidad inicial de 200 gramos de muestra seca que se hace pasar a través de una serie de tamices con apertura comprendida entre 0,05-4 mm. El resultado final de las granulometrías obtenidas para cada uno de los adsorbentes se refleja en la Figura 3-2. En el caso de la zeolita natural y calcinada, así como el caolín y metacaolín se ha considerado que ambas tienen las mismas granulometrías ya que provienen del mismo compuesto y el tamaño de grano, no se ha modificado.

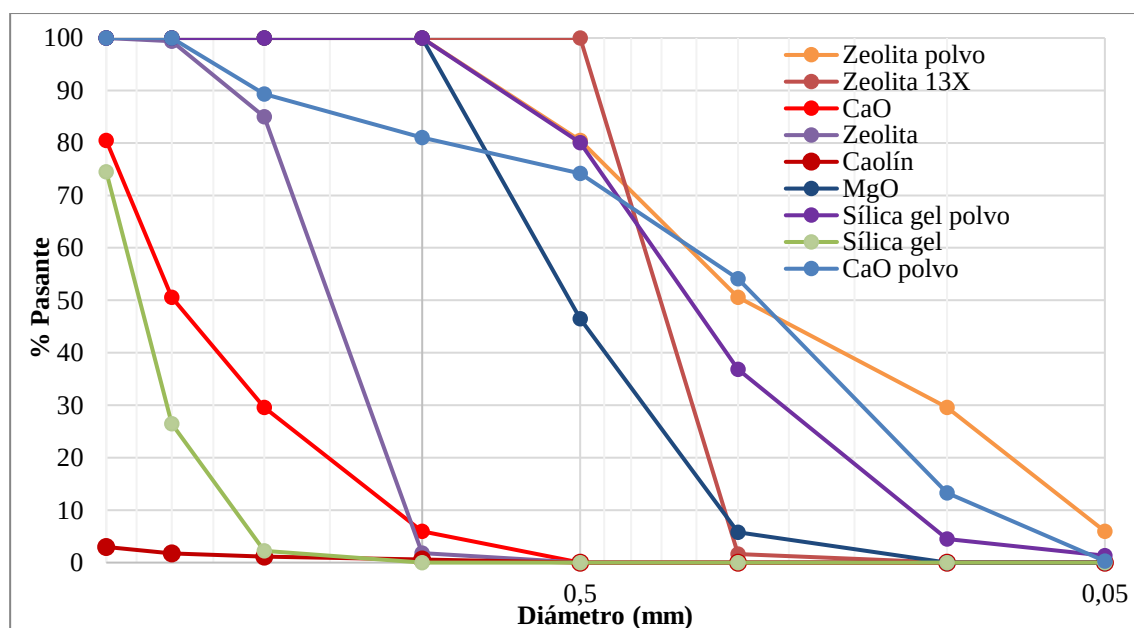


Figura 3-2 Granulometría compuestos.

Antes de cada ensayo de adsorción es necesario hacer un pretratamiento del adsorbente con la finalidad de eliminar la humedad existente en los materiales y aumentar así la eficacia de adsorción. Dicho tratamiento consiste en el secado en una estufa a una temperatura de 105 °C durante un tiempo aproximado de 24 horas. Pasado ese tiempo, los materiales se han introducido en un desecador hasta su utilización a temperatura ambiente. A continuación, en la Tabla 3-1 se reflejarán el número de ensayos realizados, los adsorbentes utilizados, caudales para cada adsorbente y la masa usada en cada ensayo. Recordar que todos los ensayos fueron realizados con presión 1 bar y en un rango de temperaturas de entre 16-18°C.

Número de ensayo	Adsorbente	Caudal(l/min)	Masa (g)
1.	Óxido de calcio	0,5	236
2.	Óxido de calcio	1	233
3.	Óxido de calcio polvo	0,5	172
4.	Óxido de calcio polvo	1	155
5.	Óxido de magnesio	0,5	197
6.	Óxido de magnesio	1	188,2
7.	Caolín	0,5	248
8.	Caolín	1	283
9.	Caolín polvo	0,5	135
10.	Caolín polvo	1	140
11.	Metacaolín	0,5	270
12.	Metacaolín	1	218
13.	Metacaolín polvo	0,5	135
14.	Metacaolín polvo	1	135
11.	Zeolita natural	0,5	295
12.	Zeolita natural	1	310
13.	Zeolita natural polvo	0,5	358
14.	Zeolita natural polvo	1	338
15.	Zeolita calcinada	0,5	300
16.	Zeolita calcinada	1	300
17.	Zeolita calcinada polvo	0,5	289
18.	Zeolita calcinada polvo	1	251
19.	Sílica gel polvo	0,5	259
20.	Sílica gel polvo	1	225
21.	Sílica gel	0,5	210
22.	Sílica gel	1	210
23.	Zeolita 13X	0,5	240
24.	Zeolita 13X	1	235,35

Tabla 3-1 Ensayos y adsorbentes utilizados.

Por otra parte, algunos de los adsorbentes (zeolita natural, piedra caliza y el caolín) han sido calcinados en una mufla en periodos que varían en función del compuesto y que han comprendido sido entre 4-8 horas y a temperaturas de 650 °C. Esto se ha hecho con el fin de modificar la estructura cristalina del elemento y estudiar qué efectos provoca la calcinación y como afecta a la adsorción

3.1.2 Zeolita natural y calcinada

La zeolita natural utilizada en este proyecto ha sido obtenida de la empresa Materiales Navarro, este tipo de zeolita se encuentra clasificada como Zeolita Natural AQUA. La composición química de la zeolita es la siguiente queda reflejada en la Tabla 3-2.

Compuesto	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
Composición (%)	68,15	12,3	2,8	3,95	0,75	0,90	1,30	0,20

Tabla 3-2 Composición química zeolita natural.

Este tipo de zeolita, se ha usado en dos granulometrías diferentes: forma de piedras y en polvo. La zeolita en polvo ha sido pasada por un proceso de trituración para la obtención de dicha granulometría. El tratamiento previo ya ha sido explicado anteriormente, recalando la importancia de la estanqueidad y la escasa o nula cantidad de humedad en el compuesto. En las Figura 3-4 se observa la granulometría del compuesto de forma gráfica.

Ciertos autores [30], indican que la zeolita tras ser calcinada, muestra una reducción en el área superficial que se asocia con un aumento en el tamaño de partícula, debido a la aglomeración y sinterización de partículas a temperaturas altas. Además, la calcinación de la zeolita aumenta el tamaño de partícula, elimina partículas finas, reduce la porosidad y disminuye el área superficial.

La zeolita calcinada ha sido obtenida a través de un proceso de calcinación de la de la zeolita natural, La calcinación tiene un total de tres etapas que se explican a continuación; i) calentamiento: ocurre durante la primera media hora, se aumenta la temperatura gradualmente (20 °C/min) en la mufla desde la temperatura ambiente hasta la temperatura deseada en este caso 650 °C, ii) calcinación: durante 1,5 horas el elemento es calcinado a 650 °C, iii) enfriamiento: es la última etapa del proceso en la que ocurre un decremento de la temperatura en la mufla desde los 650 °C hasta la temperatura ambiente, se observa que el proceso de calcinación, lleva un tiempo total de 3 horas. Tras el proceso de calcinación, la zeolita pasa de tener un color verdoso a un color crema (Figura 3-4). En la Figura 3-3 se muestra la rampa de calentamiento y enfriamiento en la mufla durante la calcinación de la zeolita.

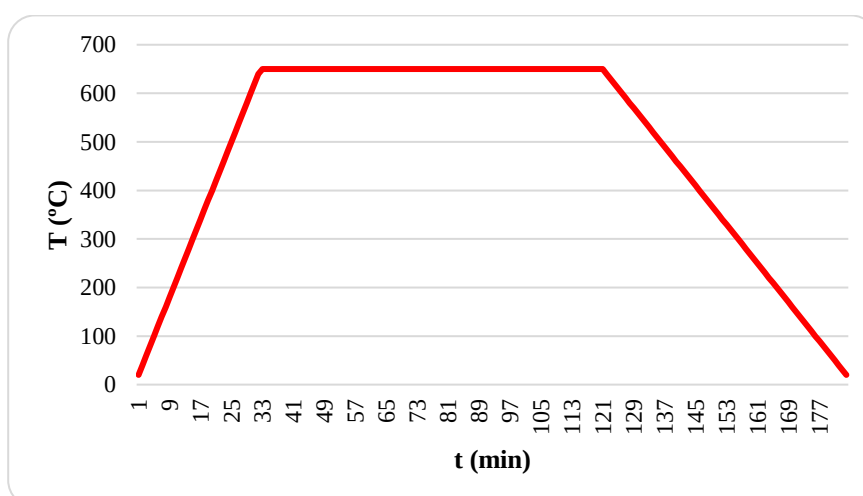


Figura 3-3 Rampa de calentamiento de la mufla para zeolita calcinada.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3-4 (a) zeolita en polvo calcinada, (b) zeolita en polvo, (c) zeolita calcinada y (d) zeolita natural

3.1.3 Zeolita 13X

La Zeolita 13X es una zeolita sintética. En apartados anteriores, se ha mencionado como la zeolita 13X es uno de los materiales más usados en los sistemas PSA. El material empleado en este tipo de ensayos, es fabricado por la empresa Guangzhou Chemxin Material Ambiental. La forma del grano es del tipo esférica con unos valores diámetro de grano de entre los 0,25-1 mm, aunque para los ensayos, se ha usado la zeolita 13X con la granulometría representada en la Figura 3-5. Para su manejo y almacenamiento se recomienda evitar espacios húmedos con el fin de perder propiedades para su posterior uso. El tratamiento previo, solo conlleva el secado del material antes de su uso en un ensayo.



Figura 3-5 Zeolita 13X.

3.1.4 Caolín y Metacaolín

El caolín es un material que pertenece a la marca Bioky agricultura y su fabricante es ECO tierra de diamontes Sociedad Limitada. La composición química del caolín se refleja en la Tabla 3-3.

Compuesto	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
Composición (%)	52	34	12,5	1,00	0,5

Tabla 3-3 Composición química del caolín.

El metacaolín es obtenido de la calcinación del caolín. En este proceso, el caolín es introducido en la mufla con una duración total del proceso de 7 horas, las fases del proceso de calcinación, son las siguientes: i) calentamiento: ocurre durante los primeros 30 minutos, se aumenta la temperatura gradualmente (20 °C/min) en la mufla desde la temperatura ambiente hasta la temperatura deseada en este caso 650 °C, ii) calcinación: durante 6 horas a 650 °C, iii) enfriamiento: es la última etapa del proceso en la que ocurre un decremento de la temperatura en la mufla desde los 650°C hasta la temperatura ambiente, se observa que el proceso de calcinación, lleva un tiempo total de 7 horas. El color del compuesto al igual que con la zeolita pasa de ser del color blanco del caolín a un color crema propio del proceso de calcinación, ver Figura 3-7 (a) y Figura 3-7 (b).

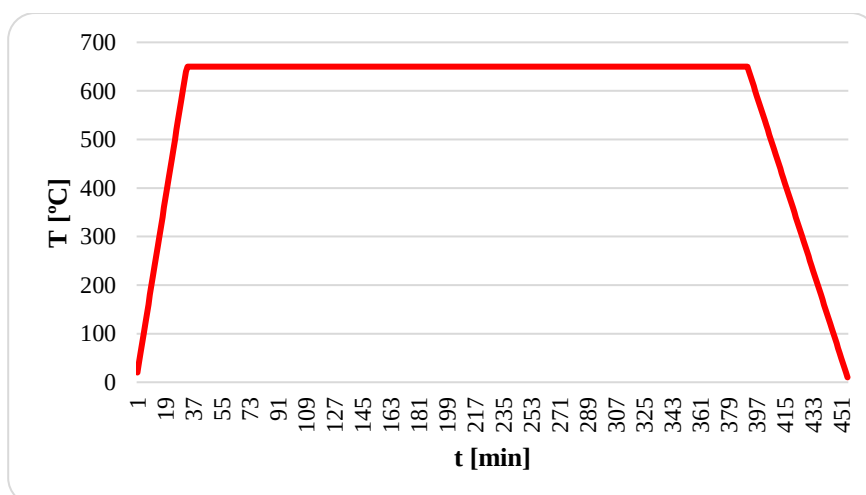
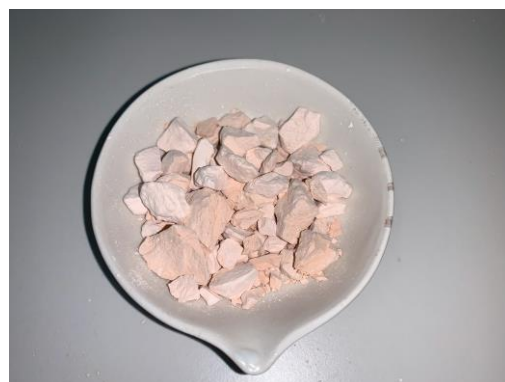


Figura 3-6 Rampa calentamiento mufla para metacaolín.



(a)



(b).

Figura 3-7 (a) caolín y (b) metacaolín.

3.1.5 Óxido de Magnesio

El óxido de Magnesio es fabricado por la empresa “Barcelonesa de Drogas y Productos Químicos” SA. La composición química es de un 98% en óxido de magnesio y el 2% restante está compuesto por óxido de calcio, óxido de manganeso, óxido de silicio y óxido férreo. El tratamiento previo que se realiza es únicamente el de secado en la estufa a 105 °C. Debido a que su presentación es en polvo, presenta un color blanco, ver Figura 3-8.



Figura 3-8 Óxido de magnesio.

3.1.6 Óxido de calcio

El óxido de calcio o más conocido como piedra caliza proviene de la empresa Morteros Tudela Veguín. En cuanto a la granulometría del compuesto, se ha estudiado el compuesto con dos granulometrías distintas, una con un tamaño de grano comprendido entre los y con un tamaño medio de grano comprendida entre los 0,5-4 mm. Presenta un color blanco como se puede apreciar en la Figura 3-9 (a) y Figura 3-9 (b). En la Tabla 3-4 se aprecia la composición del óxido de calcio utilizado en este trabajo.

Compuesto	CaO	MgO	CO ₂	SO ₂
Composición (%)	97,6	0,6	1,1	0,2

Tabla 3-4 Composición óxido de calcio.

Al igual que la zeolita calcinada o el metacaolín, el óxido de calcio ha sido previamente sometido a un proceso de calcinación, el cual provoca un aumento en el diámetro de poros e intersticios, facilitando así la adsorción del CO₂ [31]. Al igual que la calcinación de los otros componentes este proceso lleva un total de tres etapas; i) calentamiento: ocurre durante la primera media hora, se aumenta la temperatura gradualmente (20 °C/min) en la mufla desde la temperatura ambiente hasta la temperatura deseada en este caso 650 °C, ii) calcinación: durante 1,5 horas el elemento es calcinado a 650 °C, iii) enfriamiento; es la última etapa del proceso en la que ocurre un decremento de la temperatura en la mufla desde los 650°C hasta la temperatura ambiente, por tanto al igual que con los otros compuestos, este proceso lleva un tiempo total de 3 horas (Figura 3-3).



(a)



(b)

Figura 3-9 (a) óxido de calcio tamaño medio, (b) óxido de calcio polvo.

3.1.7 Sílica gel

La sílica gel proviene de la empresa PanRec AppliChem. La granulometría usada en este compuesto, se basa principalmente en dos tipos, una con un tamaño de grano nuevamente comprendido entre los 0,025-0,5 mm a la que se denominará sílica gel en polvo y otra con tamaño de grano medio (Figura 3-10 (a)), comprendido entre los 1-4 mm (Figura 3-10 (b)). El tratamiento previo realizado sobre la sílica gel en polvo, pasa por un proceso de trituración y secado en la estufa.



(a)



(b)

Figura 3-10 (a) sílica gel, (b) sílica gel en polvo.

3.2 Metodología de los ensayos

En cuanto al dispositivo experimental, los materiales se componen principalmente de un tubo de PVC, que tiene una altura total de 28 centímetros y de dos piezas compuestas por el cuerpo y la tapa, así como de tres salidas/entradas, dos de ellas, se encontrarán en la parte inferior del dispositivo, y la restante en la tapa. Es importante que quede herméticamente aislado todo el conjunto una vez que se encuentra cerrado, para evitar entradas de humedad y fugas no deseadas. El sistema de cierre será mediante rosca con una goma que facilitará el hermetismo a la hora del cierre del dispositivo. Cuando se vaya a realizar un ensayo, una de las entradas, se encontrará completamente taponada para evitar pérdidas de presión y flujo, por lo que el tubo de caudal de entrada irá unido a la restante.

En el interior del tubo, encontraremos tres estropajos de acero inoxidable con forma esférica/cilíndrica, dos trozos de algodón y dos estropajos de fibra abrasiva para facilitar el flujo del gas a lo largo del adsorbente y la botella. La función principal de los estropajos es de filtro y facilitar que el gas entre en el adsorbente de la forma más adecuada posible. El algodón, actuará de separador y en menor medida como filtro (Figura 3-11).



Figura 3-11-Material usado en el laboratorio.

En cuanto a la distribución en el interior del dispositivo, primeramente, se introduce un estropajo de acero inoxidable, junto con un estropajo de fibra abrasiva y un algodón. Desde el fondo del lecho hasta el algodón, debe quedar una altura de 8 centímetros. A continuación, se encontraría el adsorbente que debe tener una altura total de 16 centímetros desde el lecho de la botella, es decir, 8 centímetros más después del algodón. Finalmente, se encontraría el resto de materiales; un algodón, una tira de estropajo abrasivo y los dos filtros de acero inoxidable (uno de estos últimos se encontrará en la tapa). En la Figura 3-12 se muestra la distribución de forma gráfica.



Figura 3-12-Distribución del dispositivo y medidas.

Para iniciar un ensayo experimental, el primer paso es obtener la masa del adsorbente dentro del dispositivo utilizando una báscula. Para ello, se tarará la báscula en vacío con los distintos elementos mencionados previamente, como los estropajos metálicos, los estropajos abrasivos y los algodones. Posteriormente se introducirá el adsorbente hasta la medida indicada en la Figura 3-12, tras esto, se obtendrá la masa del adsorbente contenido dentro del dispositivo. Este último dato se anotará en una tabla de registro, que contendrá los datos principales de cada ensayo realizado.

Una vez que se obtiene la masa del dispositivo experimental, se colocará de forma vertical en el circuito que está compuesto por varios elementos: 1) la botella con el gas de síntesis, 2) válvula con la que se regulará la entrada de gas, 3) un manómetro con el que se regulará la presión, 4) los caudalímetros tanto a la entrada que será donde se regule el caudal y la salida que siempre permanecerá abierto con el fin de medir dicho caudal de salida, 5) el adsorbedor y 6) el medidor de gases cuyo fabricante es la empresa MADUR y su modelo es MD3D, el cual muestra el valor porcentual volumétrico de cada gas que pasa a través de él en un segundo. En cuanto a las distintas conexiones a realizar, en la parte inferior se conectará la entrada por la que fluirá el gas de síntesis y en la parte superior se conectará la salida del mismo. La disposición de los elementos mencionados anteriormente, se muestran en la Figura 3-13.

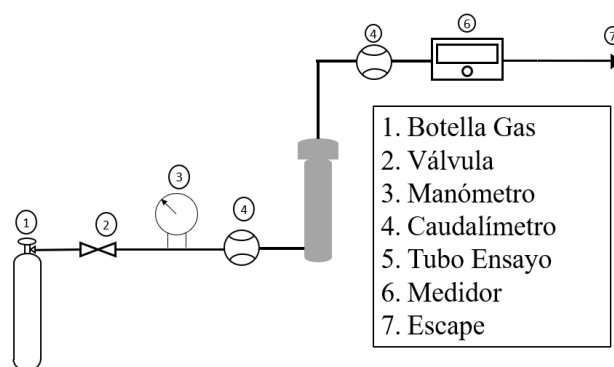


Figura 3-13 Disposición elementos y circuito.

El ensayo, se da por finalizado, cuando en el medidor porcentual volumétrico, muestra el mismo porcentaje volumétrico que el que tiene la botella. Según el fabricante, los porcentajes volumétricos contenidos dentro de la botella, se distribuyen de la siguiente manera: 50% de H₂, 20% de CO, 15% de CO₂ y entre un 15% de CH₄.

Para mejorar la eficiencia del proceso y su rendimiento, para alguno de los adsorbentes se ha llevado a cabo el ensayo con dos tubos de adsorción colocados en serie, en el que la salida del primer dispositivo iba conectada a la entrada del segundo dispositivo a través de un tubo de PVC. En la Figura 3-14 se muestra la configuración del nuevo circuito.

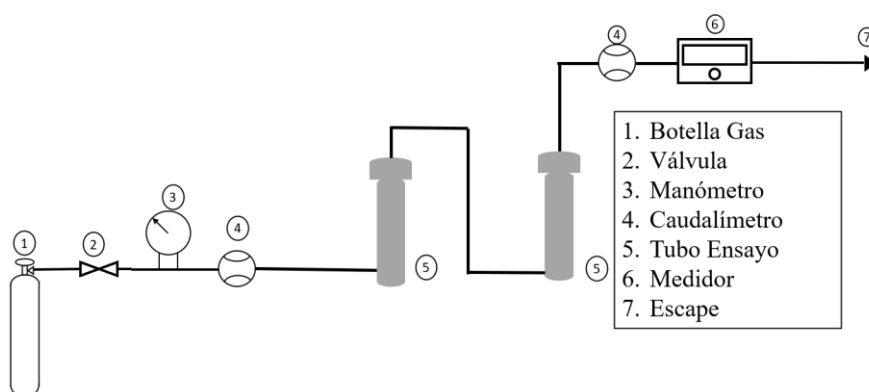
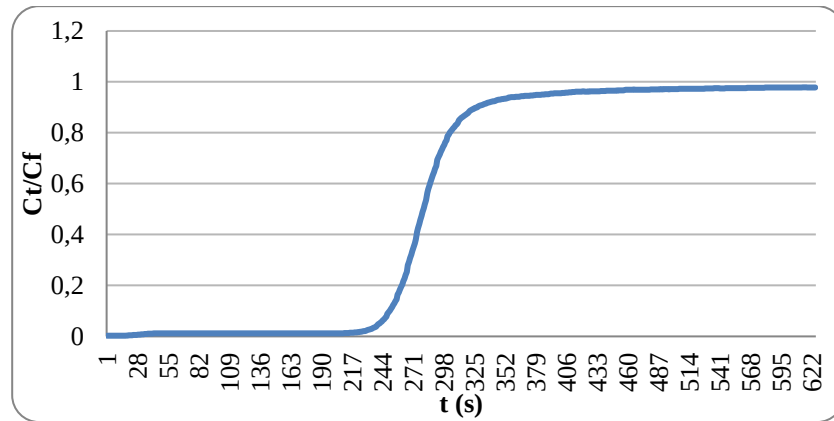


Figura 3-14 Configuración circuito ensayo con doble dispositivo experimental.

3.3 Expresiones utilizadas en el cálculo de Adsorción

3.3.1 Registro de datos y cálculo de cantidad adsorbida

Los ensayos una vez finalizados quedarán registrados en una tabla en la que se observará la variación porcentual del compuesto en cada segundo a lo largo del tiempo. Para cada ensayo, se ha calculado para cada segundo una relación de concentración inicial/concentración final. Esta concentración final mencionada se corresponde con la composición de la botella en cada ensayo. El resultado final de esta relación por segundo es una gráfica final en la que se observa en el eje de ordenadas la relación concentración inicial/concentración final y en el eje de abscisas el tiempo total del ensayo (Figura 3-15).


 Figura 3-15 Ejemplo de gráfica C_i/C_f de CO_2 de la Zeolita 13X.

A partir de la integración de la parte superior de la curva se ha determinado la capacidad de eliminación los gases presentes en la botella de cada adsorbente en mg/kg. La expresión utilizada para el cálculo mencionado es la que se expresa a continuación [32].

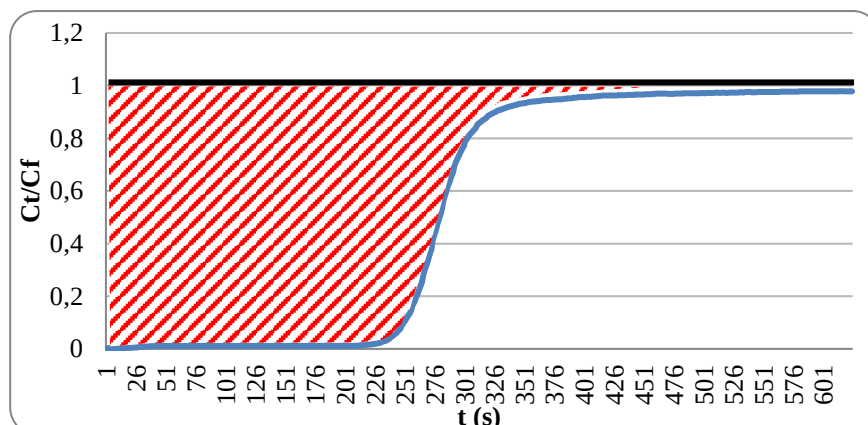
$$\left(\frac{x}{M}\right)t_{exh} = \frac{Q \cdot M \cdot P}{w \cdot R \cdot T} \cdot (C_0 \cdot t_{exh} - \int_0^{t_{exh}} C(t)dt) \quad \text{Ecuación 3-1}$$

La Q representa el caudal de entrada en litros por segundo, la M es el peso molecular del CO_2 expresado en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, en este caso el peso molecular es de $44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, ya que para este proyecto solo se ha estudiado la capacidad de adsorción del CO_2 , w es la masa del adsorbente, C_0 es la concentración del CO_2 a la entrada del sistema que coincide con el porcentaje de la botella, P es la presión en atmósferas, R es la constante de gases ideales, la T es la temperatura en Kelvin tomada para $289\text{--}291^\circ\text{K}$ y t es el tiempo de saturación del adsorbente.

Para el cálculo de la cantidad de adsorción, primeramente, se realiza el cálculo del área bajo la curva de la gráfica representada anteriormente. Para ello, se ha hecho uso del teorema de los trapecios en el que la base de cada trapecio eran de valor 1 por ser calculada para cada segundo del ensayo, la altura del trapecio se ha calculado con la expresión que se muestra a continuación. El área del trapecio es simplemente el producto de la base por la altura.

$$ht = \frac{C_{t-1} + C_t - C_0}{2} \quad \text{Ecuación 3-2}$$

Una vez calculada el área de todos los trapecios del área bajo la curva, simplemente se realiza un sumatorio de todas las áreas y posteriormente se resta a la Ecuación 3-1. Con esta diferencia, lo que obtenemos es el área encima de la curva que se ve representada en la Figura 3-16. Tras la obtención de dicha área, se convierte en unidades de masa, cuya conversión ya ha sido explicada previamente.


 Figura 3-16 Área de adsorción de CO_2 de la Zeolita 13X.

3.3.2 Cálculo de la Eficiencia de Adsorción

La eficiencia de adsorción se ha determinado en todos los adsorbentes en los que se ha tomado el valor máximo de purificación alcanzado durante el ensayo de hidrógeno y como referencia, el porcentaje volumétrico contenido dentro de la botella. Este porcentaje, se ha obtenido a través de la siguiente expresión:

$$Eficiencia [\%] = \frac{Max \% de H_2 - \% de H_2 en botella}{\% de H_2 en botella} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3-3}$$

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Resultados obtenidos en los ensayos

En el siguiente apartado, se van a mostrar los resultados obtenidos en los diferentes ensayos de adsorción llevados a cabo, en los que se mostrarán distintas eficiencias de adsorción y purificación, distintos tiempos y la interpretación de los resultados obtenidos en cada uno de los ensayos. Posteriormente, se describirá aquel adsorbente que ha mostrado mejores resultados y eficiencias.

4.1.1 Cantidades adsorbidas y tiempos

Como se ha visto en el apartado anterior, hay ciertas variables que afectan a la cantidad adsorbida. Esta cantidad adsorbida, se verá afectada principalmente por el tiempo de ensayo, la masa y el caudal de entrada del gas. Es por ello, que, para la cantidad adsorbida, se han tenido en cuenta dos factores; i) Cuando el ensayo ha finalizado, considerando esta variable como el tiempo de saturación está al 100% y ii) aplicando un tiempo de saturación del 95%. Para la posterior explicación de cada uno de los adsorbentes utilizados, los datos serán interpretados tomando el tiempo de saturación cuando está a un 95% del tiempo total, ya que los valores alcanzados al 100% de C_n/C_f no lo alcanzaban todos los adsorbentes.

En los resultados que detallan cada uno de los adsorbentes, se presenta la cantidad adsorbida, los tiempos de ruptura que se determinaron cuando el porcentaje volumétrico en un instante de tiempo, alcanza el valor de 0,05, tiempos de ensayo cuando el tiempo de saturación está al 95%, en los que se mostrarán ambas curvas de ambos ensayos juntos para caudal 0,5 l/min y caudal 1 l/min, indicando también el instante final del tiempo de ensayo de ambos y la eficiencia de adsorción del hidrógeno. Los resultados obtenidos se reflejan en la siguiente página en la Tabla 4-1, recordar que todos los ensayos se hicieron a 1 bar de presión.

	Adsorbente	Caudal	Q (mg/kg)	Q (mg/kg)	Tiempo (s)	Tiempo(s)
		Q (l/min)	C0/Cf=1	C0/Cf=0.95	C0/Cf=1	C0/Cf=0.95
1.	Óxido de calcio	0,5	0,157	0,146	572	276
2.	Óxido de calcio	1	0,318	0,318	819	819
3.	Óxido de calcio polvo	0,5	0,104	0,100	199	111
4.	Óxido de calcio polvo	1	0,105	0,100	108	61
5.	Óxido de magnesio	0,5	0,079	0,071	315	196
6.	Óxido de magnesio	1	0,182	0,081	216	94
7.	Caolín	0,5	0,037	0,053	121	74
8.	Caolín	1	0,052	0,043	156	68
9.	Caolín polvo	0,5	0,055	0,055	68	64
10.	Caolín polvo	1	0,059	0,057	48	32
11.	Metacaolín	0,5	0,032	0,030	125	75
12.	Metacaolín	1	0,057	0,053	73	43
13.	Metacaolín polvo	0,5	0,097	0,096	110	88
14.	Metacaolín polvo	1	0,076	0,075	48	40
15.	Zeolita natural	0,5	0,351	0,316	1533	715
16.	Zeolita natural	1	0,332	0,282	1216	384
17.	Zeolita natural polvo	0,5	0,279	0,263	1843	729
18.	Zeolita natural polvo	1	0,722	0,642	1715	1032
19.	Zeolita calcinada	0,5	1,670	2,114	4590	3883
20.	Zeolita calcinada	1	1,571	2,099	2776	1831
21.	Zeolita calcinada polvo	0,5	1,922	1,922	5104	5104
22.	Zeolita calcinada polvo	1	1,439	1,355	3842	1669
23.	Sílica gel	0,5	0,484	0,460	1717	717
24.	Sílica gel	1	0,433	0,374	1417	371
25.	Sílica polvo	0,5	0,430	0,391	1767	1767
26.	Sílica polvo	1	0,441	0,392	1100	315
27.	Zeolita 13X	0,5	0,301	0,287	630	385
28.	Zeolita 13X	1	0,764	0,750	661	509

Tabla 4-1 Cantidades adsorbidas y tiempos totales de los ensayos.

4.1.2 Óxido de calcio

A continuación, se presentan las curvas de ruptura para el óxido de calcio con dos granulometrías una con un tamaño de grano entre los 0,5-4 mm y otra en polvo, así como los valores para los tiempos de ruptura y saturación al 95%, la máxima cantidad de CO₂ adsorbida y la eficiencia del proceso. En la Tabla 4-2 muestran los resultados para ambas granulometrías y en las Figuras 4-1 y 4-2 aquellas relacionadas con las de tamaño de grano de 0,5-4 mm y en las Figuras 4-3 y 4-4 para la granulometría en polvo.

Adsorbente	Caudal (l/min)	t ruptura (s)	t 95% (s)	Q (mg/kg)	Eficiencia (%)
Óxido de Calcio	0,5	95	276	0,14	10,75
	1	38	819	0,31	1,62
Óxido de Calcio polvo.	0,5	55	111	0,100	1,05
	1	10	61	0,100	1,61

Tabla 4-2 Resultados del óxido de calcio.

Como se puede observar en la Figura 4-1 para el óxido de calcio con un tamaño de grano de entre los 0,5-4 mm, la cantidad adsorbida en el ensayo con caudal 1 l/min es el doble que el de caudal 0,5 l/min. Esto se debe principalmente a que el tiempo de adsorción total es mucho mayor y que, además, el caudal de entrada es el doble. Sin embargo, para el tiempo de ruptura, es casi un minuto más en el ensayo de caudal 0,5 l/min que en el de caudal 1 l/min. En cuanto a la eficiencia de purificación, en el ensayo de caudal 0,5 l/min obtenemos una eficiencia de un 10,75% frente al 1,65% del de caudal 1 l/min. Este compuesto, no hay estudios sobre él como adsorbente para retención de dióxido de carbono y por tanto no se han podido contrastar los resultados con otros autores.

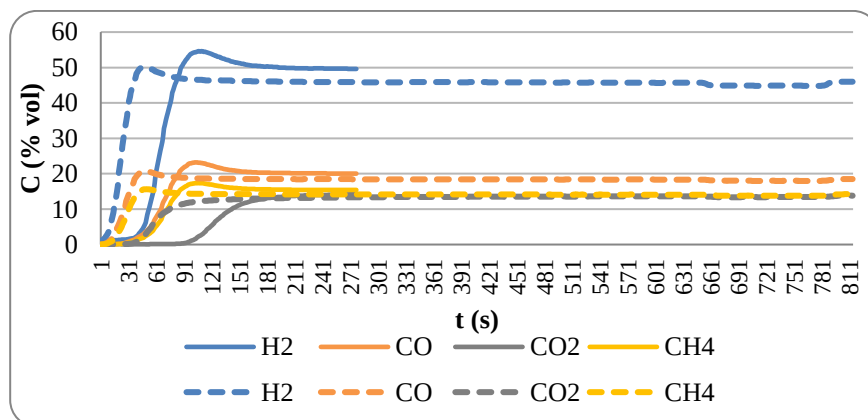


Figura 4-1 Adsorción óxido de calcio tamaño medio.

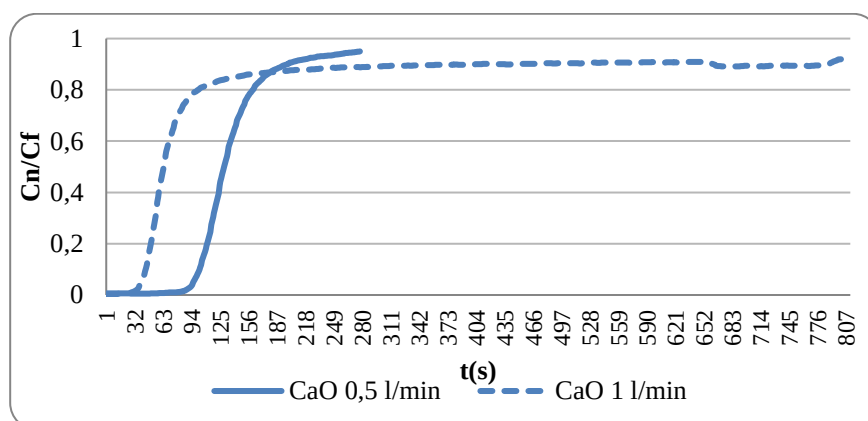


Figura 4-2 Adsorción de CO₂ óxido de calcio tamaño medio.

En cuanto al óxido de calcio en polvo, contrastándose con el de tamaño de grano de entre 0,5-4 mm, se observa como los resultados son peores, con menores cantidades de adsorción y tiempos mucho menores, unido a resultados dispares en los tiempos de ensayo que demuestra como este compuesto con una granulometría menor, tiene comportamientos muy distintos al de tamaño medio. Las eficiencias son bajas y apenas se aprecian diferencias entre el ensayo de caudal 0,5 l/min y 1 l/min. El contraste con otros autores, no ha podido realizarse, debido a que no hay apenas estudios sobre el óxido de calcio como adsorbente. Como ya se ha explicado en el apartado 3.1.1, a mayor tamaño de grano, mayor es el coeficiente de difusión [33].

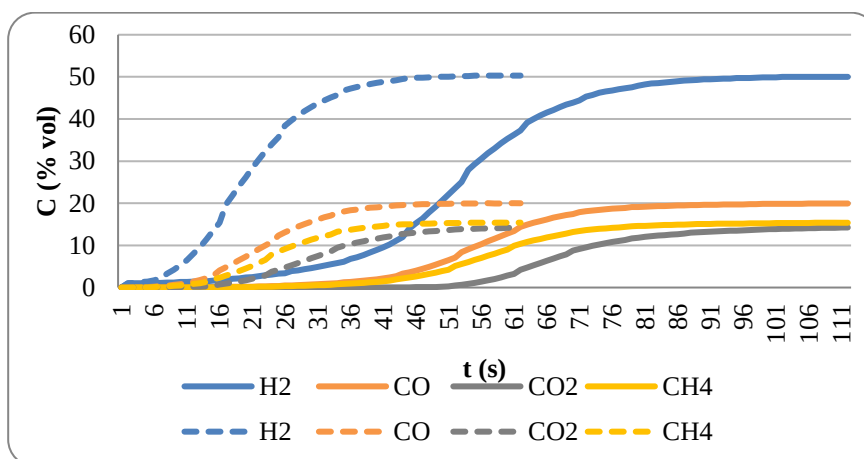


Figura 4-3 Adsorción óxido de calcio polvo.

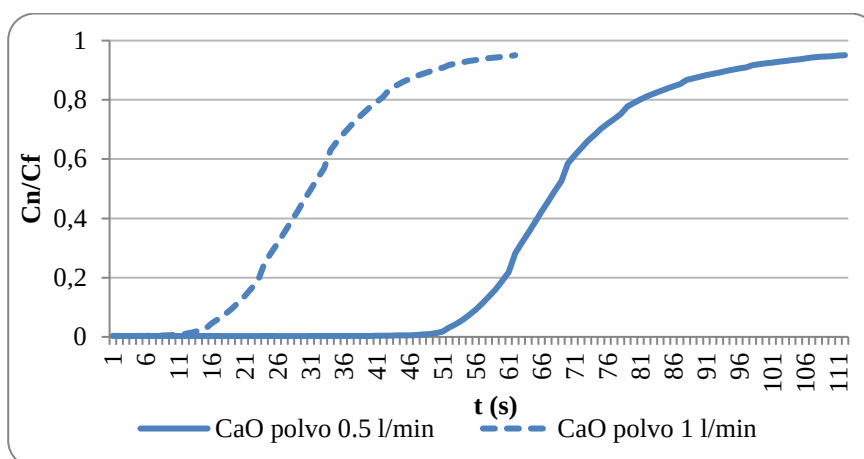


Figura 4-4 Adsorción CO₂ óxido de calcio polvo.

4.1.3 Óxido de Magnesio

Para el óxido de magnesio, solamente se ha trabajado con una única granulometría. Los resultados del ensayo se exponen en la Tabla 4-3 y los resultados gráficos en las Figuras 4-5 y 4-6.

Caudal (l/min)	t ruptura (s)	t 95% (s)	Q (mg/kg)	Eficiencia (%)
0,5	13	196	0,07	2,02
1	8	94	0,08	1,42

Tabla 4-3 Resultados óxido de magnesio.

Los resultados obtenidos en el óxido de magnesio (líneas discontinuas para ensayo de caudal 1 l/min y continua para caudal 0,5 l/min), revelan una eficiencia de purificación bastante baja, apenas alcanzando un 2%. Los tiempos de ensayo y ruptura son cortos apenas alcanzando un tiempo total de tres minutos y

medio en su ensayo más eficiente, las cantidades adsorbidas, apenas alcanzan un 0,08 mg/kg. El único dato reseñable es la diferencia en el tiempo total de los dos ensayos, debido a la variación de caudal de entrada utilizado en cada uno de ellos.

Se han encontrado estudios [34] en el que el óxido de magnesio ha sido utilizado igualmente como adsorbente, dando resultados plenamente satisfactorios, con una cantidad adsorbida de 44 g/kg. Estos resultados tan bajos en la adsorción del óxido de magnesio utilizado en el trabajo pueden ser debido a que estuviera parcialmente carbonatado, habiendo sido necesaria una calcinación previa, para eliminar el carbonato presente que tanto dificulta la adsorción, además de la nula adsorción de los otros elementos presentes en la mezcla de la botella.

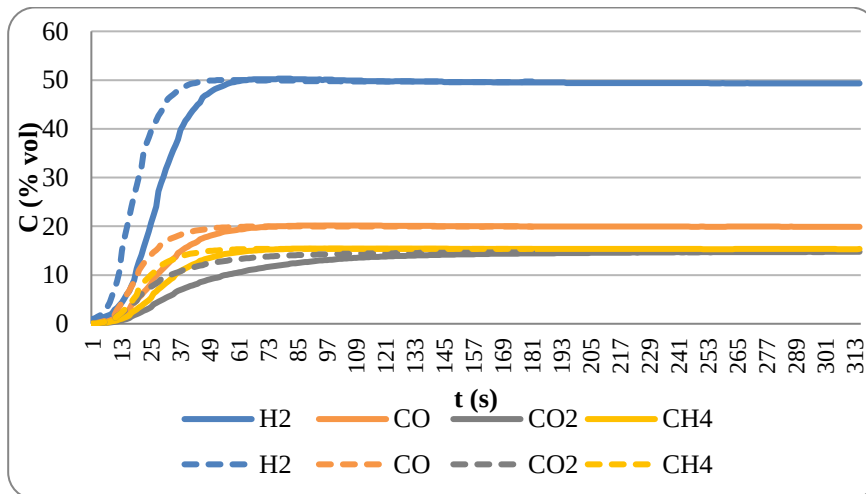


Figura 4-5 Adsorción óxido de magnesio.

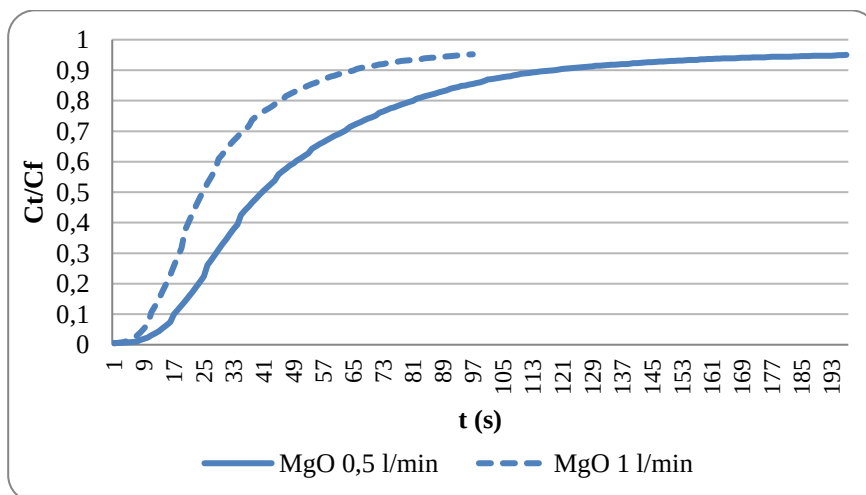


Figura 4-6 Adsorción de CO₂ del óxido de magnesio.

4.1.4 Caolín

En el caolín se ha trabajado con dos granulometrías, una con un tamaño de grano de entre los 1-4 mm y otra entre los 0,1-0,5mm, cuyos resultados se exponen en la Tabla 4-4 y de manera gráfica en las Figuras 4-7 y 4-8 y el óxido de calcio con una granulometría en polvo, se encuentra de manera gráfica en las Figuras 4-9 y 4-10. Las líneas discontinuas se corresponden con el ensayo realizado con caudal 1 l/min y las de línea sólida con el ensayo de 0,5 l/min.

Adsorbente	Caudal (l/min)	t ruptura (s)	t 95% (s)	Q (mg/kg)	Eficiencia (%)
Caolín	0,5	11	74	0,053	0,0
	1	4	68	0,043	0,8
Caolín Polvo	0,5	13	64	0,055	0,0
	1	3	32	0,059	0,0

Tabla 4-4 Resultados caolín.

Los resultados del caolín, revelan una muy baja cantidad de adsorción de dióxido de carbono y nula adsorción de otros compuestos presentes en el gas de síntesis, unido con los bajos tiempos de ruptura y de ensayo. Por lo tanto, se puede concluir que la capacidad de adsorción del caolín es limitada y que, independientemente del caudal, se obtienen resultados similares. La eficiencia es nula en uno de los ensayos y en el otro ensayo es no alcanza el 1% lo que indica que el caolín como adsorbente en las condiciones estudiadas, no cumple con las características deseables de un adsorbente.

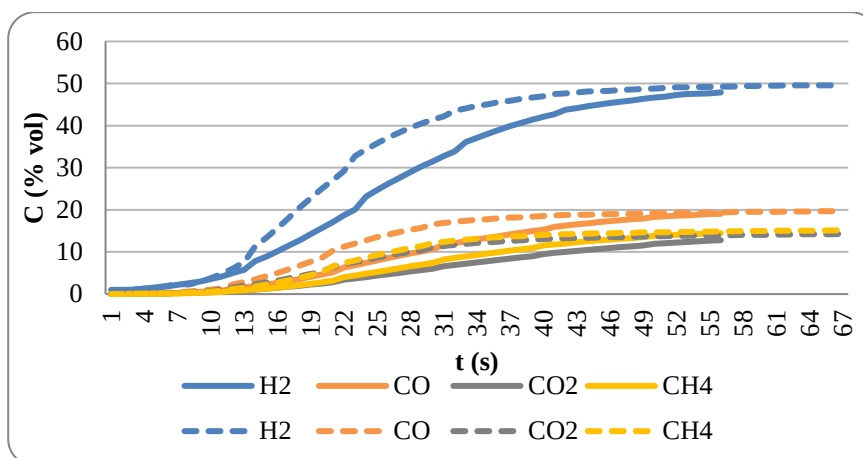
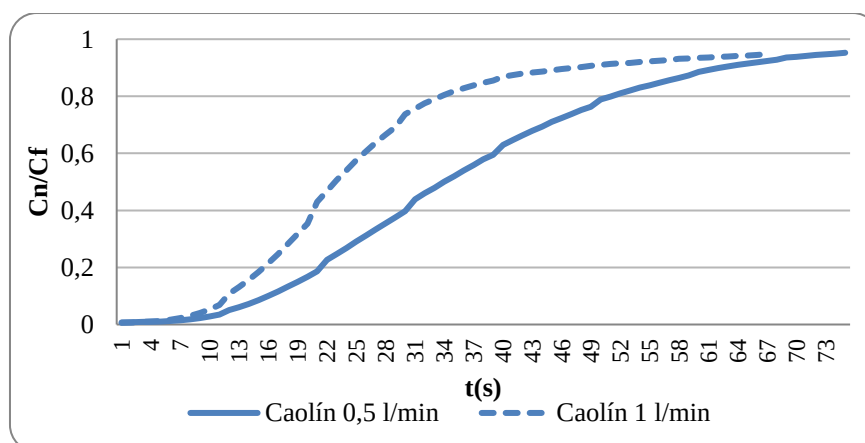


Figura 4-7 Adsorción del caolín.

Figura 4-8 Adsorción CO₂ del caolín.

El caolín en polvo, revela que los resultados obtenidos son incluso peores que con el caolín de mayor granulometría (3-4 mm). Las cantidades adsorbidas son muy bajas (0,05 mg/kg) y las eficiencias de adsorción son nulas. Los tiempos de ensayo son incluso más bajos que el caolín con una granulometría mayor siendo de 10 segundos menos en el ensayo de caudal 0,5 l/min y de hasta 36 segundos menos en el caudal 1 l/min. Se puede además apreciar, el poco cambio entre la curva de metano y dióxido de

carbón, por lo que se concluye que hay poca o nula adsorción en el compuesto. Esto se debe a que menor tamaño de grano, menor es el coeficiente de difusión [33].

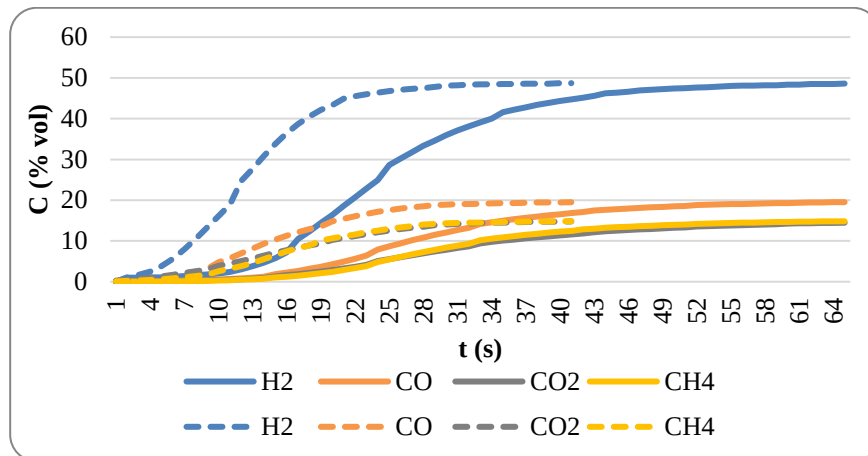


Figura 4-9 Adsorción del caolín en polvo.

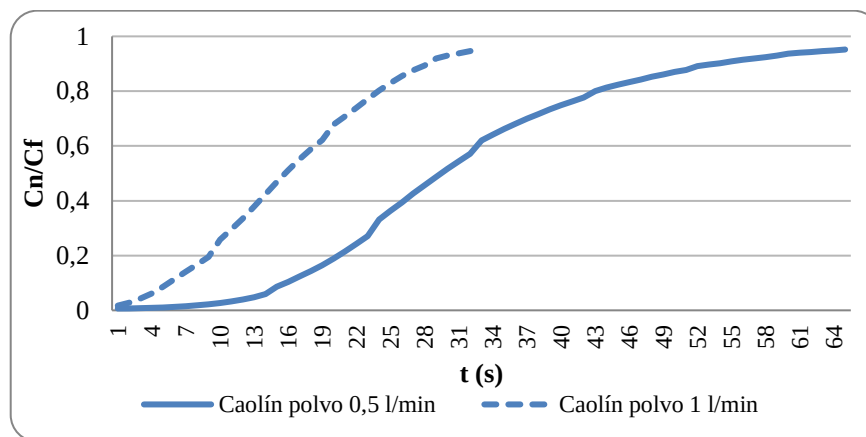


Figura 4-10 Adsorción CO₂ del caolín en polvo.

Otros autores muestran resultados de 4 g/kg a presión 1 bar y temperaturas similares [35]. Sin embargo, en el caolín estudiado apenas se alcanzan cantidades próximas a los 0,05 mg/kg, se concluye que el tamaño de grano, al ser en su mayoría superior a 4 mm, hay demasiados huecos por los que el gas fluye con libertad y, por tanto, no se produce apenas el proceso de adsorción. Para el caolín con una granulometría menor no existen apenas estudios de adsorción.

4.1.5 Metacaolín

El metacaolín al igual que con el caolín se ha trabajado con dos granulometrías, el metacaolín es aquel con una granulometría de grano de entre los 3-4 mm y el metacaolín en polvo aquel de entre los 0,25-1 mm cuyos resultados se exponen en la Tabla 4-5, y de forma gráfica en las Figuras 4-11 y 4-12 para el metacaolín de tamaño medio y las Figuras 4-13 y 4-14 para el polvo. Las líneas discontinuas se corresponden con el ensayo de caudal 1 l/min y las de línea sólida con el de caudal 0,5 l/min.

Adsorbente	Caudal (l/min)	t ruptura (s)	t 95% (s)	Q (mg/kg)	Eficiencia (%)
Metacaolín	0,5	9	75	0,03	0
	1	8	43	0,05	0
Metacaolín Polvo	0,5	32	88	0,096	0
	1	8	40	0,075	0

Tabla 4-5 Resultados del metacaolín.

Los resultados del metacaolín, son muy parecidos a los del caolín, sin eficiencia de adsorción en el hidrógeno, cantidades de adsorción muy próximas a cero y ensayos en los que los tiempos eran menores a un minuto y medio. Por lo que se puede concluir que el metacaolín, no cumple con las características propias de un adsorbente. Por tanto, se concluye al igual que con el caolín, el tamaño de grano es muy superior, facilitando así el paso del gas entre los granos y por tanto no realizándose la adsorción.

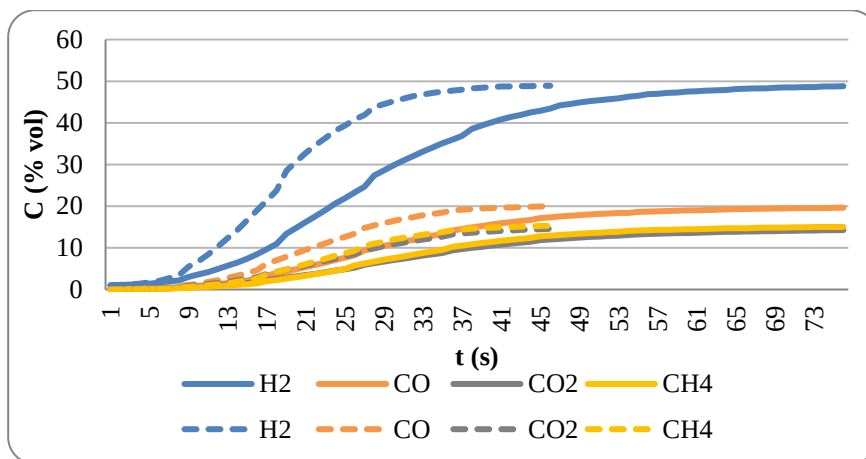


Figura 4-11 Adsorción del metacaolín.

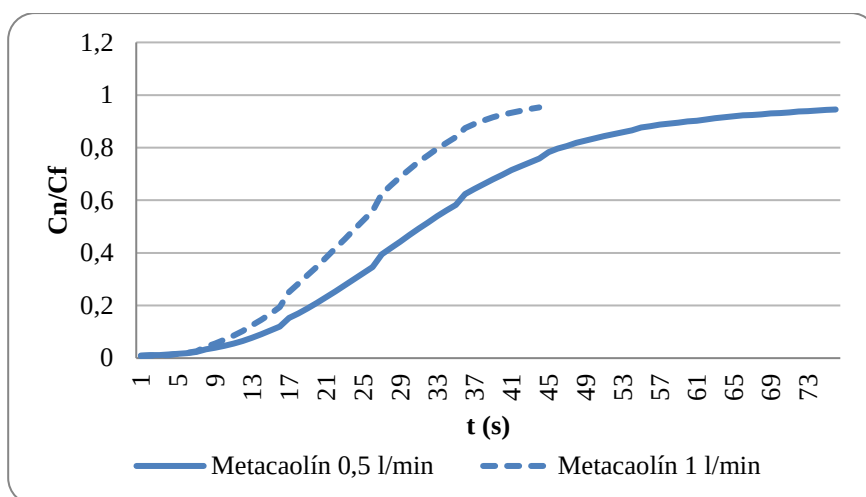


Figura 4-12 Adsorción CO₂ del metacaolín.

Los ensayos del metacaolín en polvo son muy similares al del caolín en polvo y el metacaolín con una granulometría mayor, se vuelven a apreciar una ínfima cantidad de adsorción, nulas eficiencias y tiempos de adsorción similares tanto en ruptura como totales en ambos ensayos. Como se observa en la Figura 4-13, se aprecia que las curvas del metano y dióxido de carbono se superponen, dando a entender que no ocurre apenas adsorción de ningún elemento. Hay pocos estudios acerca del metacaolín, sin embargo, como ya se ha explicado en apartados anteriores, la calcinación del compuesto beneficia a la capacidad de adsorción.

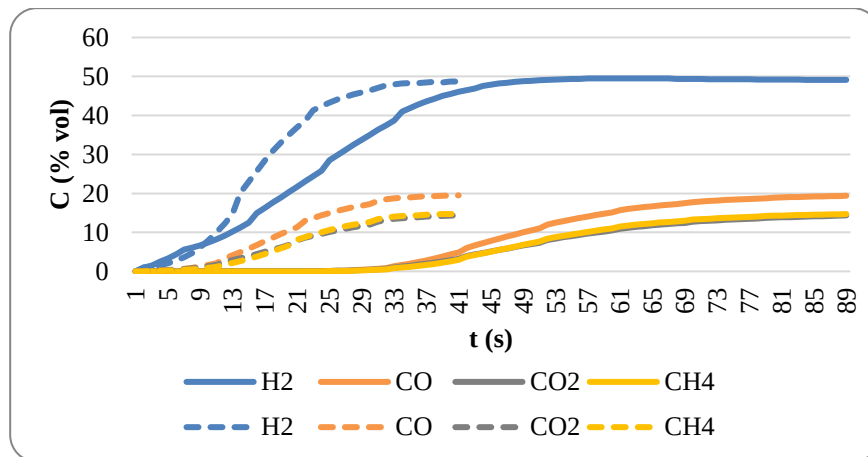


Figura 4-13 Adsorción del metacalín en polvo.

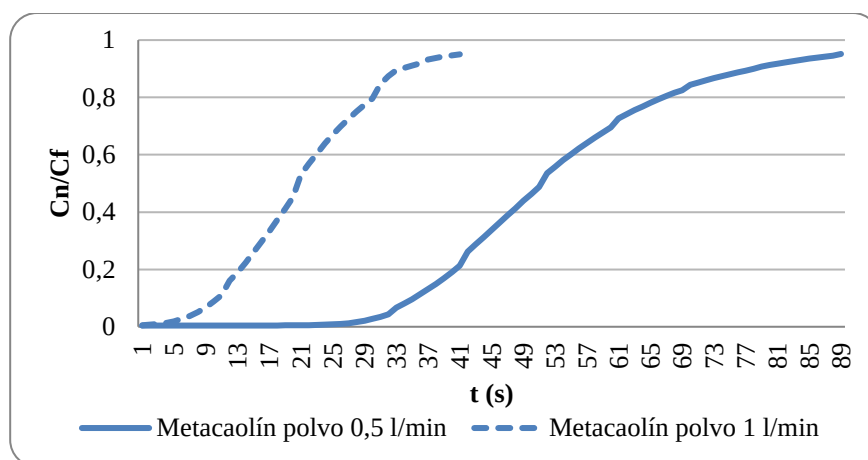


Figura 4-14 Adsorción de CO₂ del metacalín en polvo.

4.1.6 Sílica gel

Para la sílica gel, se ha trabajado con dos granulometrías como ya se ha expuesto anteriormente con un tamaño de grano medio comprendido entre los 1-4 mm y una granulometría con un tamaño menor que se ha denominado en polvo. Los resultados de la sílica con ambos tamaños de grano, se reflejan en la Tabla 4-6 y de manera gráfica en las Figuras 4-15 y 4-16 para la sílica de tamaño medio y en las Figuras 4-17 y 4-18 para la sílica en polvo. Las líneas discontinuas de los esquemas gráficos se corresponden con los ensayos de caudal 1 l/min y las líneas sólidas con las de caudal 0,5 l/min.

Adsorbente	Caudal (l/min)	t ruptura (s)	t 95% (s)	Q (mg/kg)	Eficiencia (%)
Sílica gel	0,5	198	717	0,460	22,38
	1	58	371	0,374	17,45
Sílica gel polvo	0,5	360	531	0,391	32,44
	1	109	315	0,392	19,30

Tabla 4-6 Resultados sílica gel.

Para los resultados de la sílica gel con tamaño de grano 1-4 mm, se aprecia la diferencia existente entre los ensayos de caudal 0,5 l/min y caudal 1 l/min, siendo mejores los resultados en el de caudal 0,5 l/min, con tiempos de ruptura y ensayo más prolongados, mayor cantidad de dióxido de carbono adsorbido y una mejor eficiencia de adsorción.

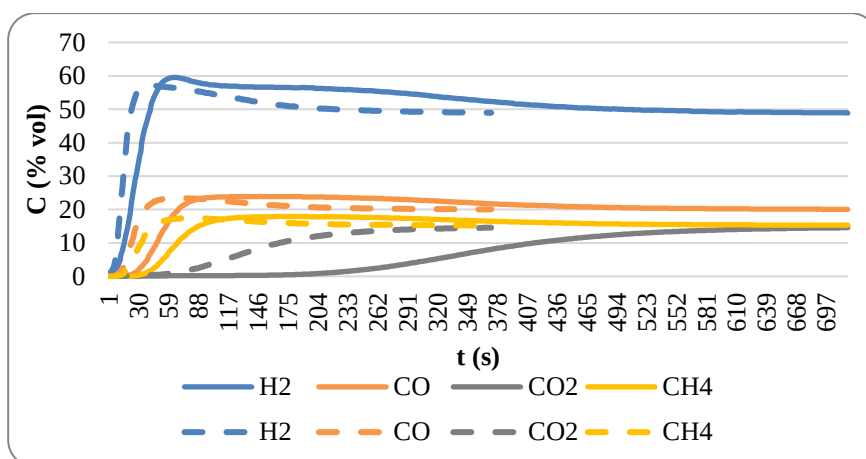
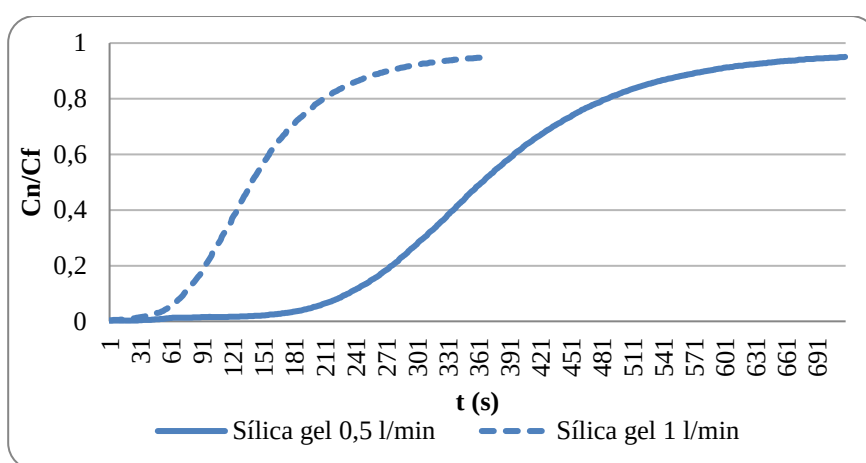


Figura 4-15 Adsorción de sílica gel.

Figura 4-16 Adsorción de CO₂ sílica gel

Para los resultados de la sílica gel en polvo, en las Figuras 4-17 y 4-18 se observa como los tiempos de ensayo y adsorción son mayores en la de caudal 0,5 l/min que en la de caudal 1 l/min, así como la eficiencia con un 11% más en el de caudal 0,5 l/min que en el de caudal 1 l/min. Sin embargo, las cantidades adsorbidas son prácticamente las mismas. Al contrastar sílica gel en polvo con la sílica gel de tamaño de grano de 1-4 mm, se obtiene una mayor eficiencia en la que está en polvo, pero las cantidades adsorbidas y los tiempos, son mayores en la sílica de tamaño de grano medio. Esto se debe a que los tamaños de grano mayores presentan mayor coeficiente de difusión afectando de manera directa a la capacidad de adsorción [33].

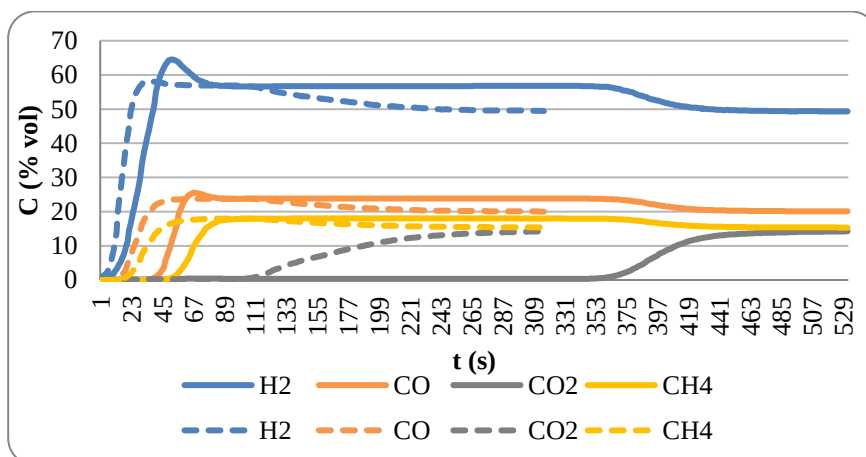


Figura 4-17 Adsorción sílica gel polvo.

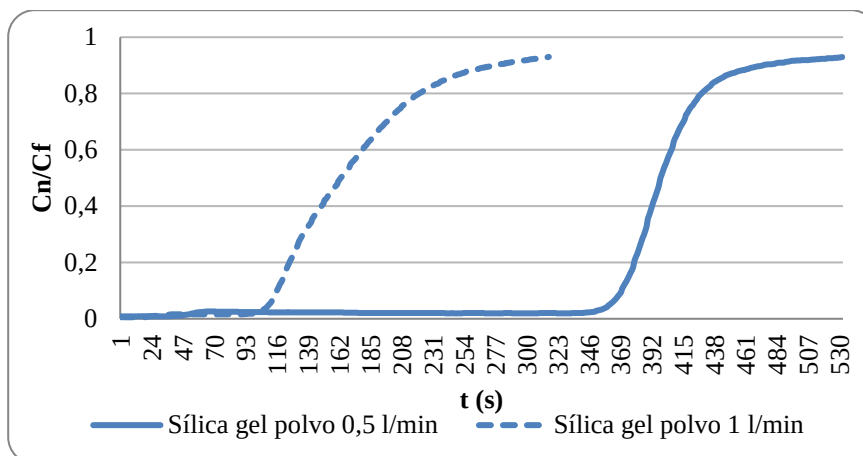


Figura 4-18 Adsorción CO₂ sílica gel en polvo.

Otros autores [36], con condiciones similares consiguen resultados de adsorción de hasta 44 g/kg, con un caudal de 15 l/min, sin embargo, estos tiempos de ensayo son mayores que en este estudio y la capacidad es mayor debido a que usan varios adsorbedores y por tanto, la cantidad adsorbida es mayor. En cuanto a las gráficas de Cn/Cf son muy similares con respecto a las realizadas en este TFG.

4.1.7 Zeolita 13X

Para la Zeolita 13X, únicamente se disponía de una única granulometría cuyos resultados se reflejan en la Tabla 4-7 y de manera gráfica en las Figuras 4-19 y 4-20. Las líneas discontinuas se corresponden con el ensayo de caudal 0,5 l/min y las líneas sólidas con el ensayo de caudal 1 l/min.

Caudal (l/min)	t ruptura (s)	t 95% (s)	Q (mg/kg)	Eficiencia (%)
0,5	240	385	0,287	18,25
1	266	509	0,749	16,8

Tabla 4-7 Resultados de la zeolita 13X.

Los resultados de la Zeolita 13X, indican que, en este adsorbente, el ensayo más favorable ha sido el de caudal 1 l/min, con tiempos de ensayo superiores y tiempos de ruptura parecidos al de caudal 0,5 l/min. Sin embargo, se observa una notoria diferencia entre las cantidades de adsorción siendo tres veces más en el ensayo de caudal 1 l/min que en el de 0,5 l/min. Además, la eficiencia del hidrógeno es parecida siendo un poco superior en el de caudal 0,5 l/min.

En otras investigaciones realizadas[37], se obtienen resultados en los que, a la misma presión, pero distinto caudal (15 l/min) y a una temperatura ligeramente superior a la estudiada de 25 °C se obtuvieron cantidades adsorbidas muy superiores de 165 g/kg. Por lo que la influencia del caudal en este tipo de adsorbente queda demostrada con el ensayo realizado, en el que la cantidad adsorbida en el ensayo de caudal 0,5 l/min es significativamente menor que en el de caudal 1 l/min.

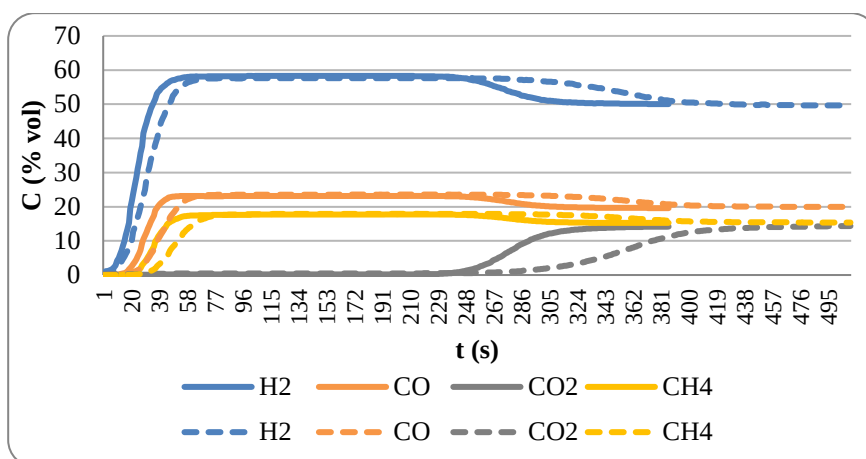
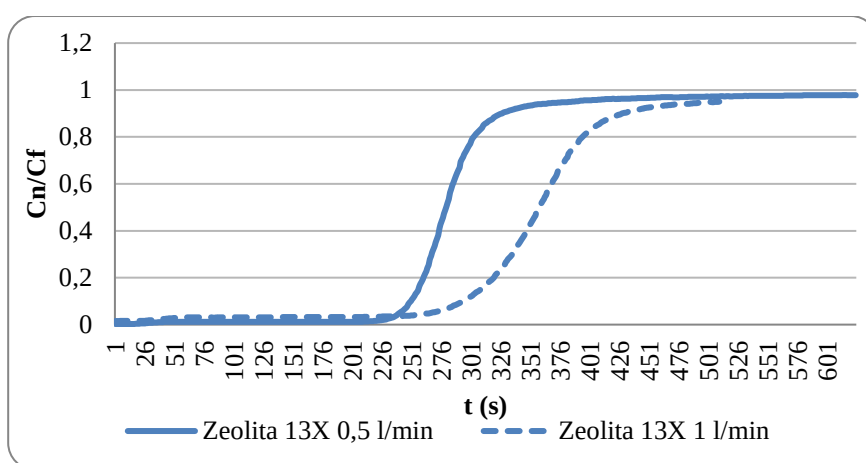


Figura 4-19 Adsorción Zeolita 13X.

Figura 4-20 Adsorción CO₂ de la Zeolita 13X.

4.1.8 Zeolita natural

Para la zeolita natural, se ha trabajado con dos granulometrías como ya se ha explicado antes, con un tamaño de grano de 0,5-4 mm y la otra en polvo. Los resultados se reflejan en la Tabla 4-8 y de manera gráfica en las Figuras 4-21 y 4-22 para la zeolita de tamaño medio y en las Figuras 4-23 y 4-24 para la zeolita en polvo.

Adsorbente	Caudal (l/min)	t ruptura (s)	t 95% (s)	Q (mg/kg)	Eficiencia (%)
Natural	0,5	206	715	0,316	16,12
	1	77	384	0,282	16,12
Polvo	0,5	266	729	0,263	14,54
	1	255	1032	0,642	13,76

Tabla 4-8 Resultados de la zeolita natural.

En los resultados obtenidos para la zeolita natural con tamaño de grano de tamaño 0,5-4 mm (Figura 4-21 y Figura 4-22), se observa una notoria diferencia entre los tiempos de ruptura (206 segundos para caudal 0,5 l/min y 77 segundos para caudal 1 l/min), tiempos de ensayo e incluso en la cantidad adsorbida, siendo esta mayor en el ensayo de caudal 0,5 l/min. Sin embargo, se observa como la eficiencia de adsorción del hidrógeno es la misma en ambos ensayos alcanzando ambas un 16%. Las cantidades adsorbidas, están en un rango comprendido entre los 0,28-0,32 mg/kg de dióxido de carbono.

Otros autores [37], obtienen resultados muy variados con estas presiones y granulometría similar entre los 1-3mm, así como temperaturas de alrededor de 25 °C. Sin embargo, el caudal es más alto de 15 l/min, cuyos resultados son de hasta 110 g/kg, siendo cantidades muy superiores a las obtenidas en estos ensayos. Probablemente, la influencia de una temperatura mayor, unido al aumento significativo de caudal hayan contribuido a aumentar esta cantidad adsorbida. También se han investigado con otros caudales muy inferiores de 0,015 l/min y se han obtenido cantidades adsorbidas de 11 mg/kg [38].

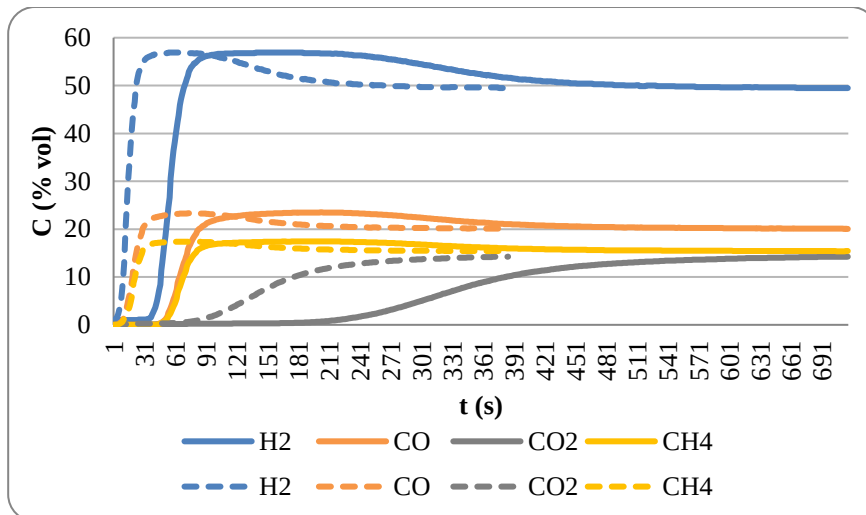


Figura 4-21 Adsorción zeolita natural.

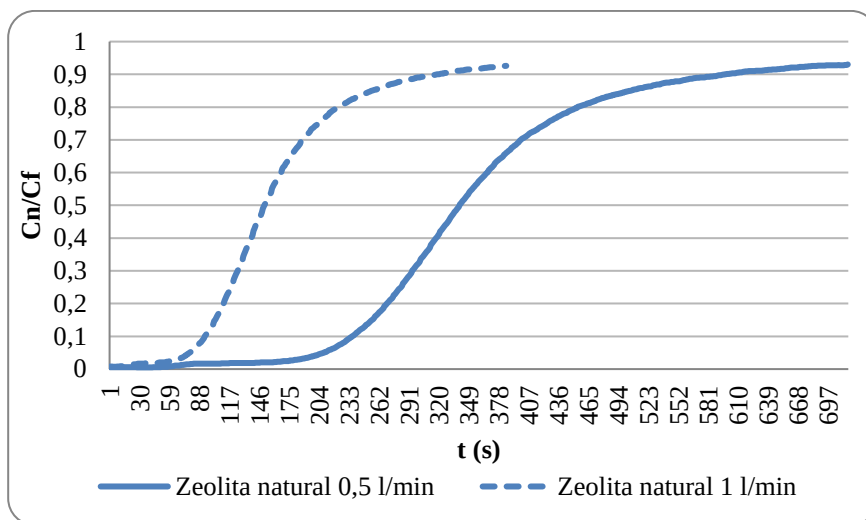


Figura 4-22 Adsorción de CO₂ de la zeolita natural.

Para los resultados de la zeolita natural en polvo (Figura 4-23 y Figura 4-24), se observan diferencias significativas. Aunque los tiempos de adsorción son prácticamente idénticos, el ensayo de caudal 1 l/min adsorbe una mayor cantidad de dióxido de carbono que el de caudal 0,5 l/min. Esto se debe principalmente a que el tiempo de ensayo es mayor cuanto menor es el caudal. Con la granulometría en polvo, se concluye que, a mayor tamaño de partícula mayor será el coeficiente de difusión [33] y por tanto mayor será la adsorción. No existen apenas estudios sobre la zeolita natural con una granulometría similar a la trabajada en este párrafo.

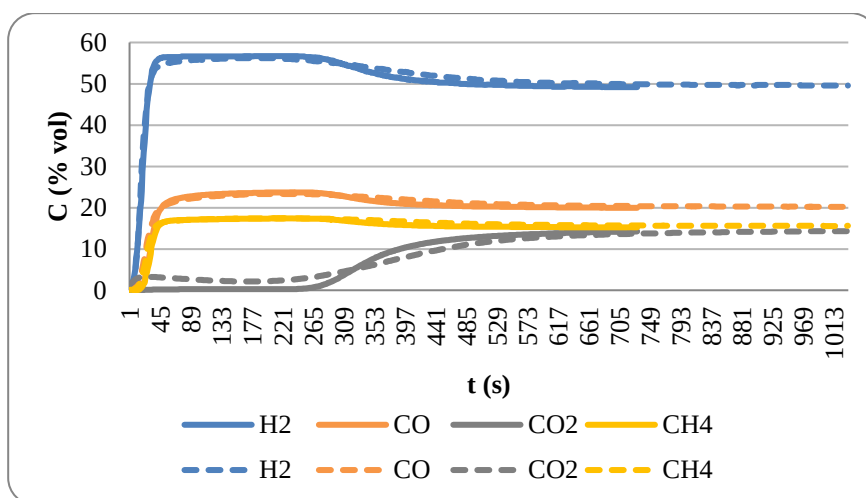
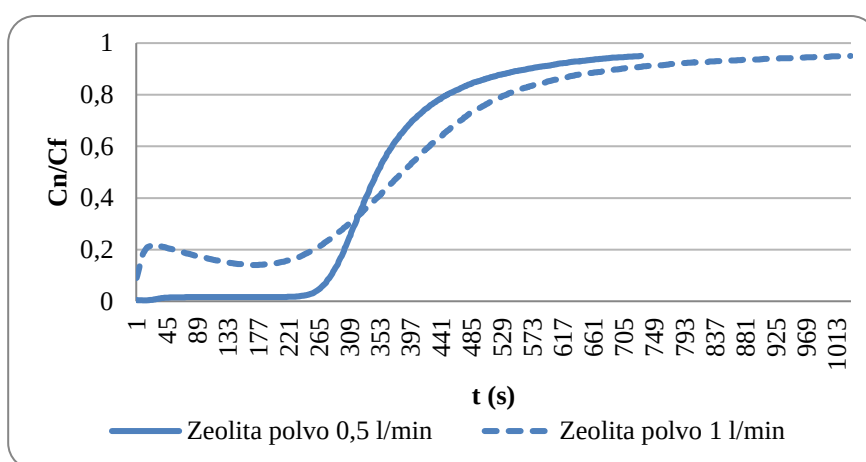


Figura 4-23 Adsorción de la zeolita natural en polvo.

Figura 4-24 Adsorción de CO₂ de la zeolita natural en polvo.

4.1.9 Zeolita calcinada

La zeolita calcinada se ha utilizado con las mismas granulometrías que la zeolita natural. Los resultados de los ensayos, vienen reflejados en la Tabla 4-9 y de manera gráfica en las Figuras 4-25 y 4-26 para la zeolita calcinada de tamaño medio y Figuras 4-27 y 4-28 para la zeolita calcinada en polvo.

Adsorbente	Caudal (l/min)	t ruptura (s)	t 95% (s)	Q (mg/kg)	Eficiencia (%)
Zeolita	0,5	1567	3883	1,945	27,95
	1	615	1831	1,931	20,61
Polvo	0,5	843	5104	1,922	16,96
	1	189	1669	1,355	19,02

Tabla 4-9 Resultados zeolita calcinada.

La zeolita calcinada (Figura 4-25 y Figura 4-26) ofrece unos rendimientos muy altos en todos los aspectos, destacando especialmente el ensayo de 0,5 l/min en el que los tiempos de ruptura superan los 1500 segundos, los totales de ensayo con un tiempo de 3800 segundos y la eficiencia de adsorción con un porcentaje del 27,95%, el más alto obtenido de todos los adsorbentes. Además, la cantidad adsorbida para la zeolita calcinada ha alcanzado un 1,93 mg/kg para el ensayo de caudal 1 l/min.

La zeolita calcinada, tiene una mayor eficiencia de adsorción del CO_2 debido al tamaño de poro que esta presenta. La relación de la capacidad de adsorción de CO_2 y el tamaño de poro depende de la presión. Los poros más pequeños, ofrecen una mayor relación área superficial volumen, lo que permite que más moléculas de gas se adhieran a las superficies internas. El volumen de poro al ser más alto posee una reserva mayor para la captura de CO_2 mejorando así la capacidad de adsorción [39]. Por tanto, tras los resultados obtenidos con los distintos adsorbentes y los estudios realizados previamente, se concluye que el adsorbente que ofrece unos mejores rendimientos de adsorción es la zeolita calcinada. La zeolita calcinada, no hay apenas estudios sobre ella no pudiéndose contrastar con otros autores.

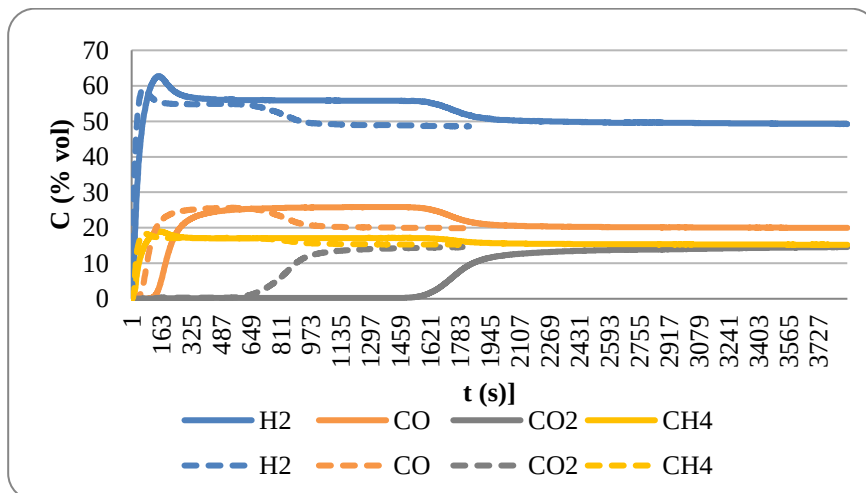


Figura 4-25 Adsorción de la zeolita calcinada.

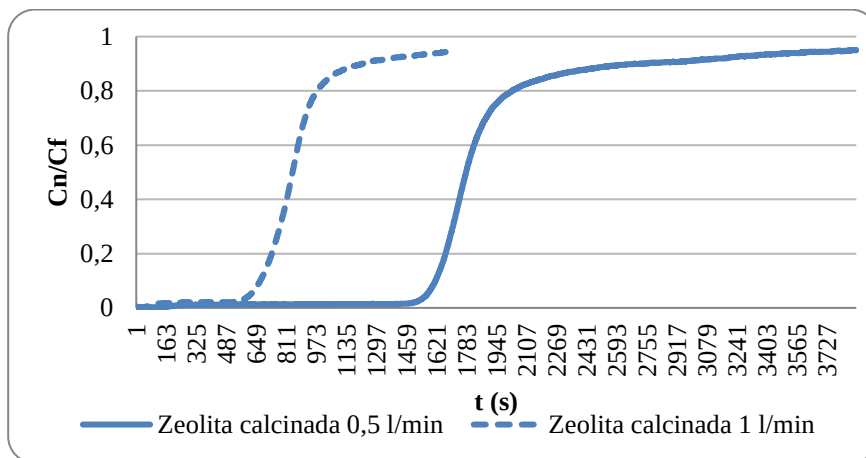


Figura 4-26 Adsorción CO_2 zeolita calcinada.

En cuanto a la zeolita en polvo, a pesar de que los tiempos de ensayo son mayores, la cantidad adsorbida sigue siendo menor con respecto al ensayo de la zeolita calcinada con tamaño de grano medio. Aun así, es un adsorbente que cumple unas condiciones muy buenas con cantidades de adsorción de 1,92 mg/kg. Es importante destacar la diferencia entre el ensayo de 0,5 l/min y el de caudal 1 l/min en los que las diferencias inducen a ver que es una granulometría inestable, es decir, las curvas no toman unos valores similares a los del resto de ensayos. En cuanto a la afección de la granulometría, los tamaños de grano mayores presentan mayor coeficiente de difusión afectando de manera directa a la capacidad de adsorción [33].

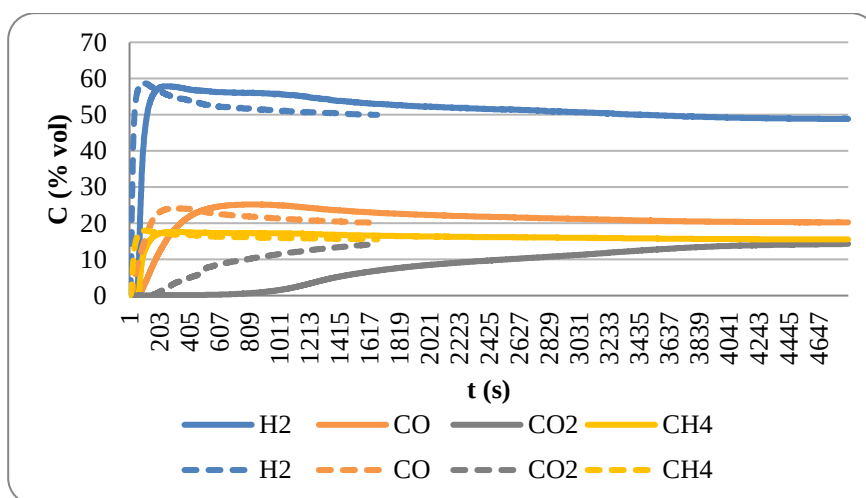


Figura 4-27 Adsorción zeolita calcinada en polvo.

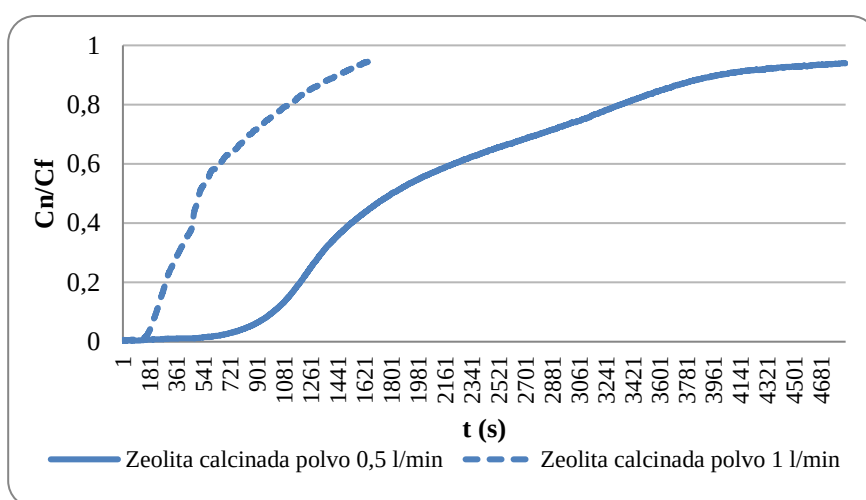


Figura 4-28 Adsorción de CO₂ de la zeolita calcinada en polvo.

4.2 Zeolita Calcinada.

Para los siguientes apartados se explicará la experimentación realizada para un ensayo con dos adsorbedores conectados en serie, los resultados obtenidos y las curvas isotérmicas de la zeolita calcinada cuando es sometida a distintas presiones tanto para caudal 0,5 l/min y como para caudal 1 l/min. También, se expondrá los resultados obtenidos con la zeolita calcinada para distintas presiones y como esta presión influye en la capacidad de adsorción de la zeolita calcinada.

4.2.1 Ensayo con doble dispositivo experimental

Para los ensayos, solo se han realizado con la zeolita calcinada ya que su eficiencia y adsorción, era la más alta de los adsorbentes y solo se ha probado con la zeolita de tamaño de grano medio, ya que los resultados de la zeolita en polvo, daban resultados irregulares e imprecisos con este tipo de configuración. Las condiciones iniciales para este tipo de ensayo, debe ser con presión mínima de 2 bar, ya que, a menor presión, no existía caudal de salida y el gas no alcanzaba el medidor correctamente.

Para este tipo de configuración, al igual que con el individual, se ha probado con dos caudales iguales que en los ensayos individuales cambiando la presión a 2 bar. A continuación, se muestran los resultados de los ensayos con doble adsorción en la Tabla 4-14 y de manera gráfica en las Figuras 4-29 y 4-30. Recaltar que las condiciones de trabajo han sido a 2 bar de presión y que la masa añadida es la suma de adsorbentes encontrados en ambos dispositivos.

Caudal (l/min)	t ruptura (s)	t 95% (s)	Q (mg/kg)	Eficiencia (%)	Masa (g)
0,5	1789	4229	1,144	18,45	540
1	359	1624	0,593	17,03	512,36

Tabla 4-10 Resultados ensayo con doble dispositivo.

Los resultados del ensayo con doble dispositivo, concluyen que el de caudal 0,5 l/min obtiene mejores resultados que el de caudal 1 l/min, en todos los aspectos. Además, en el ensayo de caudal 0,5 es el primer ensayo en el que se retiene durante un tiempo prolongado (289 segundos) monóxido de carbono, demostrándose así la capacidad de adsorción de la zeolita calcinada de monóxido de carbono (Figura 4-31). Sin embargo, en ninguno de los ensayos se consiguen los objetivos propuestos como son: una mayor cantidad de dióxido de carbono adsorbido, una mayor eficiencia de adsorción de hidrógeno, mayores tiempos de ruptura y mayores tiempos de saturación siendo incluso más eficiente aquellos con un único dispositivo experimental. Por lo que el ensayo de doble dispositivo necesita algunas mejoras que se comentarán más adelante

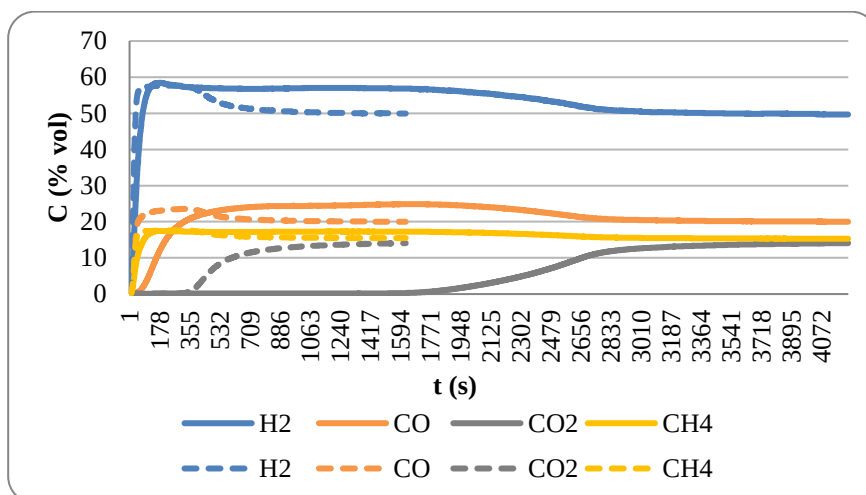


Figura 4-29 Adsorción ensayo doble dispositivo experimental.

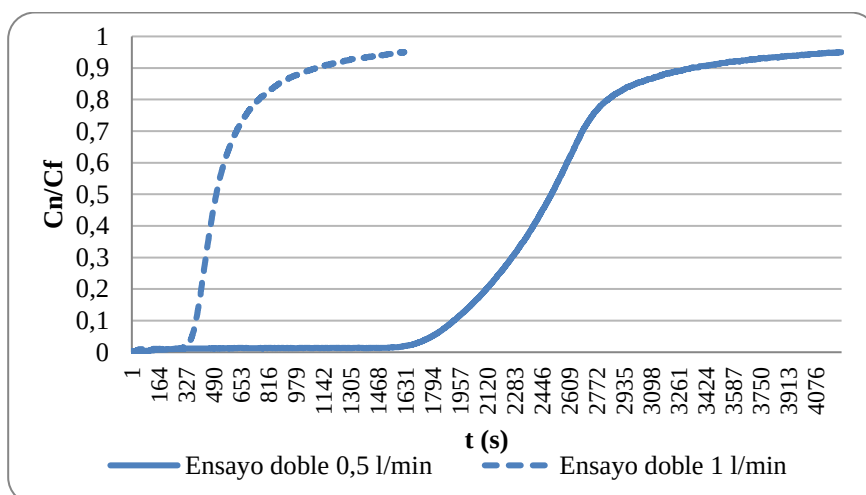


Figura 4-30 Adsorción del CO₂ de los ensayos de doble dispositivo experimental.

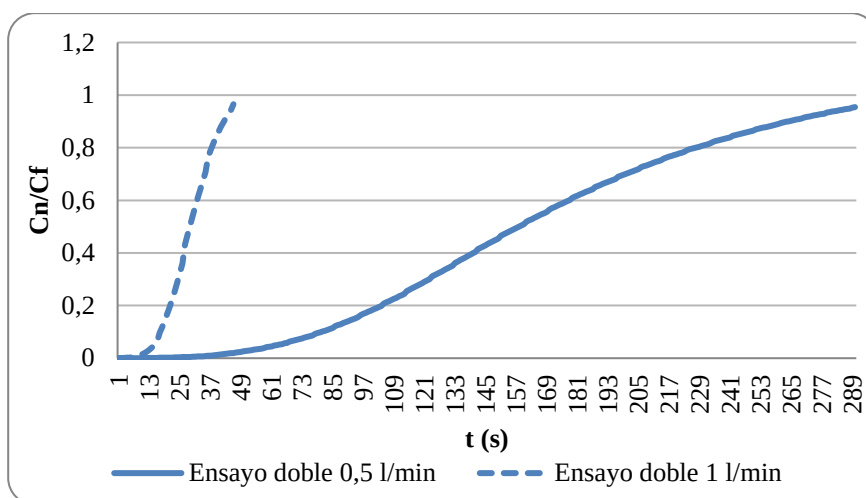


Figura 4-31 Adsorción del CO en ensayos de doble dispositivo experimental.

4.2.2 Adsorción en función de la presión

En el siguiente apartado, se mostrarán los resultados de la zeolita calcinada a la que se le han realizado ensayos con los caudales estudiados y sometidos a distintas presiones. El objetivo es determinar y calcular la influencia de la presión y la relación que tiene con la cantidad adsorbida. En la Tabla 4-11 se muestran los resultados obtenidos a distintas presiones. En la Figura 4-32, solo se van a mostrar los compuestos de hidrógeno y dióxido de carbono, ya que el metano apenas se aprecian cambios significativos y el monóxido de carbono, se analizará de manera independiente.

Presión (bar)	Caudal (l/min)	t ruptura (s)	t 95% (s)	Q (mg/kg)	Eficiencia (%)
1	0,5	1567	3883	1,945	27,95
	1	615	1831	1,931	20,61
2	0,5	1735	3636	3,684	28,57
	1	1286	3613	5,990	32
3	0,5	2635	5562	8,892	32,85
	1	1565	4011	11,210	28,77
4	0,5	2463	3771	13,111	30,40
	1	1548	5152	9,704	34,48
5	0,5	2167	5345	11,72	28,57
	1	1462	3921	16,19	28,77

Tabla 4-11 Adsorción zeolita calcinada por presiones.

Tras los ensayos realizados, se observa que la cantidad de CO₂ adsorbida aumenta con la presión. Las cantidades adsorbidas son mayores conforme aumenta la presión debido a que el gas puede infiltrarse de manera más efectiva en los poros e intersticios de la zeolita calcinada, haciendo así que aumente la cantidad adsorbida.

Comparando los ensayos de ambos caudales, se observa como los tiempos son mayores (tanto de ruptura como adsorción) en los ensayos de caudal 0,5 l/min incluso aumentando la eficiencia de adsorción superando en todos los ensayos el 30% frente al 28% de los ensayos de caudal 1 l/min. Sin

embargo, las cantidades adsorbidas son considerablemente mayores en las de caudal 1 l/min, debido principalmente a que al haber una mayor cantidad de flujo aumenta así la cantidad adsorbida.

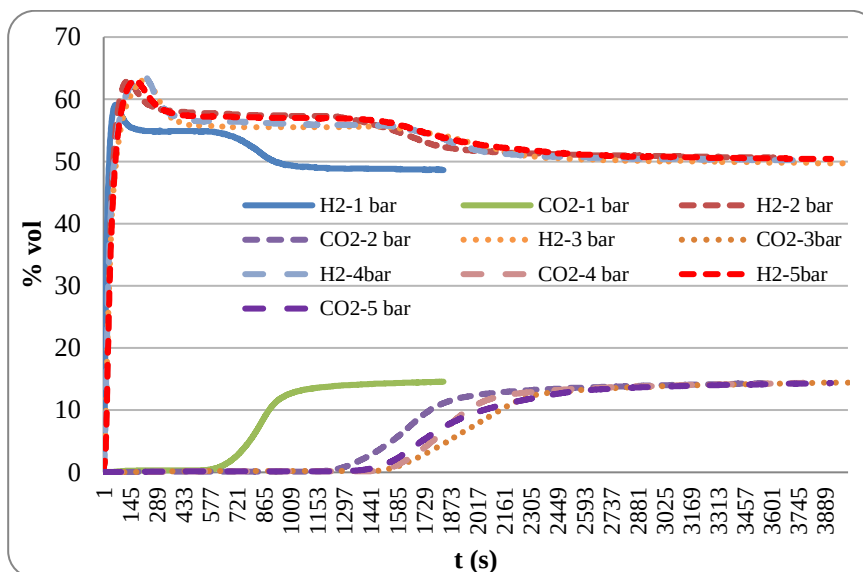


Figura 4-32 Adsorción de Hidrógeno y Dióxido de Carbono por presiones.

4.2.3 Adsorción de monóxido de carbono

Durante los ensayos realizados, se ha apreciado que, al aumentar la presión, se ha visto mejorada la capacidad de adsorción de otras impurezas. En la siguiente tabla se van a exponer los tiempos totales de adsorción del monóxido de carbono cuando el valor de C_n/C_f era igual a 1 y en las siguientes figuras se va a mostrar la adsorción de monóxido para caudal 0,5 l/min (Figura 4-33) y para caudal 1 l/min (Figura 4-34) se va a mostrar de manera gráfica para los distintos ensayos realizados.

Presión (bar)	Caudal (l/min)	t total (s)
1	0,5	262
	1	131
2	0,5	366
	1	248
3	0,5	576
	1	346
4	0,5	450
	1	335
5	0,5	461
	1	310

Tabla 4-12 Tiempos de adsorción del monóxido.

Con el monóxido de carbono, no se ha realizado un estudio a fondo del mismo debido al enfoque principal de este en la adsorción de dióxido de carbono. Sin embargo, es importante destacar la adsorción del monóxido en la zeolita calcinada, y se puede observar incluso que hasta los 5 bar de presión la relación es directamente proporcional con tiempos de adsorción que superan los 280 segundos. Siendo

el máximo en el de 5 bar con hasta 543 segundos en el ensayo de caudal 1 l/min y a 3 bar en el ensayo de caudal 0,5 l/min de 832 segundos. Este fenómeno, no ha sido contrastado con otros autores, debido a que apenas hay estudios sobre la adsorción de la zeolita calcinada, como se ha mencionado anteriormente.

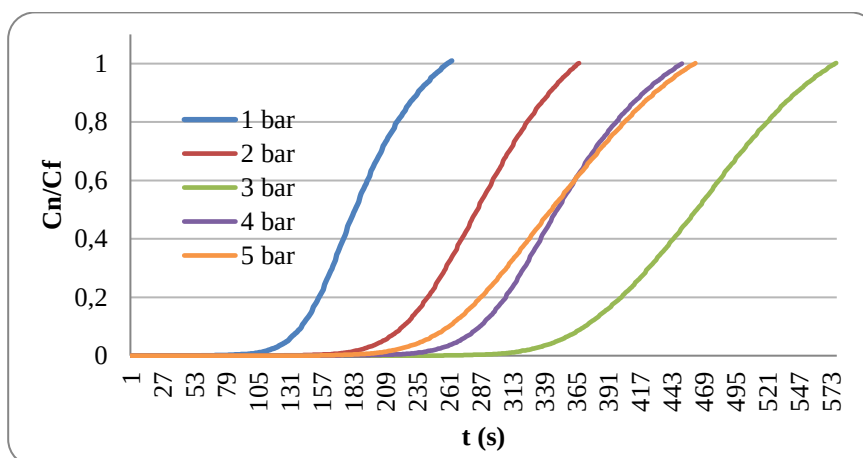


Figura 4-33 Adsorción monóxido de carbono en ensayos de caudal 0,5 l/min.

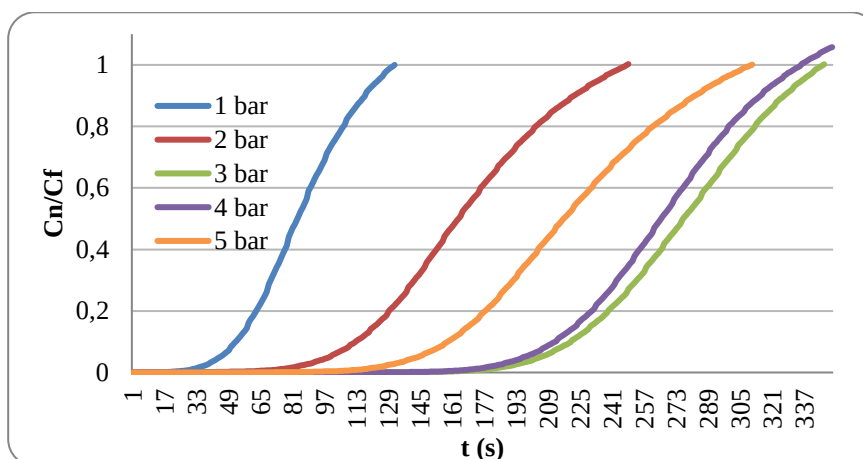


Figura 4-34 Adsorción del monóxido de carbono en ensayos de caudal 1 l/min.

4.3 Curvas isotermas de la zeolita calcinada

En el apartado anterior, se ha demostrado que, al someter la zeolita calcinada a distintas presiones, existe una relación directa entre la presión y la cantidad adsorbida de dióxido de carbono. Por lo que se ha llevado a cabo la modelación en a diferentes modelos de isotermas para analizar el comportamiento de la cantidad adsorbida en función de la presión. Estos modelos, se han generado basados en los ensayos experimentales. Para las siguientes Figuras que se exponen en este apartado, se apreciarán una línea continua de color azul la cual representa la curva para cada modelo en los ensayos de caudal 1 l/min, otra línea continua de color naranja que representa los ensayos relativos al caudal 0,5 l/min y una serie de puntos de dispersión, las de color rojo serán las cantidades adsorbidas obtenidas en los ensayos experimentales de caudal 1 l/min y las moradas para las de caudal 0,5 l/min. En la Tabla 4-11 se recuerdan los caudales obtenidos para las presiones trabajadas.

	1 bar	2 bar	3 bar	4 bar	5 bar
0,5 l/min	1,945	3,684	8,892	9,704	11,722
1 l/min	1,931	5,990	6,775	13,117	16,199

Tabla 4-13 Cantidades adsorbidas (mg/kg) en función del caudal y presión.

4.3.1 Modelo de Langmuir

La isoterma de Langmuir es el modelo más simple pero más práctico para la adsorción física como química. El modelo asume que la superficie del adsorbente es uniforme y que la energía de adsorción permanece constante en todos los sitios. Además, concluye que una vez que un sitio es ocupado por una impureza, no puede ocurrir más adsorción en ese sitio y las fuerzas atractivas intermoleculares disminuyen con la distancia [40]. La curva isoterma de Langmuir se obtiene utilizando estas expresiones:

$$q_e = \frac{q_{mL} \cdot b \cdot P}{1 + b \cdot P} \quad \text{Ecuación 4-2}$$

En la Ecuación 4-2 “b” representa la constante de equilibrio expresada en L/mg, que significa la propensión de la impureza a adherirse a la superficie del adsorbente, por tanto, a mayor valor de “b” mayor propensión de adherirse [41]. A continuación, se muestra la curva obtenida en el modelo (Figura 4-35).

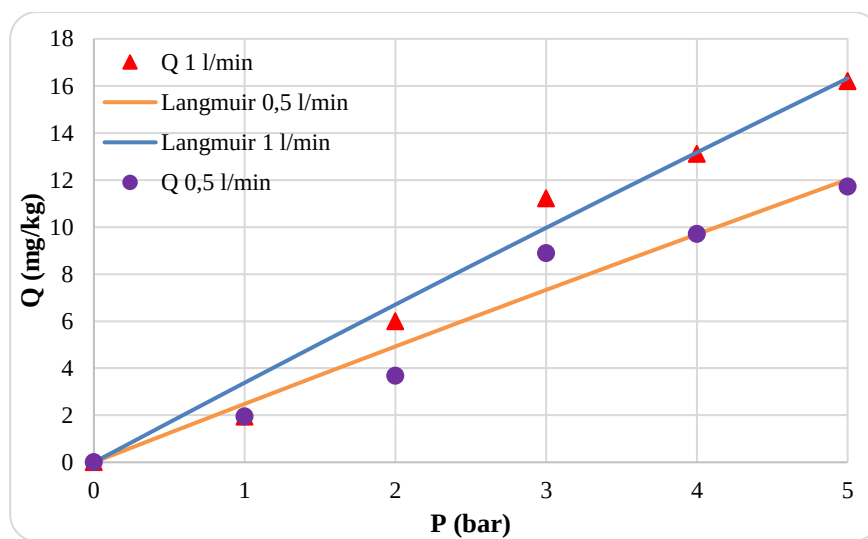


Figura 4-35 Modelo de Langmuir.

A continuación, se va a mostrar una tabla con todos los parámetros utilizados, así como las ecuaciones adquiridas para calcular el modelo, en base a lo explicado anteriormente. La RMSE expresa el error cuadrático medio y la R^2 la afinidad del modelo.

Parámetro	0,5 l/min	1 l/min	Ecuación 0,5 l/min	Ecuación 1 l/min
$q_{\max}$ (mg/kg)	305,2068	375,0813	$q_e = \frac{2,5026 \cdot P}{1 + 0,0082 \cdot P}$	$q_e = \frac{3,4132 \cdot P}{1 + 0,0091 \cdot P}$
b_0 (L/mg)	0,0082	0,0091		
R^2	0,9999	0,9998		
RMSE	0,2036	0,4509		

Tabla 4-14 Tabla 4 14 Parámetros y expresiones del modelo de Langmuir.

Para el modelo de Langmuir, vemos como ambas rectas se corresponden y realizan un ajuste bastante preciso con un valor de R^2 del 0,9998. El modelo obtenido, se va a obviar puesto que la $q_{\max}$ supera en ambos modelos los 300 mg/kg haciendo que sea ilógico este modelo.

4.3.2 Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich, se trata de un modelo de curva isoterma de dos parámetros y es un modelo simplificado de Sips, en el que se calcula y obtenemos su curva a través de la siguiente expresión [40]:

$$q_e = k \cdot (P)^{1/n}$$

Ecuación 4-4

Este modelo, se utiliza principalmente para saber si una superficie es heterogénea, cuando el valor de n que es una constante del modelo es igual o próxima a 1. La k es otra constante del modelo y P es la presión en bares. A continuación, se van a mostrar el modelo de Freundlich obtenido de los ensayos experimentales (Figura 4-36).

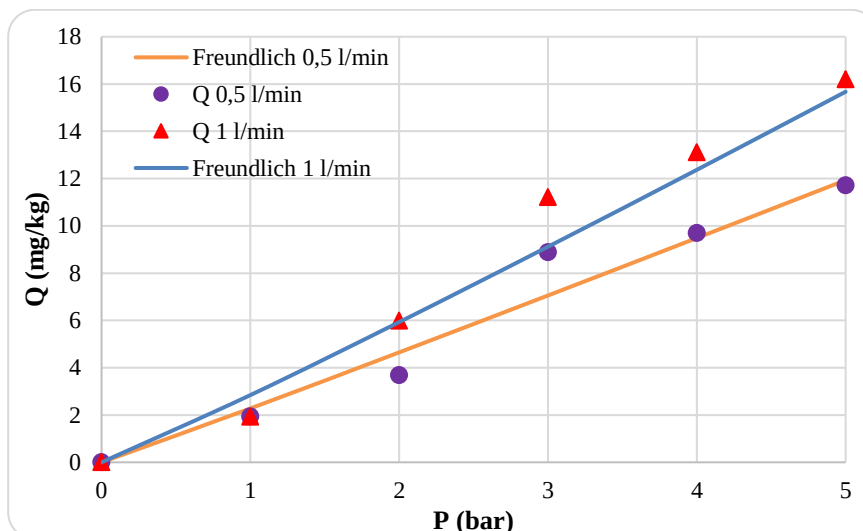


Figura 4-36 Modelo de Freundlich.

A continuación, se va a mostrar una tabla con todos los parámetros utilizados, así como las ecuaciones adquiridas para calcular el modelo, en base a lo explicado anteriormente. La RMSE expresa el error cuadrático medio y la R^2 la afinidad del modelo.

Parámetro	0,5 l/min	1 l/min	Ecuación 0,5 l/min	Ecuación 1 l/min
k (mg·L/g)	2,2799	2,8435	$q_e = 2,2799 \cdot (P)^{1,028}$	$q_e = 2,8435 \cdot (P)^{1,060}$
n	0,9724	0,9429		
R^2	0,9999	0,9994		
RMSE	0,2224	1,0255		

Tabla 4-15 Parámetros y expresiones del modelo de Freundlich.

Para dicho modelo, vemos como se asemeja bien con una R^2 elevada y bajos errores, además, la n es muy próxima a 1 por lo que se puede concluir que el proceso de adsorción, ocurre en una superficie heterogénea. La k es mayor en el modelo de 1 l/min, y por ello, la cantidad adsorbida es mayor al ser una constante directamente proporcional a la ecuación mostrada.

4.3.3 Modelo de Sips

La isoterma de Sips, propone un modelo que combina tanto las isothermas de Langmuir como las de Freundlich, Esto produce una expresión que muestra un límite finito a concentraciones suficientemente altas. Es válido para predecir sistemas de adsorción heterogéneos y de adsorción localizada. Esta isoterma se obtiene a partir de la siguiente expresión [43]:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot (k \cdot P)^{1/n}}{(1 + k \cdot P)^{1/n}}$$

Ecuación 4-5

Donde las variables k y n son constantes, $q_{\max}$ es la cantidad máxima adsorbida y la P es la presión del gas experimental. La constante n es intensidad de factor, por lo que, si n es mayor de 1, el proceso se considera heterogéneo mientras que, si n vale 1, se considera equivalente al modelo de Langmuir.

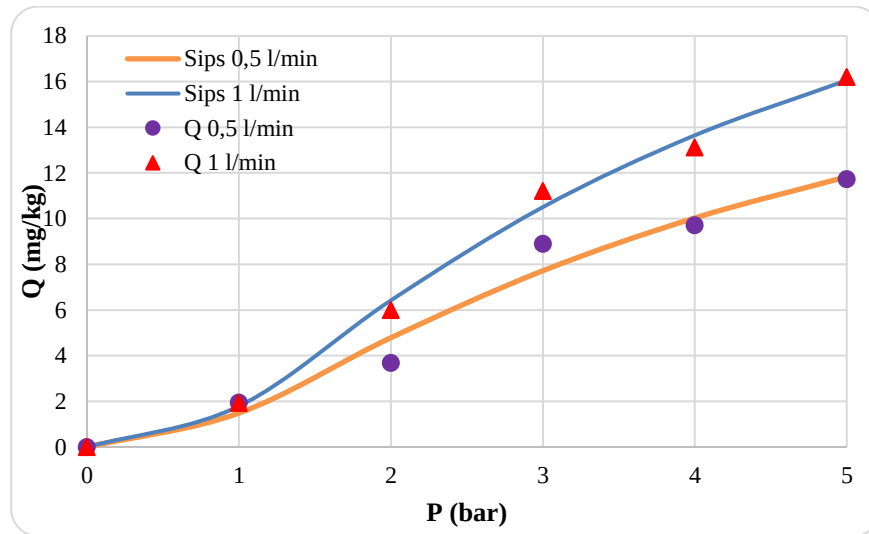


Figura 4-37 Modelo de Sips.

A continuación, se va a mostrar una tabla con todos los parámetros utilizados, así como las ecuaciones adquiridas para calcular el modelo, en base a lo explicado anteriormente. La RMSE expresa el error cuadrático medio y la R^2 la afinidad del modelo.

Parámetro	0,5 l/min	1 l/min	Ecuación 0,5 l/min	Ecuación 1 l/min
$q_{\max}$ (mg/kg)	24,7647	32,2280	$q_e = \frac{25,573 \cdot P^{4,081}}{(1 + 1,6726 \cdot P)^{4,081}}$	$q_e = \frac{762,269 \cdot P^{6,15}}{(1 + 1,6726 \cdot P)^{6,15}}$
k (mg·L/g)	1,0079	1,6726		
n	0,2450	0,1621		
R^2	0,9900	0,9875		
RMSE	0,0421	0,0131		

Tabla 4-16 Parámetros y expresiones del modelo de Sips.

En el modelo reflejado, la n obtenida en el modelo es de valor 0,245 por lo que el proceso no se considera totalmente heterogéneo, presentado zonas homogéneas. La $q_{\max}$ está en valores de entre los 24-32 mg/kg lo que se puede considerar dentro de valores típicos. Sin embargo, la R^2 es menor que en los modelos de Langmuir, pero igualmente aceptables con unos valores entre 0,9875-0,99, igualmente los errores en este modelo son bajos (RMSE comprendida entre los (0,01-0,04).

4.3.4 Modelo de Toth

Este modelo, se aplica a sistemas con superficies heterogéneas, es un modelo en el que se usan tres parámetros. En la expresión, todas las variables tienen el mismo significado que en la ecuación de Sips, cambiando el significado de la n en la que si esta es menor a 1, el sistema se considera heterogéneo [41]. A continuación, se refleja la expresión usada para el cálculo del modelo de Toth (Ecuación 4-6).

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot (k \cdot P)}{((1 + (k \cdot P)^n)^{1/n})} \quad \text{Ecuación 4-6}$$

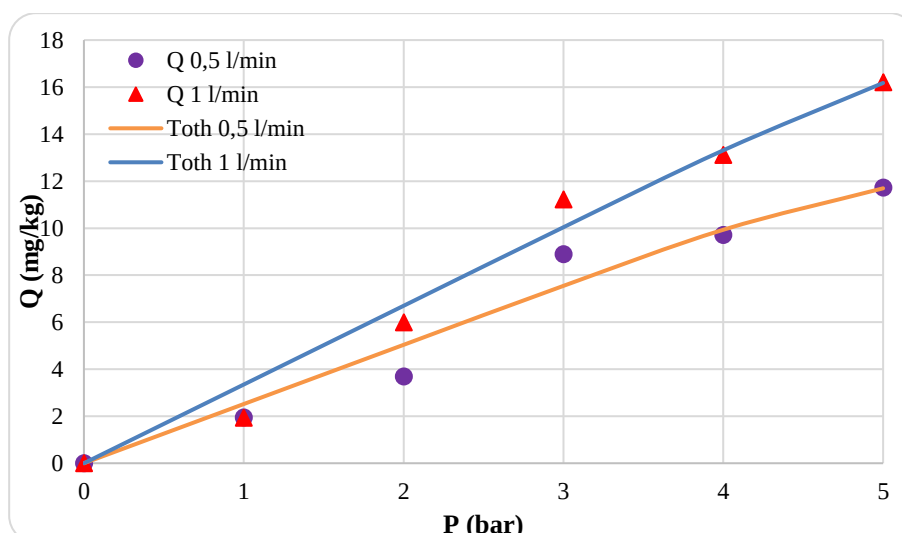


Figura 4-38 Modelo de Toth.

A continuación, se va a mostrar una tabla con todos los parámetros utilizados, así como las ecuaciones adquiridas para calcular el modelo, en base a lo explicado anteriormente. La RMSE expresa el error cuadrático medio y la R^2 la afinidad del modelo.

Parámetro	0,5 l/min	1 l/min	Ecuación 0,5 l/min	Ecuación 1 l/min
$q_{\max}$ (mg/kg)	12,7565	32,2280	$q_e = \frac{2,5181 \cdot P}{((1 + (0,1974 \cdot P)^{8,6552})^{0,11})}$	$q_e = \frac{5,6334 \cdot P}{((1 + (0,1748 \cdot P)^{8,2836})^{0,12})}$
k (mg·L/g)	0,1974	0,1748		
n	8,6552	8,2836		
R^2	0,9970	0,9994		
RMSE	0,3174	0,4591		

Tabla 4-17 Parámetros y expresiones de modelo de Toth.

En el modelado realizado, se ha obtenido una n de valor 8,62, deduciéndose por tanto que este proceso no es heterogéneo. Sin embargo, la RMSE de este modelo, es más alta (RMSE en Toth: 0,3-0,4 y en Sips: 0,01-0,04), por lo que se concluye que el modelo de Sips es el más preciso y por tanto el proceso es heterogéneo aunque presenta centros activos homogéneos [44]. El resto de variables entran dentro de un rango satisfactorio y los errores en ambos caudales son bajos, (con una RMSE entre los 0,3-0,4) además, la R^2 está comprendida entre los valores de 0,99-0,9994.

4.3.5 Modelo de Fritz

Este modelo se basa en una ecuación empírica que se ajusta a una amplia gama de resultados experimentales debido al gran número de coeficientes de isoterma. Se trata de una isoterma de cuatro parámetros. El modelo se basa en la siguiente ecuación [41]:

$$q_e = \frac{q_{mFS5} \cdot K_1 \cdot P^{m_1}}{1 + K_2 \cdot P^{m_2}} \quad \text{Ecuación 4-7}$$

El valor del q_{mFS5} es la capacidad máxima de adsorción, K_1 y K_2 es la constante de Fritz y m_1 y m_2 son los exponentes del modelo de Fritz. Si m_1 y m_2 son iguales a 1, el modelo de Fritz, se convierte en un modelo de Langmuir. Cuando las cantidades de adsorbato son muy altas, que en este estudio no es el caso, se puede aproximar al modelo de Freundlich.[40] Los parámetros de la isoterma de Fritz, se pueden

determinar por un análisis de regresión no lineal. En la siguiente Figura, se va a mostrar el resultado obtenido en el análisis.

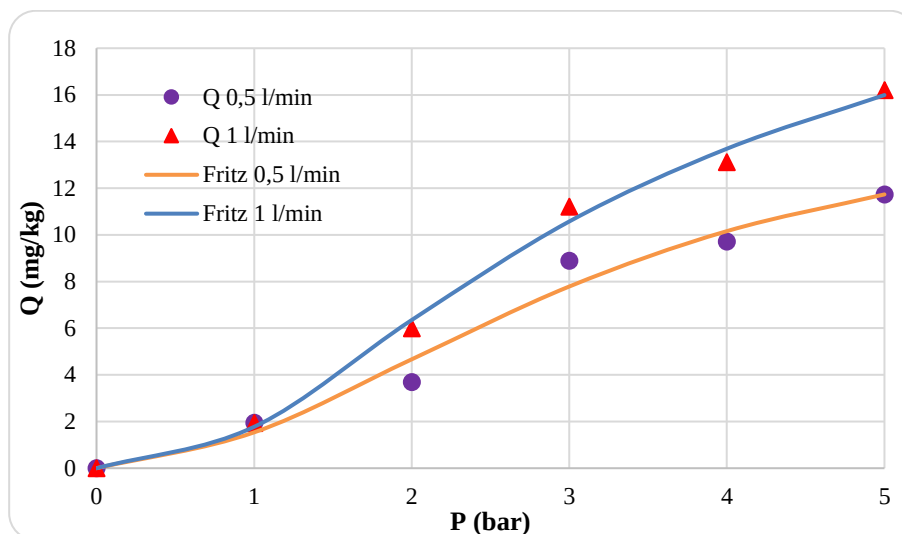


Figura 4-39 Modelo de Fritz.

A continuación, se va a mostrar una tabla con todos los parámetros utilizados, así como las ecuaciones adquiridas para calcular el modelo, en base a lo explicado anteriormente. La RMSE expresa el error cuadrático medio y la R^2 la afinidad del modelo.

Parámetro	0,5 l/min	1 l/min	Ecuación 0,5 l/min	Ecuación 1 l/min
$q_{\max}$ (mg/kg)	1,6264	1,4516	$q_e = \frac{1,6234 \cdot P^{1,8342}}{1 + 0,0561 \cdot P^{2,1}}$	$q_e = \frac{2,106 \cdot P^{2,4672}}{1 + 0,188 \cdot P^{2,165}}$
k_1	0,9982	1,4513		
m_1	1,8342	2,4672		
k_2	0,0561	0,1880		
m_2	2,1001	2,1650		
R^2	0,9883	0,9863		
RMSE	0,0256	0,0254		

Tabla 4-18 Parámetros y expresiones del modelo de Fritz.

En este modelo, la $q_{\max}$ obtiene un valor de entre 1,45-1,62, además la distinción entre los exponentes m_1 y m_2 hace que el modelo no se aproxime a Langmuir. En el modelo de caudal 1 l/min, toma unos valores de R^2 de 0,9863 y un error de 0,0254 por lo que es un modelo obtiene unos parámetros finales bastante satisfactorios. En el ensayo de caudal 0,5 l/min, la R^2 tiene un valor de 0,9883, su RMSE es de 0,0252 siendo igualmente baja.

Para el modelo de cinco parámetros [43], Fritz desarrolló un modelo empírico denominado modelo de Fritz IV que es capaz de simular la variación de forma más precisa para la aplicación en un alto rango de datos [41]. La expresión formulada por Fritz, fue la siguiente:

$$q_e = \frac{q_{mFS5} \cdot K_1 \cdot P}{1 + K_2 \cdot P^{m_1}} \quad \text{Ecuación 4-8}$$

La q_{mFS5} es el valor máximo de adsorción, K_1 , K_2 y m_1 son parámetros del modelo de Fritz. Este modelo se asemeja al modelo de Langmuir cuando K_1 y K_2 son prácticamente idénticas.

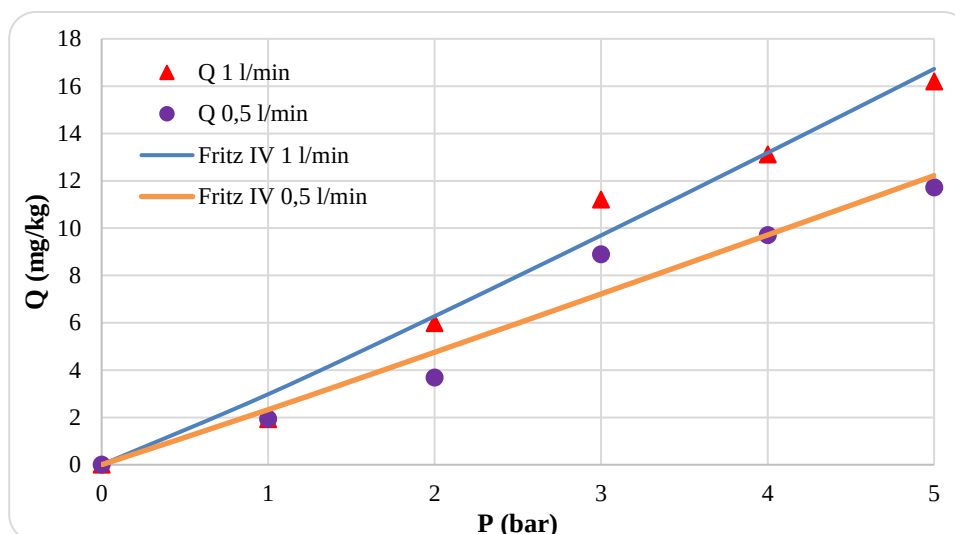


Figura 4-40 Modelo de Fritz IV.

A continuación, se va a mostrar una tabla con todos los parámetros utilizados, así como las ecuaciones adquiridas para calcular el modelo, en base a lo explicado anteriormente. La RMSE expresa el error cuadrático medio y la R^2 la afinidad del modelo.

Parámetro	0,5 l/min	1 l/min	Ecuación 0,5 l/min	Ecuación 1 l/min
$q_{\max}$ (mg/kg)	16,2716	11,2267	$q_e = \frac{1,6234 \cdot P^{1,8342}}{1 + 0,0561 \cdot P^{2,1}}$	$q_e = \frac{2,106 \cdot P^{2,4672}}{1 + 0,188 \cdot P^{2,165}}$
k_1	0,2912	0,5040		
k_2	1,0371	0,8990		
m_2	-0,0618	-0,1634		
R^2	0,9980	0,9992		
RMSE	0,1135	0,1698		

Tabla 4-19 Parámetros y expresiones modelo Fritz IV.

En el modelo de Fritz IV, se obtiene unos valores satisfactorios, obteniéndose unas curvas con unos valores de R^2 de entre 0,99-0,9992 y unos errores de variación (RMSE) muy bajos entre los 0,11-0,16. No existe semejanza con el modelo de Langmuir puesto que K_1 y K_2 no son iguales.

4.3.6 Resumen curvas isotermas

En este apartado se muestra a modo de resumen, todos los parámetros utilizados en los modelos en la Tabla 4-20 que se encontrará en la siguiente página y en las Figuras 4-41 y 4-42 se muestran las distintas curvas superpuestas en una misma gráfica para los ensayos de caudal 0,5 l/min y en las Figuras 4-43 y 4-44 para aquellos ensayos de caudal 1 l/min. Este apartado se ha realizado para la comparación y posterior interpretación de resultados del cómputo de los modelos.

	Isoterma	Parámetro	0,5 l/min	1 l/min
2 parámetros	Langmuir	q _{max} (mg/kg)	305,2068	375,0813
		b ₀ (L/mg)	0,0082	0,0091
		R ²	0,9999	0,9998
		RMSE	0,2036	0,4509
	Freundlich	k (mg·L/g)	2,2799	2,8435
		n	0,9724	0,9429
		R ²	0,9999	0,9994
		RMSE	0,2224	1,0255
3 parámetros	Sips	q _{max} (mg/kg)	24,7697	32,228
		k (mg·L/g)	1,0079	1,6726
		n	0,245	0,1621
		R ²	0,99	0,9875
		RMSE	0,0421	0,0131
	Toth	q _{max} (mg/kg)	12,7565	19,1539
		k (mg·L/g)	0,1974	0,1748
		n	8,6552	8,2836
		R ²	0,997	0,9994
		RMSE	0,3174	0,4591
4 parámetros	Fritz	q _{max} (mg/kg)	1,6264	1,4516
		K ₁	0,9982	1,4513
		m ₁	1,8342	2,4672
		K ₂	0,0561	0,188
		m ₂	2,1010	2,1502
		R ²	0,9883	0,9863
		RMSE	0,0256	0,0254
		5 parámetros	Fritz IV	q _{max} (mg/kg)
K ₁	0,2912			0,5040
K ₂	1,0371			0,8990
m ₂	-0,0618			-0,1634
R ²	0,998			0,9992
RMSE	0,1135			0,1698

Tabla 4-20 Expresiones y constantes de los distintos modelos de las curvas isotermas.

En las Figuras 4-41 y las Figuras 4-42, se puede observar como todos los modelos se asemejan bastante entre ellos, siendo el valor de R^2 bastante semejantes entre los mismos y por tanto una característica de que son buenos modelos de isothermas [40], apareciendo casi una única curva isoterma en la que aparece la relación del aumento de presión con la cantidad adsorbida. Recordar que, aunque se ha reflejado en la Figura 4-39 y se aprecia cómo se asemeja con el resto de modelos, el modelo de Langmuir ha sido descartado por su elevada $q_{\max}$ en ambas curvas, con valores que superan los 300 mg/kg siendo este exponente muy elevado e ilógico. En los siguientes párrafos se explicará las distintas discrepancias que aparecen en ellos.

En el modelo de caudal 0,5 l/min, se observa la coincidencia con los ensayos de caudal 1 l/min que los modelos de Sips y Fritz a pesar de tener una R^2 de 0,99 y 0,9883, respectivamente, se aprecia lo distante del modelo de Sips y Fritz con respecto al resto. Al igual que en el ensayo de caudal 1 l/min, el modelo de Toth es el que tiene la RMSE más elevada con un 0,3174.

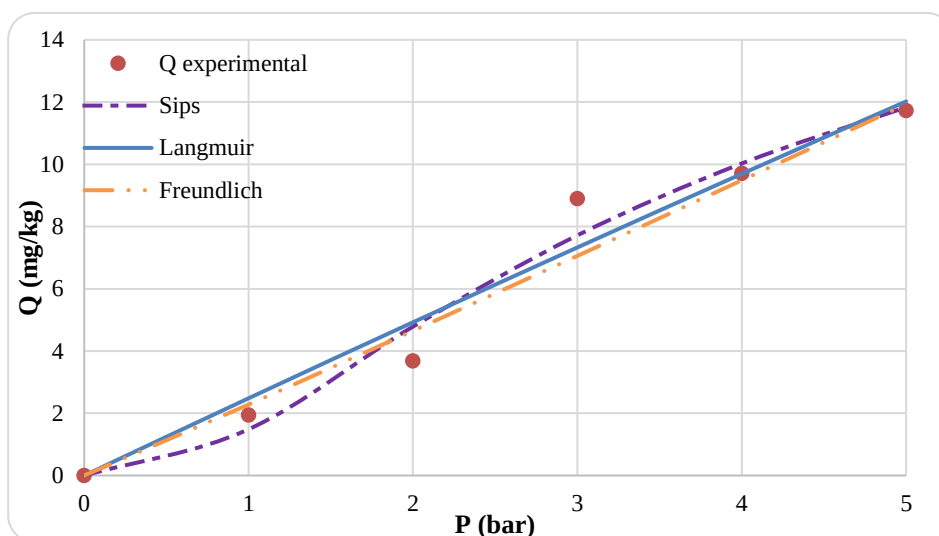


Figura 4-41 Modelos de Langmuir, Freundlich y Sips para ensayos de caudal 0,5 l/min.

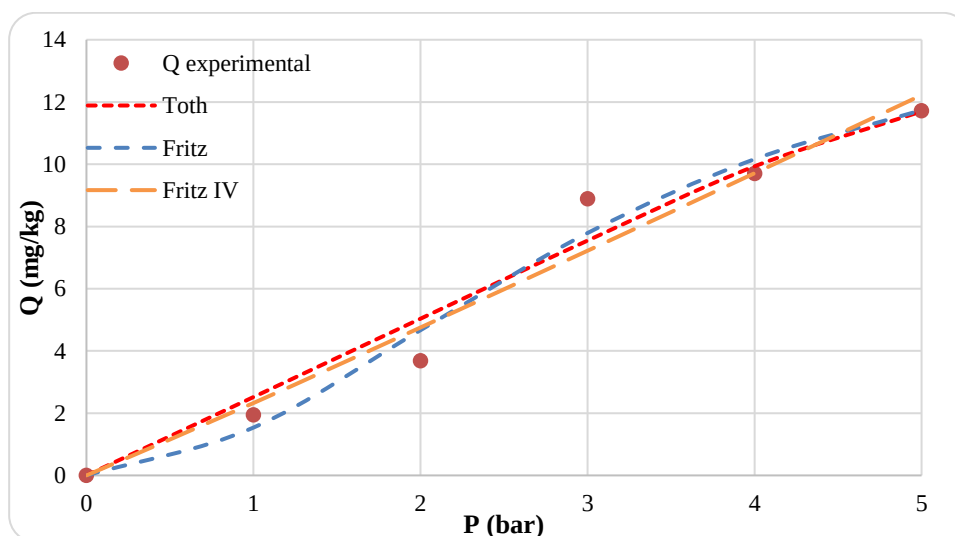


Figura 4-42 Modelos de Toth, Fritz y Fritz IV para ensayos de caudal 0,5 l/min.

En el modelo de caudal 1 l/min (Figuras 4-43 y 4-44), se observa como los modelos de Fritz y el modelo de Sips, se desvían ligeramente de la recta del resto de isothermas. Como se ha comentado en los resultados, estos dos modelos tienen una R^2 de 0,9863 para Fritz y de 0,9875 siendo estos los más distantes de los modelos. En el modelo de Freundlich, a pesar de tener una R^2 del 0,9994 y ser un modelo bastante preciso, su RMSE es el más alto de entre los distintos modelos con un valor de RMSE de 1,0255.

De los modelos, se puede concluir que la superficie es heterogénea según el modelo de Freundlich, pero que no es un proceso totalmente heterogéneo como confirman los modelos de Sips y Toth, sino que combina adsorción monocapa con multicapa [40].

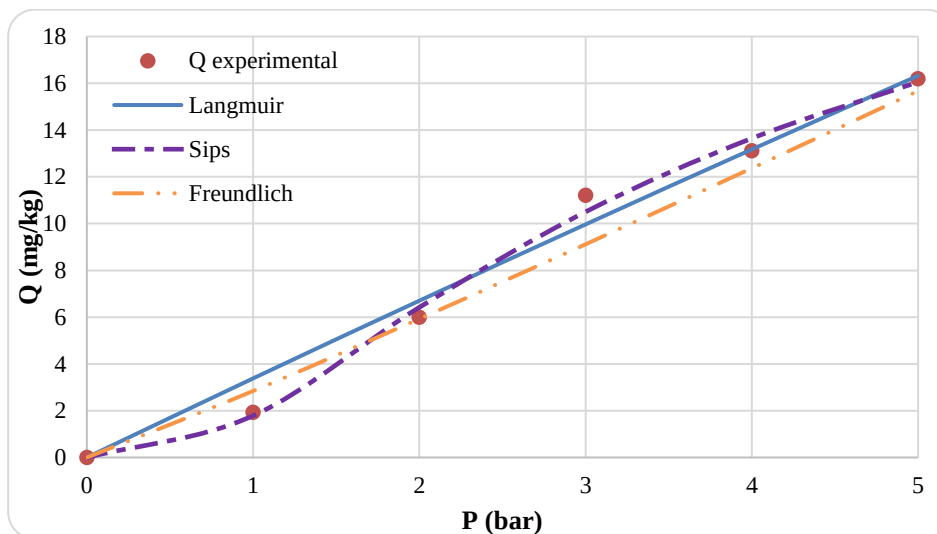


Figura 4-43 Modelos de Langmuir, Freundlich y Sips para ensayos de caudal 1 l/min.

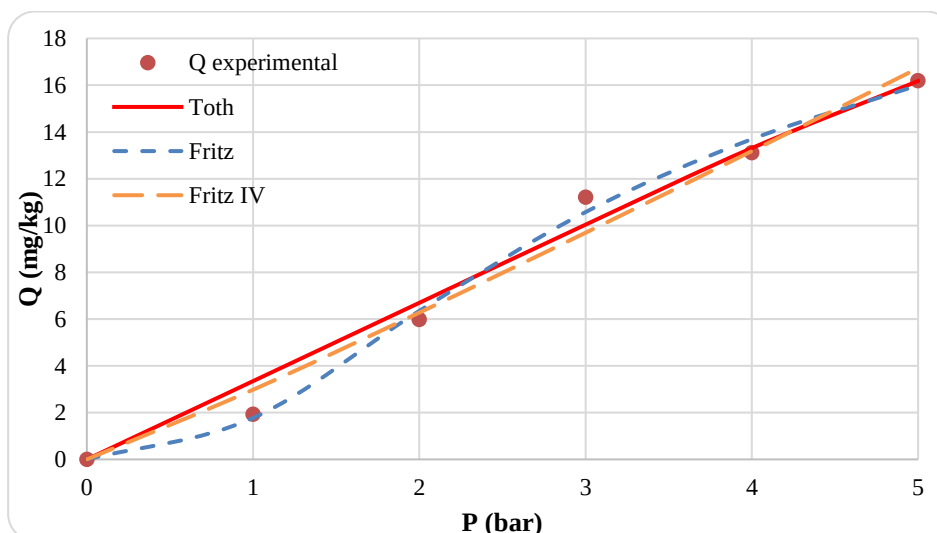


Figura 4-44 Modelos de Toth, Fritz y Fritz IV para ensayos de caudal 1 l/min.

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

En el próximo apartado, se describirán las conclusiones del trabajo expuesto anteriormente, relativas a los adsorbentes experimentados y las líneas futuras sobre los adsorbentes, nuevas líneas de investigación y nuevas vías de desarrollo acorde a la capacidad y medios del Centro Universitario de la Defensa de la Escuela Naval Militar.

5.1 Conclusiones

5.1.1 Ensayos de adsorción

En este trabajo se han estudiado diferentes adsorbentes para la captura de CO₂ con el objetivo de purificar hidrógeno. Además, se ha analizado la influencia de la granulometría y las condiciones de operación como la presión y el caudal. A continuación, se van a presentar las conclusiones para cada uno de los adsorbentes utilizados.

- **Óxido de calcio y óxido de magnesio:** estos adsorbentes ofrecen bajos rendimientos, bajos tiempos de ruptura, así como resultados imprecisos en los ensayos con granulometría más pequeña, incluso se ha llegado a ver como la eficiencia es nula en los ensayos del óxido de magnesio. El único dato reseñable es que el óxido de calcio de tamaño medio, tiene una eficiencia de adsorción del hidrógeno en uno de los ensayos de por encima del 10%.
- **Caolín y metacaolín:** muestra bajos tiempos de ruptura y nula eficiencia de adsorción de hidrógeno. Una de las hipótesis que se valora de este bajo rendimiento, es su granulometría, que al ser superior a 4 mm en un 98% de la muestra estudiada, tenga muchos huecos e intersticios por los que facilita el paso del gas, dificultando la adsorción en el adsorbente. En cuanto a la granulometría en polvo, se concluyen resultados incluso peores que con la granulometría de grano mayor. Como ya se ha explicado a lo largo del trabajo, la capacidad de adsorción está relacionada con el tamaño de grano, a mayor tamaño de grano, mayor será por tanto la adsorción.
- **Sílica gel:** muestra un rendimiento satisfactorio, con cantidades de adsorción que superan los 0,35 mg/kg y tiempos de ensayo superiores a 300 segundos en ambas granulometrías. Además, se alcanzan eficiencias de adsorción de hidrógeno superiores al 20% en todos los ensayos, siendo la máxima de un 32 % en el ensayo con caudal 0,5 l/min y presión de 1 bar utilizando la sílica gel en polvo. Es importante destacar, que la sílica gel es el único material en el que no se observaban diferencias significativas entre los ensayos realizados con granulometría en polvo.
- **Zeolita 13X:** a pesar de que es una zeolita sintética muy usada en la industria, en las condiciones trabajadas en el laboratorio no obtiene mejores resultados que otros adsorbentes. Es cierto que sus tiempos de ruptura son similares para ambos ensayos con alrededor de 240

segundos, pero el tiempo de saturación es corto con respecto a otros adsorbentes. Las cantidades adsorbidas, superan los 0,3 mg/kg siendo la de mayor cantidad de 0,74 mg/kg en el ensayo de caudal 1 l/min y presión 1 bar. Las eficiencias, son satisfactorias superando el 16% de esta en ambos ensayos.

- **Zeolita natural:** obtiene unos resultados muy dispares entre sus granulometrías. En la zeolita natural de tamaño de grano de 1-4 mm, se obtienen unas cantidades adsorbidas máximas de 0,316 mg/kg y unos tiempos de ruptura máximos de 206 segundos, tiempo de ensayo máximos de 715 segundos y junto con una eficiencia del 16%. En la zeolita natural en polvo, es cierto que los tiempos son mayores superando siempre los 700 segundos y la cantidad adsorbida es de 0,642 mg/kg. Pero los tiempos de ruptura, son similares al máximo de la zeolita natural de tamaño de grano medio.
- **Zeolita calcinada:** ofrece una cantidad de adsorción muy alta superando en todos los ensayos los 1,2 mg/kg siendo la más alta de 2,11 mg/kg en el ensayo de caudal 0,5 l/min y presión 1 bar con la zeolita de tamaño medio. Los tiempos de ensayo son prolongados, superando todos los 1600 segundos, altos tiempos de ruptura y con cierta capacidad de adsorción de monóxido de carbono. Es por ello que se ha determinado la zeolita calcinada de todos los adsorbentes como el más eficiente. Con respecto al ensayo con doble dispositivo, las cantidades adsorbidas son bastante similares o incluso más bajas que en los ensayos de un único dispositivo. La eficiencia de adsorción de hidrógeno es también más baja y el único dato reseñable que tiene un cambio significativo son los tiempos de ensayo.

5.1.2 Modelos de isothermas

En este trabajo, además, se han ajustado los datos experimentales a seis modelos (Langmuir, Freundlich, Sips, Toth, Fritz y Fritz IV) de isothermas que permiten predecir el comportamiento de la zeolita calcinada. Todos los modelos presentan un buen ajuste ($R^2 > 0,98$). Sin embargo, el modelo de Langmuir presentaba valores anómalos para el valor de la cantidad máxima adsorbida, por lo que se ha descartado en este estudio.

Las conclusiones más importantes que se pueden destacar de la obtención de las curvas isothermas y de sus modelos son las siguientes: el modelo de Freundlich demuestra que la superficie es heterogénea y los modelos de Sips y Toth confirman que el proceso no es totalmente heterogéneo combinando adsorción monocapa con multicapa.

5.2 Líneas futuras

En el proyecto realizado, se proponen distintas investigaciones futuras que pueden llevarse a cabo con el fin de completar el trabajo realizado hasta ahora y perfeccionar lo trabajado:

- Estudio a fondo de la capacidad de adsorción de los distintos adsorbentes con distintos caudales e incluso aumentar las presiones, que puedan cumplimentar y estudiar la relación entre el caudal entrante y el adsorbente y la afección de mayores presiones a la capacidad de adsorción.
- Realizar un estudio en profundidad de la zeolita calcinada, estudiando la capacidad de adsorción de CO y CO₂ a distintas presiones de las estudiadas y con un mayor número de ensayos para completar lo estudiado en este Trabajo de Fin de Grado.
- Estudio a fondo de la adsorción y el proceso de desorción de los adsorbentes que han obtenido mejores resultados para tener una investigación más completa y poder realizar las distintas curvas pertinentes a dichos procesos.
- Estudio de la capacidad de adsorción de distintos adsorbentes de las otras impurezas existentes en el gas de síntesis estudiado como el monóxido de carbono o el metano.
- Estudio de la afección de la temperatura a los distintos adsorbentes y estudiar la capacidad de adsorción de los mismos.

- Perfeccionamiento del circuito con doble dispositivo experimental en el que se propone la instalación de un medidor entre ambos dispositivos y otro a la salida del mismo e investigar qué ocurre entre ambos dispositivos.
- Realizar un modelo en el que el gas de síntesis expulsado durante el proceso de adsorción sea almacenado, para su posterior estudio o purificación, o incluso que este gas sea reintroducido en el circuito con el fin de poder realizarse la desorción a la vez que la adsorción.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Caballero y S. Lozano, «Efecto invernadero, calentamiento global y cambio climático: una perspectiva desde las ciencias de la tierra», *Rev. Digit. Univ.*, 2007.
- [2] J. Cerda L, G. Valdivia C, M. T. Valenzuela B, y J. Venegas L, «Cambio climático y enfermedades infecciosas: Un nuevo escenario epidemiológico», *Rev. Chil. Infectol.*, vol. 25, n.º 6, dic. 2008, doi: 10.4067/S0716-10182008000600006.
- [3] S. K. Dash, S. Chakraborty, y D. Elangovan, «A Brief Review of Hydrogen Production Methods and Their Challenges.» Accedido: 3 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://doi.org/10.3390/en16031141>
- [4] S. Gil y G. Dutt, «Energía, Panorama global», 2015, doi: 10.13140/RG.2.1.3392.8165.
- [5] Z. Du *et al.*, «A Review of Hydrogen Purification Technologies for Fuel Cell Vehicles», *Catalysts*, vol. 11, n.º 3, p. 393, mar. 2021, doi: 10.3390/catal11030393.
- [6] Á. Merino, «El pantone del hidrógeno.», oct. 2022, [En línea]. Disponible en: <https://elordenmundial.com/mapas-y-graficos/tipos-hidrogeno/>
- [7] Z. Haotian, S. Zhuxing, y H. Yun Hang, «Steam reforming of methane: Current states of catalyst design and process upgrading, Renewable and Sustainable Energy Reviews», vol. 149, Accedido: 20 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111330>
- [8] O. Castiblanco-Urrego y H. A. Milquez-Sanabria, «Estudio y simulación de un gasificador con captura de CO2 para la producción de hidrógeno azul partiendo de carbón.», *Rev. UIS Ing.*, 2021, Accedido: 20 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://doi.org/10.18273/revuin.v20n4-2021007>
- [9] J. Kupecki *et al.*, «Advancing production of hydrogen using nuclear cycles – integration of high temperature gas-cooled reactors (HTGR) with solid oxide electrolyzers (SOE)», vol. 53, Accedido: 20 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.12.017>
- [10] Sirui Tong, Bin Miao, y Siew Hwa Chan, «A numerical study on turquoise hydrogen production by catalytic decomposition of methane, Chemical Engineering and Processing - Process Intensification», vol. 186, Accedido: 20 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2023.109323>
- [11] K. Zeng y D. Zhang, «Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications», *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 36, n.º 3, pp. 307-326, jun. 2010, doi: 10.1016/j.pecs.2009.11.002.
- [12] L. Barelli, G. Bidini, F. Gallorini, y S. Servili, «Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review», *Energy*, vol. 33, n.º 4, pp. 554-570, abr. 2008, doi: 10.1016/j.energy.2007.10.018.

- [13] A. Simpson y A. Lutz, «Exergy analysis of hydrogen production via steam methane reforming», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 32, n.º 18, pp. 4811-4820, dic. 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.08.025.
- [14] A. Midilli, H. Kucuk, M. E. Topal, U. Akbulut, y I. Dincer, «A comprehensive review on hydrogen production from coal gasification: Challenges and Opportunities», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 46, n.º 50, pp. 25385-25412, jul. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.05.088.
- [15] J. Zhang *et al.*, «Hydrogen production by catalytic methane decomposition: Carbon materials as catalysts or catalyst supports», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 42, n.º 31, pp. 19755-19775, ago. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.06.197.
- [16] UNE, «NTC-ISO 14687:2019 Calidad Combustible de hidrógeno. Especificaciones de producto.»
- [17] Y. Yanmei, «Comparison Hydrogen Specification in National Standards for China», *03042*, vol. 118, p. 5.
- [18] G. Bernardo, T. Araújo, T. Da Silva Lopes, J. Sousa, y A. Mendes, «Recent advances in membrane technologies for hydrogen purification», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 45, n.º 12, pp. 7313-7338, mar. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.06.162.
- [19] P. Li *et al.*, «Recent developments in membranes for efficient hydrogen purification», *J. Membr. Sci.*, vol. 495, pp. 130-168, dic. 2015, doi: 10.1016/j.memsci.2015.08.010.
- [20] A. Shokri, «Synthesize and characterization of polysulfone membrane for the separation of hydrogen sulfide from natural gas», *Surf. Interfaces*, vol. 25, p. 101233, ago. 2021, doi: 10.1016/j.surf.2021.101233.
- [21] T. Wu, N. Prasetya, y K. Li, «Recent advances in aluminium-based metal-organic frameworks (MOF) and its membrane applications», *J. Membr. Sci.*, vol. 615, p. 118493, dic. 2020, doi: 10.1016/j.memsci.2020.118493.
- [22] J. Xiao, L. Tong, T. Yang, P. Bénard, y R. Chahine, «Lumped parameter simulation of hydrogen storage and purification systems using metal hydrides», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 42, n.º 6, pp. 3698-3707, feb. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.11.060.
- [23] A. Fujisawa, S. Miura, Y. Mitsutake, y M. Monde, «Simulation study of hydrogen purification using metal hydride», *J. Alloys Compd.*, vol. 580, pp. S423-S426, dic. 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.03.262.
- [24] A. Yokozeki y M. B. Shiflett, «Hydrogen purification using room-temperature ionic liquids», *Appl. Energy*, vol. 84, n.º 3, pp. 351-361, mar. 2007, doi: 10.1016/j.apenergy.2006.06.002.
- [25] I. Tubert y V. Talanquer, «Sobre adsorción», ago. 2018, [En línea]. Disponible en: <https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.1997.4.66595>
- [26] A. Das *et al.*, «Advancements in adsorption based carbon dioxide capture technologies- A comprehensive review», *Heliyon*, vol. 9, n.º 12, p. e22341, dic. 2023, doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e22341.
- [27] S. Sircar y T. C. Golden, «Purification of Hydrogen by Pressure Swing Adsorption», *Sep. Sci. Technol.*, vol. 35, n.º 5, pp. 667-687, ene. 2000, doi: 10.1081/SS-100100183.
- [28] J. Yen Lai, L. Hei Ngu, y S. Salwa Hashim, «A review of CO₂ adsorbents performance for different carboncapture technology processes conditions.», 2021, doi: 10.1002/ghg.2112.
- [29] J. Shen, X. Wang, y Y. Chan, «Adsorbents for adsorption separation of CO₂ and CH₄», abr. 2023, [En línea]. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/cjce.24942>
- [30] L. E. Burris y M. C. G. Juenger, «Effect of calcination on the reactivity of natural clinoptilolite zeolites used as supplementary cementitious materials», *Constr. Build. Mater.*, vol. 258, p. 119988, oct. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119988.
- [31] D. Alvarez y J. C. Abanades, «Pore-Size and Shape Effects on the Recarbonation Performance of Calcium Oxide Submitted to Repeated Calcination/Recarbonation Cycles», *Energy Fuels*, vol. 19, n.º 1, pp. 270-278, ene. 2005, doi: 10.1021/ef049864m.
- [32] C. C. Battle, «Adsorbentes preparados a partir de residuos y su aplicación en la eliminación de compuestos causantes de olores (NH₃ y H₂S)».
- [33] J. Contrerasperez, A. L. Araujo, y R. E. Fernandez, «VolumenXVII, Número2 Abril - Junio 1992».

- [34] G. Song, X. Zhu, R. Chen, Q. Liao, Y.-D. Ding, y L. Chen, «An investigation of CO₂ adsorption kinetics on porous magnesium oxide», *Chem. Eng. J.*, vol. 283, pp. 175-183, ene. 2016, doi: 10.1016/j.cej.2015.07.055.
- [35] C. Yen-Hua, «CO₂ capture by kaolinite and its adsorption mechanism.», dic. 2014, [En línea]. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.11.036>
- [36] Y. Shen, W. Shi, D. Zhang, P. Na, y B. Fu, «The removal and capture of CO₂ from biogas by vacuum pressure swing process using silica gel», *J. CO₂ Util.*, vol. 27, pp. 259-271, oct. 2018, doi: 10.1016/j.jcou.2018.08.001.
- [37] L. Hauchhum y P. Mahanta, «Carbon dioxide adsorption on zeolites and activated carbon by pressure swing adsorption in a fixed bed», *Int. J. Energy Environ. Eng.*, vol. 5, n.º 4, pp. 349-356, dic. 2014, doi: 10.1007/s40095-014-0131-3.
- [38] R. V. Siriwardane, M.-S. Shen, y E. P. Fisher, «Adsorption of CO₂, N₂, and O₂ on Natural Zeolites», *Energy Fuels*, vol. 17, n.º 3, pp. 571-576, may 2003, doi: 10.1021/ef020135l.
- [39] F. Bahmanzadegan y A. Ghaemi, «Exploring the effect of zeolite's structural parameters on the CO₂ capture efficiency using RSM and ANN methodologies», *Case Stud. Chem. Environ. Eng.*, vol. 9, p. 100595, jun. 2024, doi: 10.1016/j.cscee.2023.100595.
- [40] M. A. Al-Ghouti y D. A. Da'ana, «Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review», *J. Hazard. Mater.*, vol. 393, p. 122383, jul. 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122383.
- [41] R. Saadi, Z. Saadi, R. Fazaeli, y N. E. Fard, «Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media», *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 32, n.º 5, pp. 787-799, may 2015, doi: 10.1007/s11814-015-0053-7.
- [42] R. Maceiras, J. Feijoo, L. Pérez, V. Alfonsín, y P. Falcón, «Study of natural zeolites for hydrogen purification: CO₂ adsorption capacity and kinetic mechanism.».
- [43] N. Ayawei, A. N. Ebelegi, y D. Wankasi, «Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms», *J. Chem.*, vol. 2017, pp. 1-11, 2017, doi: 10.1155/2017/3039817.
- [44] Z. Saadi, R. Saadi, R. Fazaeli, y N. R. Fard, «Korean Journal of Chemical Engineering», 2015, [En línea]. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0053-7>

ANEXO I: IMPLICACIONES SOCIALES, AMBIENTALES, Y ECONÓMICAS

▪ Implicaciones sociales y ambientales

En el presente trabajo se expone desde un primer momento el problema del medioambiente y se menciona constantemente los gases de efecto invernadero que tanta relevancia toman en este proyecto. Los efectos para la atmósfera y por tanto para la vida humana son claramente negativos. Se enfatiza el papel del hidrógeno como un nuevo foco de investigación, demostrando su potencial como futuro combustible con una huella ambiental mínima. Además, se ha evaluado la capacidad de adsorción del dióxido de carbono de diversos materiales que han sido utilizados como adsorbentes, contribuyendo así a la purificación del gas de síntesis y con el objetivo final de producir hidrógeno de manera sostenible y eficiente. A continuación, se exponen factores medioambientales que se han realizado en el proyecto.

- Retención de gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono y el monóxido de carbono, cuyas emisiones afectan a la capa de ozono y aumentan la temperatura global.
- El estudio aborda también la purificación del gas de síntesis, destacando la importancia para su utilización en pilas de combustible. Este enfoque sugiere una posible transición hacia una industria de combustibles más sostenible en el futuro, promoviendo el uso de tecnologías limpias y renovables.
- Los adsorbentes utilizados enfatizan su potencial como alternativas naturales de bajo coste y sin necesidad de tratamiento químico nocivo o adsorbentes sintéticos cuyo tratamiento químico previo tiene impactos a la salud y medioambientales mínimos. Esto no solo contribuye a la eficacia del proceso de purificación, sino que también minimiza el impacto negativo en el medio ambiente y la salud humana.

En contraposición, se deben tener en cuenta el impacto de dichos adsorbentes una vez son utilizados y quedan como residuos. Pueden tener consecuencias ambientales significativas como la contaminación de suelos y su posterior expansión a mares y ríos y la degradación del suelo. Por ello es importante concienciarse sobre el tratamiento de los residuos para no dañar el ecosistema.

Las implicaciones sociales de este trabajo, ya han sido expuestas previamente, disminución de emisiones y la búsqueda de un combustible más limpio y ecológico como el hidrógeno y su proceso de purificación hace que los contaminantes sean erradicados creando una atmósfera más limpia y sostenible, disminuyendo así el número de enfermedades cardiovasculares y respiratorias, disminuyendo el calentamiento global y equilibrando la temperatura del planeta.

▪ Implicaciones económicas

El proceso de adsorción y purificación estudiado, presenta una alternativa económica y eficaz para su posterior uso en la industria, consiguiendo purificar en mayor medida hidrógeno que podrá ser utilizado en un futuro en la industria del automóvil, eliminándose de forma progresiva el uso de combustibles fósiles que tantos perjuicios ha causado ya a la atmósfera y al medio ambiente.

ANEXO II: REFLEXIONES ÉTICAS Y SOCIALES

En el desarrollo de este trabajo, la cantidad adsorbida de dióxido de carbono y monóxido de carbono plantea importantes consideraciones éticas que deben ser examinadas. La captura y almacenamiento en los adsorbentes de los compuestos estudiados es una medida crucial para abordar el cambio climático y reducir emisiones de gases de efecto invernadero. Sin embargo, se ha de tener en consideración el problema del almacenamiento prolongado de dióxido de carbono en el adsorbente y los riesgos que esta supone para la salud humana.

El impacto ambiental y social de la extracción y/o producción de los adsorbentes puede tener consecuencias ambientales significativas como la degradación del suelo, contaminación de forma indirecta de ríos o lagos próximos y pérdidas en la biodiversidad. Hay que tener en cuenta la generación de los residuos y contaminantes resultado de la producción de adsorbentes. Un aspecto que se ha de considerar es el acceso equitativo de la tecnología de captura de dióxido de carbono, fundamental para garantizar que no solo las industrias y empresas más potentes del mercado tengan acceso, sino que estén disponibles y sean lo más asequibles posibles para todas las comunidades.

Los sistemas de adsorción para la captura de dióxido de carbono y monóxido de carbono pueden desempeñar un papel importante en la mitigación del cambio climático, se ha de considerar una serie de consideraciones éticas que se han expuesto anteriormente, incluyendo una justicia ambiental, acceso equitativo a la tecnología y gestión responsable de residuos para evitar mayores impactos ambientales y sociales.