



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Nuevos materiales para el almacenamiento de hidrógeno:
síntesis, caracterización y rendimiento*

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Ignacio Solís Kelly

DIRECTORES: Rocío Maceiras Castro
Jorge Feijoo Conde

CURSO ACADÉMICO: 2024-2025

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Nuevos materiales para el almacenamiento de hidrógeno:
síntesis, caracterización y rendimiento*

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Cuerpo General

UniversidadeVigo

RESUMEN

El presente Trabajo Fin de Grado aborda el desarrollo de sistemas más eficientes para el almacenamiento de hidrógeno, un vector energético clave en la transición hacia energías limpias. Para ello, se sintetizaron nuevos materiales adsorbentes a partir de zeolitas modificadas para mejorar su capacidad de almacenamiento de hidrógeno. Se aplicaron tratamientos de ataque ácido e intercambio iónico sobre una zeolita natural y una zeolita sintética (13X), seguidos de su caracterización y de ensayos de adsorción de hidrógeno mediante termogravimetría (TGA). Los resultados indican que la zeolita 13X presenta mayor capacidad de adsorción de H_2 que la natural, y que ambos materiales mejoran su rendimiento tras las modificaciones. Los tratamientos más efectivos fueron el enriquecimiento con Na^+ en la zeolita 13X y la combinación de ataque ácido e intercambio iónico con Na^+ en la zeolita natural. Estos procedimientos produjeron alteraciones estructurales favorables, como un aumento de la superficie específica y de los sitios activos, que resultaron en una mejora sustancial de la capacidad de adsorción de H_2 en las zeolitas modificadas. En conjunto, los resultados confirman que las síntesis realizadas permiten incrementar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en las zeolitas analizadas, demostrando la eficacia de esta estrategia para desarrollar materiales adsorbentes más eficientes.

PALABRAS CLAVE

Hidrógeno, Zeolitas, Adsorción, Intercambio iónico, Ataque ácido

AGRADECIMIENTOS

Quisiera comenzar expresando mi más sincero agradecimiento, en primer lugar, a mis tutores, Rocío Maceiras y Jorge Feijoo. Agradecerles por su paciencia, implicación y constante disponibilidad a lo largo de todo este trabajo. Su ayuda para resolver dudas y su compromiso con mi formación ha marcado una diferencia muy positiva. Su orientación a lo largo del proyecto y revisar cada detalle ha sido clave para poder desarrollarlo y completarlo con éxito.

También quiero agradecer profundamente a mi familia, que ha sido mi mayor apoyo a lo largo de toda esta etapa. Gracias por estar siempre pendientes de mí, por interesaros cada día por cómo iba el trabajo y por transmitirme tranquilidad cuando más la necesitaba. Sin vuestro respaldo y cariño, este camino habría sido mucho más complicado.

Por último, en tercer lugar, pero no menos importante, dedico unas palabras a mis compañeros de promoción, con quienes he compartido una etapa exigente e intensa, llena de retos. En especial, a mis compañeros de estudio, con los que he pasado largas jornadas de preparación, esfuerzo y también tensión, pero siempre con el compañerismo y el buen humor que han hecho que todo merezca la pena.

CONTENIDO

Contenido	1
Índice de Figuras	3
Índice de Tablas.....	5
1 Introducción y objetivos	6
1.1 Introducción y motivación	6
1.2 Objetivos	6
1.3 Estructura	7
2 Estado del arte	8
2.1 Impacto ambiental.....	8
2.2 El problema energético	9
2.2.1 La descarbonización	9
2.2.2 La transición energética.....	9
2.3 Vectores energéticos	10
2.3.1 La electricidad	10
2.3.2 Los biocombustibles	11
2.3.3 El gas natural	11
2.4 El hidrógeno	12
2.4.1 Producción de hidrógeno	12
2.4.2 Tipos de hidrógeno	16
2.4.3 Almacenamiento de Hidrógeno	17
2.5 Las zeolitas.....	22
2.5.1 Propiedades de las zeolitas	23
2.5.2 Almacenamiento de hidrógeno en zeolitas	23
2.5.3 Modificaciones a los parámetros de las zeolitas.....	24
3 Materiales y Métodos	25
3.1 Zeolitas utilizadas	25
3.2 Modificación de las zeolitas.....	27
3.2.1 Pretratamiento de zeolitas.....	27
3.2.2 Ataque ácido	28
3.2.3 Intercambio iónico	28
3.2.4 Método combinado	30
3.3 Ensayos de caracterización	30
3.3.1 Análisis Difracción rayos X (DRX)	30
3.3.2 Análisis BET.....	31

3.3.3 Análisis ICP-OES	32
3.3.4 Pérdida por ignición.....	34
3.4 Ensayos de almacenamiento: Análisis termogravimétrico (TGA)	34
4 Resultados y discusión	37
4.1 Resultados de caracterización	37
4.1.1 Difracción de rayos-X.....	37
4.1.1 Análisis BET.....	38
4.1.2 Análisis ICP-OES	46
4.1.3 Análisis LOI.....	49
4.2 Resultados de almacenamiento TGA.....	50
4.2.1 Condiciones iniciales	50
4.2.2 Ataque ácido	51
4.2.3 Intercambio iónico	52
4.2.4 Combinado.....	53
5 Conclusiones y líneas futuras	55
5.1 Conclusiones	55
5.2 Líneas futuras	56
6 Bibliografía.....	57
Anexo I: Implicaciones Sociales, Económicas, y Ambientales	62
Anexo II: Reflexiones Éticas y Sociales	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1. Procesos de producción de hidrógeno [36].....	13
Figura 2-2. Reformado mediante vapor de agua [36].....	14
Figura 2-3. Gasificación [36].	14
Figura 2-4. Pirólisis [36].	15
Figura 2-5. Celda electrolítica. [36]	15
Figura 2-6. Tipos de tanques [52]	18
Figura 2-7. Tanques esféricos de hidrógeno licuado [51]	19
Figura 2-8. Estructura básica zeolitas. [63].....	22
Figura 3-1. Estructura geométrica ZN.....	25
Figura 3-2. Proceso de formación ZX. [73]	26
Figura 3-3. Fases de la síntesis, caracterización y análisis.....	27
Figura 3-4. Ataque ácido.	28
Figura 3-5. Intercambio iónico.	29
Figura 3-6. Tipos de isothermas y ciclos de histéresis.	31
Figura 3-7. ASAPs 2020 Micromeritics [85].	32
Figura 3-8. ICP-OES iCAP-pro ThermoFisher [88].	33
Figura 3-9. Rampa LOI.	34
Figura 3-10. Equipo TGA.	35
Figura 3-11. Rampa TGA.....	36
Figura 4-1. Difractograma de las dos zeolitas empleadas en este estudio. Zeolita natural: ZN y Zeolita 13X: ZX.	37
Figura 4-2. Comparativa ZN-ZX. Gráfica a) Adsorción – desorción. Gráfica b) Porosidad.....	39
Figura 4-3. Ataque ácido BET ZN. a) Adsorción-desorción BET. b) Tamaño medio de poro.	39
Figura 4-4. Intercambio iónico BET. Gráfica a) ZN-Ca. Gráfica b) ZN-K. Gráfica c) ZN-Mg. Gráfica d) ZN-Na.	40
Figura 4-5. Intercambio iónico. Volumen-tamaño de poros. Gráfica a) ZN-Ca. Gráfica b) ZN-K. Gráfica c) ZN-Mg. Gráfica d) ZN-Na.	41
Figura 4-6. Combinado BET Adsorción-desorción. Gráfica a) ZN-HCl-Ca. Gráfica b) ZN-HCl-K. Gráfica c) ZN-HCl-Mg. Gráfica d) ZN-HCl-Na.	42
Figura 4-7. Combinado BET porosidad. Gráfica a) ZN-HCl-Ca. Gráfica b) ZN-HCl-K. Gráfica c) ZN-HCl-Mg. Gráfica d) ZN-HCl-Na.	42
Figura 4-8. Ataque ácido ZX. Gráfico a) Adsorción-desorción. Gráfico b) Porosidad	43
Figura 4-9. Intercambio iónico BET Adsorción-desorción. Gráfica a) ZX-Ca. Gráfica b) ZX-K. Gráfica c) ZX-Mg. Gráfica d) ZX-Na.	44
Figura 4-10. Intercambio iónico BET Porosidad. Gráfica a) ZX-Ca. Gráfica b) ZX-K. Gráfica c) ZX-Mg. Gráfica d) ZX-Na.	45

Figura 4-11. Combinado BET Adsorción-desorción. Gráfica a) ZX-HCl-Ca. Gráfica b) ZX-HCl-K. Gráfica c) ZX-HCl-Mg. Gráfica d) ZX-HCl-Na	45
Figura 4-12. Combinado BET Porosidad. Gráfica a) ZX-HCl-Ca. Gráfica b) ZX-HCl-K. Gráfica c) ZX-HCl-Mg. Gráfica d) ZX-HCl-Na	46
Figura 4-13. Composición inicial. Gráfica a) Ciclo completo. Gráfica b) Ganancia de peso.....	51
Figura 4-14. Capacidad de almacenamiento de H ₂ mediante TGA (ZN). Gráfica a) Ciclo completo. Gráfica b) Ganancia en masa de H ₂	51
Figura 4-15. Capacidad de almacenamiento de H ₂ mediante TGA (ZX). Gráfica a) Ciclo completo. Gráfica b) Ganancia en masa de H ₂	52
Figura 4-16. Capacidad de almacenamiento de H ₂ mediante TGA ZN (Intercambio iónico). Gráfica a) Ciclo completo. Gráfica b) Ganancia en masa de H ₂	52
Figura 4-17. Capacidad de almacenamiento de H ₂ mediante TGA ZX (Intercambio iónico). Gráfica a) Ciclo completo. Gráfica b) Ganancia en masa de H ₂	53
Figura 4-18. Capacidad de almacenamiento de H ₂ mediante TGA ZN (Combinado). Gráfica a) Ciclo completo. Gráfica b) Ganancia en masa de H ₂	53
Figura 4-19. Capacidad de almacenamiento de H ₂ mediante TGA ZX (Combinado). Gráfica a) Ciclo completo. Gráfica b) Ganancia en masa de H ₂	54

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1. Consumo de biomasa en España por sectores.....	11
Tabla 2-2. Comparación de valor energético entre el hidrógeno y otros combustibles [30].....	12
Tabla 2-3. Métodos de almacenamiento de hidrógeno [56].	22
Tabla 3-1. Características Zeolita 13X [76].	27
Tabla 3-2. pH tras ataque ácido.....	28
Tabla 3-3. Propiedades de los cationes intercambiables	29
Tabla 3-4. Nomenclatura de los ensayos.....	30
Tabla 3-5. Longitudes de onda analitos ICP	33
Tabla 4-1. Resultados BET ZN.	38
Tabla 4-2. Resultados BET ZX.	43
Tabla 4-3. Resultados ICP ZN donde se muestra el contenido catiónico, relación Si/Al y electronegatividad (E ⁻).....	47
Tabla 4-4. Resultados ICP ZX donde se muestra el contenido catiónico, relación Si/Al y electronegatividad (E ⁻).....	48
Tabla 4-5. Resultados LOI	50
Tabla 4-6. Eficiencia de almacenamiento de H ₂ de ZN y ZX mediante TGA.	54

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción y motivación

En las últimas décadas ha cobrado especial relevancia el desarrollo de tecnologías energéticas limpias que permitan reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. El hidrógeno se considera un vector energético de gran interés, debido a que su uso como combustible no genera emisiones contaminantes y posee un elevado contenido energético por masa. No obstante, al ser gaseoso en condiciones normales, presenta una baja densidad de energía por volumen, lo que dificulta su almacenamiento y transporte eficientes. Este desafío ha impulsado la búsqueda de métodos alternativos de almacenamiento de hidrógeno que sean compactos, seguros y reversibles.

Los sistemas tradicionales de almacenamiento de hidrógeno presentan importantes inconvenientes. La compresión a cientos de bares requiere recipientes robustos y conlleva riesgos de fuga, mientras que la licuefacción a temperaturas menores de 200 °C implica un alto consumo energético y pérdidas de hidrógeno por evaporación. Por ello, la investigación se ha orientado hacia nuevas alternativas, como el almacenamiento en materiales sólidos mediante adsorción. Diversos sólidos porosos han sido explorados como posibles “esponjas” de hidrógeno, entre ellos hidruros metálicos, compuestos metal-orgánicos, carbones activados y zeolitas. Estos materiales pueden adsorber moléculas de H_2 en sus poros, aumentando la densidad de almacenamiento sin necesidad de condiciones extremas.

En particular, las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos, ampliamente disponibles y muy estables. Su red de cavidades les permite alojar gas hidrógeno en su interior. Aunque la capacidad de adsorción de H_2 de una zeolita en estado puro suele ser inferior a la de otros adsorbentes avanzados, presentan la ventaja de que sus propiedades pueden modificarse para mejorar dicha capacidad. Esto se obtiene ajustando la composición o generando poros adicionales mediante tratamientos químicos, siendo posible incrementar la afinidad de la zeolita por el hidrógeno y la cantidad almacenada. Por ello, las zeolitas surgen como una opción prometedora para almacenar hidrógeno de forma más segura.

1.2 Objetivos

El objetivo principal de este Trabajo Fin de Grado es evaluar cómo diferentes procesos de modificación de zeolitas, aplicados tanto a naturales como a sintéticas, pueden mejorar su capacidad de almacenamiento de hidrógeno.

Para alcanzar este objetivo, se proponen los siguientes objetivos secundarios:

- Caracterización de las zeolitas de partida.
- Modificación y caracterización de las zeolitas sometidas a ataque ácido.

- Modificación estructural y caracterización posterior de las zeolitas modificadas por intercambio iónico mediante la aplicación de diferentes cationes
- Evaluación y caracterización de zeolitas sometidas a un proceso combinado que aplique los dos anteriores.
- Análisis de la capacidad de almacenamiento de $H_{2(g)}$ de las zeolitas mencionadas en los puntos anteriores.

1.3 Estructura

La memoria se organiza en cinco capítulos. Tras esta introducción, el Capítulo 2 expone el estado del arte, describiendo el problema energético-ambiental, el papel del hidrógeno y las alternativas de almacenamiento, haciendo especial mención a las zeolitas. El Capítulo 3 detalla los materiales utilizados y los procedimientos experimentales de síntesis, caracterización y prueba de adsorción. En el Capítulo 4 se presentan y analizan los resultados obtenidos, discutiendo las mejoras de las zeolitas modificadas frente a las originales. Finalmente, el Capítulo 5 resume las conclusiones del trabajo y propone líneas futuras de investigación. Para concluir, se incluyen dos anexos en los que se abordan, respectivamente, las implicaciones sociales, económicas y ambientales (Anexo I) y las reflexiones éticas y sociales asociadas al desarrollo de este proyecto (Anexo II).

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 Impacto ambiental

En la actualidad, y durante los últimos años la noticia de diferentes olas de calor, no sólo a nivel nacional sino también en el resto del mundo es uno de los titulares más repetitivos. Desde el comienzo de los registros del “*Servicio de Cambio Climático C3S Copernicus*”, hacia la segunda mitad del siglo XIX, se han registrado temperaturas medias a lo largo de todos los años, siendo el récord alcanzado en el año 2023 [1]. El incremento de temperatura global trae consigo diferentes consecuencias para el planeta, y la seguridad de los seres vivos que habitan en él, entre las que destacan el deshielo de grandes glaciares y con ello el aumento del nivel de los océanos, grandes fenómenos meteorológicos catastróficos cada vez más devastadores, incendios de grandes magnitudes, y una elevada alteración del CO₂ atmosférico y sobre todo que afecta a la fauna y flora de las grandes selvas [1]. Estas son de gran relevancia debido a que su abundante vegetación almacena enormes cantidades de carbono, sin embargo, los estudios demuestran que esta acción está invirtiendo esa capacidad de almacenamiento de dióxido de carbono [1].

Estos registros de datos se basan principalmente en el trabajo de las estaciones meteorológicas de diferentes regiones del globo terráqueo, establecidas estratégicamente, en función de los diferentes climas que existen en los continentes. El incremento de temperatura alcanzado asciende a 1,48 °C, a tan sólo dos décimas del límite el cual no se debería de alcanzar. Este máximo se estableció en la “*Conferencia de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático N°28 llevada a cabo en diciembre de 2023*”, en la cual se obtuvo la conclusión de que era necesario llegar al fin de la era de los combustibles fósiles. “*La era de los combustibles fósiles debe terminar con justicia y equidad*” - Antonio Guterres (Secretario General de la ONU) [2].

Este fenómeno de aumento en la temperatura media de nuestro planeta se denomina calentamiento global y va ligado al incremento de CO₂ en la atmósfera y por lo tanto a la intensificación del efecto invernadero, el causante de este calentamiento [3]. El hecho de haber una mayor cantidad de CO₂ en la atmósfera está ligado tanto a causas naturales como humanas y aunque no está bien definido qué porcentaje corresponde a cada uno, se puede afirmar que la mayor parte es para la componente humana, principalmente con la quema de combustibles fósiles. Contribuye así a un cambio climático a nivel internacional que puede acarrear graves consecuencias.

A lo largo de la historia se conoce que el clima ha ido variando entre periodos de glaciaciones y periodos interglaciares, causados fundamentalmente por dos sucesos; la desviación de la Tierra con respecto al Sol y la variación del dióxido de carbono en la atmósfera [4]. Al ritmo actual, se está alcanzando un duplicado de los gases de efecto invernadero, y por lo tanto es equivalente a volver a la última glaciación registrada, pero de manera inversa. Se han registrado a su vez hasta un aumento en

6,25 millones de toneladas de carbono en el año 1996 y un coste de 60 millones de dólares invertidos en recuperar los daños ocasionados por desastres climáticos, en este mismo año [4]. Además según “*La Administración Nacional Oceánica y Atmosférica, la agencia científica del Departamento de Comercio de los Estados Unidos*” la concentración de este mismo gas medida en partes por millón ha aumentado desde 315 a 427,09 desde 1960 a 2025 [5]. Está demostrado que el aumento del dióxido de carbono en el aire está alcanzando los límites y la tendencia que sigue es provocar cambios complicados de pronosticar y que por tanto que pueden llegar a ser devastadores e irreversibles [4].

2.2 El problema energético

La sociedad actual se centra en un suministro energético seguro y eficaz para proporcionar un bienestar social, sin embargo, debido al crecimiento demográfico y al avance de las tecnologías en las últimas décadas ese suministro crece de manera exponencial. Hay diferentes factores claves en este problema energético global [6]. La mayor demanda energética está restringida por la disponibilidad de los recursos requeridos, así como su coste y prioridad social. Sin embargo, son las nuevas tecnologías emergentes, las que tienen la capacidad de encontrar nuevos vectores energéticos como sustitutos, y poder así proporcionar el suministro adecuado cumpliendo con la normativa medioambiental [6].

Se espera según Naciones Unidas, un total de 9,7 millones de personas en el año 2050, que junto al aumento de los procesos de urbanización y economías emergentes provocarán un aumento en la demanda energética [7]. Esta demanda está impulsada por el consumo del transporte e industria, pero también para el consumo de electricidad en hogares y en una diversidad de infraestructuras.

2.2.1 La descarbonización

Centrados en los dos factores principales que causan ese calentamiento global y cambio climático, la desviación de la Tierra con respecto al sol es un fenómeno que el ser humano no tiene la capacidad de modificar por tanto se debe centrar en la otra opción: reducir las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera.

La descarbonización se define como un proceso gradual en el que se reducen las emisiones de carbono en diferentes compuestos a la atmósfera [8]. Esta reducción se centra fundamentalmente en el CO₂, que es el que más afecta a este cambio climático y aumento de temperatura terrestre. Eliminar este gas tan imprescindible supone un cambio completo en la sociedad actual, buscando una nueva sociedad dedicada a unos recursos y energías renovables. La industria, el transporte, y la energía son los principales sectores que se ven afectados por esta descarbonización y por tanto es necesario previamente obtener un sustituto para evitar un estancamiento y retroceso de la sociedad. Para ello hay varias medidas y técnicas que deben cambiarse en el conjunto de sociedad, evolucionando así mediante una transición energética a contribuir con la reducción del deterioro del planeta [8].

2.2.2 La transición energética

El mencionado problema mundial necesita una transición energética que parte de la quema de combustibles fósiles como base de fuente de energía, hacia un modelo eléctrico basado en las energías renovables, así como un sistema eficaz de reducción de emisiones [9]. Esta evolución no es una novedad del siglo actual sino un proceso que siguiendo un determinado ciclo se ha ido repitiendo a lo largo de la historia, según evolucionaba la sociedad y sucedían las diferentes revoluciones. El paso de la madera al carbón y del carbón al petróleo pueden considerarse como transiciones energéticas pasadas [9].

Esta transición se presenta como la solución más viable para abordar tanto la crisis energética como los desafíos climáticos. Energías como la solar, eólica e hidroeléctrica han demostrado un gran potencial para satisfacer las necesidades energéticas sin los impactos negativos de los combustibles fósiles [10]. De acuerdo con el “*Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC, 2021)*”, se estima que el aumento de la capacidad instalada de energía renovable es una de las principales estrategias para cumplir con los objetivos climáticos globales, incluidos los establecidos en el Acuerdo de París [11].

No obstante, la transición energética plantea desafíos técnicos y económicos significativos. El almacenamiento de energía, la integración de fuentes renovables en las redes eléctricas existentes y la financiación de infraestructuras adecuadas son algunos de los obstáculos más importantes. La investigación en nuevas tecnologías de almacenamiento, como las baterías de estado sólido y las soluciones de hidrógeno, está avanzando, pero aún enfrenta barreras de costo, producción y distribución [12]. Además, el cambio en el modelo energético requiere un enfoque político y regulatorio que favorezca la inversión en energías limpias. Las políticas gubernamentales son importantes para incentivar la adopción de tecnologías sostenibles y establecer marcos regulatorios que permitan una transición energética eficiente sin comprometer la estabilidad económica. El éxito de este proceso depende de una regulación sólida, el compromiso nacional y la capacidad de adaptación de cada sector y comunidad. Aunque existe legislación a nivel nacional, su implementación efectiva requiere un enfoque colaborativo entre autoridades centrales y actores locales, asegurando coherencia y eficiencia en todo el territorio.

España ha establecido un Marco Estratégico de Energía y Clima desde 2019 [13], con tres pilares fundamentales: mitigación, adaptación y transición justa. Este marco proporciona las bases normativas y jurídicas para las políticas energéticas. Entre las principales normas que lo conforman están la “*Ley de Cambio Climático y Transición Energética*” [14], que guía la descarbonización para 2050, y el “*Plan Nacional de Energía y Clima 2023-2030*” [15], que define objetivos de reducción de emisiones y fomento de energías renovables. Además, el “*Plan Nacional de Adaptación al Cambio Climático 2021-2030*” [16], busca reducir los daños del cambio climático y fortalecer la resiliencia de la sociedad, mientras que la “*Estrategia de Transición Justa*” [17] se enfoca en reducir los impactos sobre el empleo y las comunidades afectadas por la transición energética. También se contempla una “*Estrategia de Descarbonización a Largo Plazo*” [18] que prevé una reducción del 90% de las emisiones de CO₂ para 2050. El “*Plan Más Seguridad Energética (+SE)*” [19], refuerza la seguridad energética ante las tensiones geopolíticas y de precios, y contribuye a la estabilidad de la Unión Europea. Además, diversas hojas de ruta [13], como las del autoconsumo, el hidrógeno renovable y la eólica marina, diseñan objetivos y medidas para impulsar el sector energético y tecnológico, promoviendo una transición hacia fuentes limpias y sostenibles. Finalmente, el “*Plan de Recuperación, Transformación y Resiliencia (PRTR)*” [20], también juega un papel clave, destinando casi un 40% de las inversiones a la transición ecológica. El PRTR, con proyectos estratégicos como el “*PERTE de Energías Renovables*” [21], busca potenciar sectores clave de la transición energética y fortalecer la competitividad de España en el ámbito global.

2.3 Vectores energéticos

Los vectores energéticos se definen generalmente como aquellos medios que permiten almacenar, transportar y distribuir la energía de manera eficiente desde su fuente de producción hasta el punto de consumo [22]. Son elementos clave en la transición energética, ya que permiten facilitar el uso de energías renovables y su integración en la infraestructura energética existente. Algunos ejemplos comunes de vectores energéticos son la electricidad, el hidrógeno, los biocombustibles y el gas natural.

2.3.1 La electricidad

La electricidad es uno de los principales vectores fundamentales en la actualidad para contribuir al inconveniente energético [23]. En primer lugar, destaca por poder combinar diferentes energías renovables, como la solar, eólica o del agua en la red energética. La electrificación está presente ya en diferentes sectores de la industria, entre las que destaca la automovilística. En esta, tiene un papel fundamental contribuyendo a la descarbonización con la reducción de emisiones que supone un vehículo eléctrico. La electricidad como vector a su vez implica una reducción de consumo total energético debido a que los motores eléctricos son más eficientes que aquellos de combustión interna. Otro sector clave a tener en cuenta es el de construcción urbana. La transición hacia las denominadas ciudades inteligentes

en las que el sustituto del gas natural, o el petróleo para calefacción y refrigeración, es el sistema eléctrico mejorando así la iluminación, climatización, así como el uso de diversos electrodomésticos [23].

Sin embargo, la electricidad tiene un problema importante de almacenamiento, y es que la capacidad actual de almacenarla es del 5%. Su uso depende de una estimación del consumo para encender y apagar las centrales, sincronizadas según la demanda. Existen métodos de almacenaje, pero se trata de centrales hidroeléctricas reversibles y por tanto están condicionadas a determinadas zonas geográficas. El uso de baterías también se ha desarrollado como almacenamiento de energía, sin embargo, su uso está restringido a dispositivos móviles, consolas u ordenadores, pero no para una acumulación de energía a gran escala que responda a la demanda creciente actual [24].

2.3.2 Los biocombustibles

Los biocombustibles son aquellos combustibles que se obtienen a partir de materia orgánica, y se clasifican en cuatro: primera, segunda, tercera y cuarta generación [25]. Los biocombustibles juegan un papel fundamental en la reducción de la dependencia de combustibles fósiles principalmente en el transporte. Es discutible el uso de este vector como sustituto ya que para la obtención de la biomasa correspondiente es necesario modificar la industria agrícola, lo que supone un aumento en el coste de determinados alimentos, además de un importante consumo de agua para sintetizarlos. Sin embargo, para la obtención de biocombustible de segunda generación, se necesita biomasa lignocelulósica, la cual se encuentra en abundancia y a un coste relativamente bajo, siendo así los más óptimos para sustituir a los combustibles fósiles en el transporte [26]. Esta está formada por celulosa, hemicelulosa y lignina y se puede obtener fácilmente energía, requiriendo previamente un delicado tratamiento para que la separación de sus componentes sea eficiente. Esta obtención energética es mediante procesos químicos, termoquímicos y bioquímicos, se puede producir energía partiendo de la biomasa lignocelulósica [25]. Se puede observar en la Tabla 2-1 los sectores en los que más se utiliza en la actualidad la biomasa como vector energético, destacando en primer lugar el doméstico, con casi la mitad de consumo [27].

Sector	Consumo (tep)	%
Doméstico	2.056.508	49,4
Pasta y papel	734.851	17,6
Madera, muebles y corcho	487.539	11,7
Alimentación, bebidas y tabaco	337.998	8,1
Cerámica, cemento y yesos	254.876	6,1

Tabla 2-1. Consumo de biomasa en España por sectores.

2.3.3 El gas natural

El gas natural tiene su origen en el interior de La Tierra, donde quedó sepultada materia orgánica que tras el paso de varios millones de años con el aumento de presión y temperatura dio lugar a los hidrocarburos [28]. Está constituido principalmente por metano, etano, propano y butano. El gas natural debe someterse a una serie de procesos y transformaciones previas a ser utilizado para fines energéticos. Estos métodos se centran en la eliminación de diferentes compuestos asociados, como dióxido de carbono o vapor de agua que impide el transporte de la energía o aumenta su corrosión [28]. El gas natural tiene como misión principal la de actuar como fuente de calor, en diferentes ámbitos, desde un sistema de calefacción o refrigeración, hasta el calentamiento o secado de fluidos térmicos. Además, se puede utilizar también como fuente de energía para generar electricidad en plantas de vapor o turbinas de gas y en la industria automovilística como combustible en motores especializados [28].

Este vector, se diferencia de los dos mencionados anteriormente, porque es un recurso no renovable, es decir, no es una fuente de energía idónea, pero dentro del grupo en el que se incluye es el que menos

afecta a la huella de carbono y por tanto tiene un impacto medioambiental menos desfavorable. Es importante en la transición energética, ya que está presente en diversas formas en la sociedad actual y tiene un papel fundamental facilitando el enlace entre el modelo antiguo que se necesita sustituir.

2.4 El hidrógeno

El hidrógeno es un elemento clave en la descarbonización y el cambio energético que implica cese de energías no renovables y contaminantes mayoritariamente. Se trata de un vector con un valor energético elevado, de 120 MJ/kg que se encuentra de manera inagotable y cuya combustión produce solamente agua, por tanto, un vector también limpio [24]. Este elemento tiene la capacidad de poder obtenerse independientemente de la región en la que se encuentre y por tanto no está ligado a un sistema centralizado y dependiente, sino que puede utilizar las fuentes locales, obteniendo un beneficio económico y social.

Es el primer elemento de la tabla periódica y el más sencillo en cuanto a composición, formando un 75% de la materia visible en el universo. Sin embargo, no existe como tal en forma de elemento independiente, sino que se encuentra ligado a diferentes compuestos como agua, o hidrocarburos. Esto significa que el hidrógeno para utilizarlo, hay que producirlo, separándolo del compuesto que forma [29]. En la Tabla 2-2 se puede apreciar una comparación entre el hidrógeno y diferentes combustibles, mostrando qué cantidad y volumen son necesarios para obtener la misma cantidad de energía.

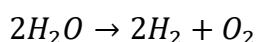
	Hidrógeno	Gasolina	Gasóleo	Metanol
Kilogramos	1	2,78	2,80	6,09
Litros	1	0,27	0,24	0,43

Tabla 2-2. Comparación de valor energético entre el hidrógeno y otros combustibles [30].

En la actualidad el hidrógeno se usa en su gran mayoría en refinerías, para mejorar la calidad del petróleo y combustibles fósiles, eliminando sus impurezas. También es frecuente utilizarlo como productor de amoníaco o metanol en la fabricación de fertilizantes biocombustibles o plásticos. En la industria metalúrgica, destaca como agente reductor y fuente de energía para producir aleaciones como el acero [31]. Estos usos son principalmente como materia prima, ahora bien, también tiene diferentes utilidades desde un enfoque más energético. En cuanto al sector eléctrico, destaca su generación de electricidad flexible, su suministro eléctrico no conectado a la red y su almacenamiento a gran escala de energía. Es capaz de transformar electricidad en combustible, mediante gases renovables, combustibles sintéticos o amoníaco. Finalmente, tiene también un uso en la calefacción, ya sea de tipo residencial o a nivel industrial, y en el transporte, principalmente por carretera, mediante las pilas de combustible, pero sin dejar atrás los avances recientes en el transporte ferroviario, aéreo y marítimo [32].

2.4.1 Producción de hidrógeno

La producción de hidrógeno es conceptualmente sencilla y se trata de un ciclo que sigue la siguiente reacción [24]:



Para ello se debe emplear energía, que se almacenará posteriormente en los enlaces de hidrógeno y oxígeno. Una vez sucedida la descomposición, el oxígeno se traslada directamente a la atmósfera y el hidrógeno queda libre, debiendo almacenarlo y transportarlo de forma adecuada para su posterior uso. Para utilizarlo y aprovechar esa energía atrapada, se debe realizar la combustión del hidrógeno, es decir, la reacción inversa [24]. Tiene la ventaja de que para su obtención se necesita agua, la materia prima más abundante y mediante energía solar producir la reacción, podría ser la alternativa y solución al problema energético. Este razonamiento, es común en la comunidad científica actual, pero deriva del pasado, cuando hace aproximadamente 100 años el químico “*Giacomo Luigi Ciamician*”, ya habló sobre

la descomposición del agua a partir de energía solar [33]. El término hidrógeno solar se remonta a 1974, cuando fruto de la crisis del petróleo, los científicos “J. O’M Bockris y N. Veziroglu” fundan la revista internacional “*International Journal of Hydrogen Energy*” [24].

Los datos más recientes de consumo de hidrógeno a nivel mundial son del año 2023 en el que se alcanzó un total de 97 millones de toneladas. Este valor supone un incremento del 2,5 % con respecto del consumo del año anterior, 2022 [34]. La cantidad suministrada mediante hidrógeno es de 12 ppm, por tanto, si se desea una economía mundial dependiente de este vector, es necesaria una producción masiva proporcionada por diferentes fuentes. La producción actual de este gas es en su mayoría a partir de combustibles fósiles, siendo primero el gas natural, seguido del petróleo y carbón, respectivamente.

En cuanto a los procesos de producción, son variados, sin embargo, un mismo proceso puede utilizar fuentes diferentes empleando el mismo método físico. Un ejemplo de ello es la termólisis del agua, que tiene la capacidad de utilizar la energía nuclear como base y a su vez la energía hidráulica y eólica. Lo mismo ocurre con la gasificación, que puede aplicarse tanto a la biomasa como al carbón en función de si se desea utilizar o se posee los medios para utilizar energía renovable o no renovable [35]. A continuación, se muestra un esquema (Figura 2-1) de los principales procesos de obtención de hidrógeno partiendo sus fuentes de obtención.

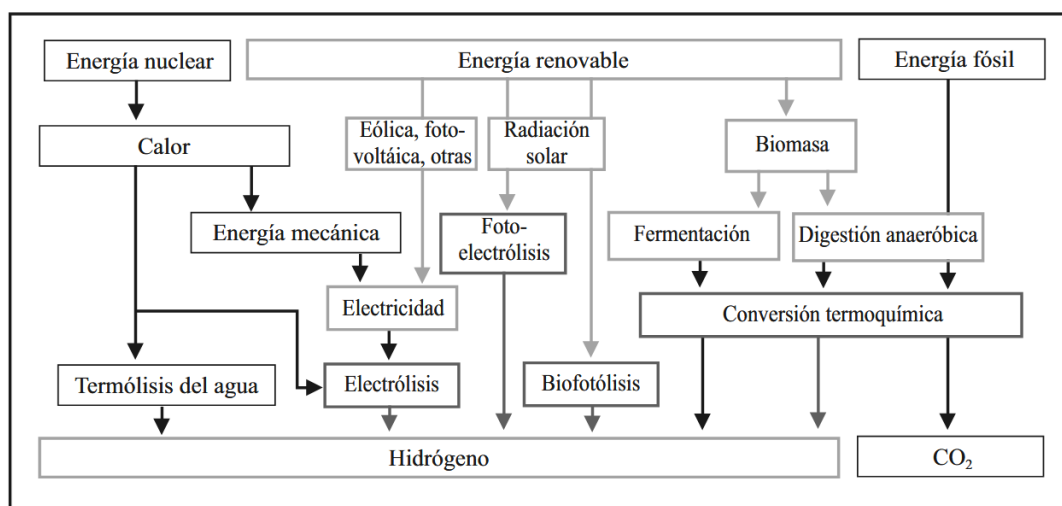


Figura 2-1. Procesos de producción de hidrógeno [36].

En cuanto a procesos de producción, los químicos son los más utilizados para la producción de hidrógeno, destacando entre ellos los que mayor cociente de átomos de hidrógeno-carbono tengan para obtener así una mayor eficiencia del producto.

A continuación, se muestran los principales métodos de producción de hidrógeno, explicando cómo se lleva a cabo el proceso.

- **El reformado:** Es un proceso en el cual se obtiene hidrógeno a partir de gas natural u otros hidrocarburos. Este está formado en su mayoría por metano (CH_4) y, por tanto, como se ve en su fórmula química, a cada átomo de carbono lo rodean cuatro de hidrógeno, obteniendo al separarlo una mayor cantidad de H_2 . El gas natural es también un producto económico por lo tanto lo convierte en el principal gas de entre los hidrocarburos, para la obtención de hidrógeno. El reformado consiste en la extracción de hidrógeno a un gas, en este caso gas natural [36]. Hay tres métodos diferentes para llevar a cabo este proceso, pero el más común es el reformado mediante vapor de agua, utilizando agua como oxidante, un catalizador para acelerarlo y temperaturas elevadas de entre 700 y 1100 °C. Dentro del reformador ocurren dos reacciones, una altamente endotérmica y otra exotérmica. En primer lugar, reacciona el metano mediante el vapor de agua para formar monóxido de carbono e hidrógeno. La energía requerida asciende a 206.14 kJ/mol, a una temperatura de 900 °C en unos tubos bañados en níquel. Seguido,

reaccionan monóxido de carbono y agua para obtener monóxido de carbono e hidrógeno. Finalmente, a su paso por un condensador se depura y se obtiene un rendimiento del 85 % [36]. Se muestra el proceso de forma esquemática en la Figura 2-2.

- **Pirólisis:** El último método encuadrado dentro de los procesos termoquímicos es el de pirólisis, una alternativa a los procesos convencionales, que consiste en descomponer un combustible sólido como el carbón o biomasa en ausencia de oxígeno. Su eficiencia oscila entre el 35 % y 50 % [36]. Como residuos se obtienen diferentes hidrocarburos y residuos carbonosos como el coque. Por cada tonelada producida de hidrógeno se forman tres de carbón, que pueden ser utilizadas en diferentes procesos industriales. Otra aplicación es transformar residuos urbanos en líquidos hidrocarbonados que posteriormente pueden ser reformados para obtención de hidrógeno.

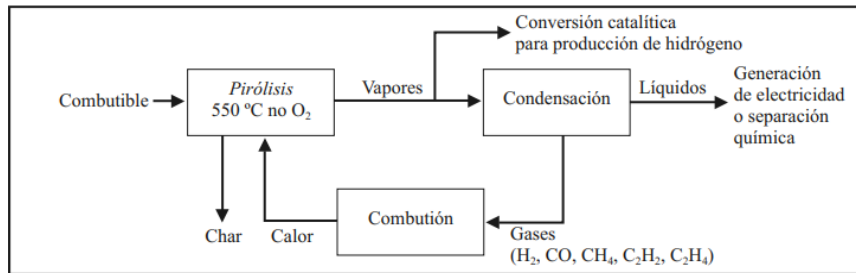


Figura 2-4. Pirólisis [36].

- **Termólisis:** Es un proceso químico que consiste en la extracción de la molécula de hidrógeno del agua. Atendiendo a esta definición, el reformado y gasificación podrían considerarse tipos de termólisis, sin embargo, hay una diferencia principal y es la fuente de energía de la que se obtiene. En el caso de la termólisis es de origen externo, pudiendo ser energía nuclear o solar [39]. Por el contrario, en caso de ser obtenida a partir de la materia prima mediante una combustión sería un proceso químico. La termólisis en definitiva no es más que una hidrólisis del agua. Se lleva a cabo a temperaturas extremadamente elevadas, alcanzando los 2500 °C, y tiene una eficiencia de entre un 20 % y un 45 % [38].
- **Electrólisis:** Los procesos electrolíticos son aquellos que emplean electricidad para descomponer la molécula de agua en sus componentes básicos: el hidrógeno y el oxígeno [36]. Este procedimiento ocurre dentro de un dispositivo denominado electrolizador. Cuando la electricidad que emplea la electrólisis se lleva a cabo utilizando fuentes de energía renovables, las emisiones de gases de efecto invernadero pueden reducirse prácticamente a cero. El mecanismo de este proceso se basa en el uso de dos electrodos, que actúan como conductores eléctricos, sumergidos en agua y añadiendo un medio conductor iónico para aumentar la conductividad del agua y transmitir mejor la corriente, el cual se denomina electrolito (Figura 2-5) [36].

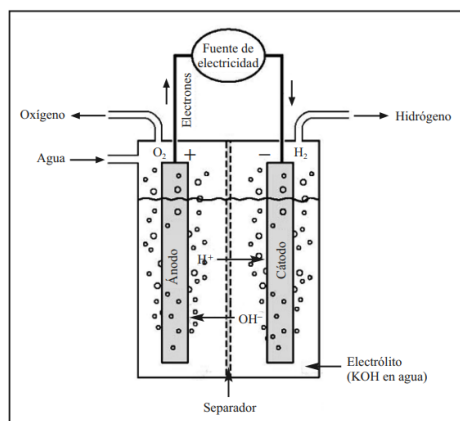
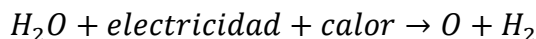


Figura 2-5. Celda electrolítica. [36]

Se aplica una corriente continua logrando romper así los enlaces químicos entre el hidrógeno y el oxígeno del agua. Esto da lugar a una reacción de oxidación-reducción, comúnmente denominada redox de carácter no espontáneo. Los iones positivos se dirigen hacia el cátodo, mientras que los iones negativos se desplazan hacia el ánodo. En los electrodos, los cationes experimentan un proceso de reducción, mientras que los aniones son oxidados [40]. La reacción química global de la electrólisis se expresa como:



Actualmente, solo alrededor del 4 % del hidrógeno producido en el mundo proviene de la electrólisis, siendo el 96 % restante, obtenido a partir de combustibles fósiles. No obstante, se espera que este método experimente un crecimiento significativo en el futuro, ya que ofrece un alto rendimiento y permite un aprovechamiento total de la materia prima [40].

- Fotobiólisis: Algunos organismos, como las algas verdes, las cianobacterias, las bacterias fotosintéticas y las bacterias de fermentación oscura, pueden funcionar como catalizadores biológicos en la producción de hidrógeno a partir del agua [41]. A través de su metabolismo natural, la fotosíntesis, estos microorganismos generan hidrógeno como subproducto al consumir agua, mediante enzimas específicas como las nitrogenasas y las hidrogenasas. Actualmente, esta tecnología se encuentra en fase de investigación y desarrollo, presentando bajos niveles de eficiencia y costos elevados [41]. Hasta el momento, se han identificado más de 400 especies de plantas primitivas con potencial para la producción de hidrógeno [42]. Uno de los avances es la implantación de catalizadores como nanopartículas de oro, que son capaces de aumentar la absorción de la luz y separar las cargas en procesos fotosintéticos artificiales.
- Fotoelectrólisis: Este método busca llevar a cabo la electrólisis del agua utilizando la luz solar a través de semiconductores especializados. Cada material semiconductor responde a distintas longitudes de onda, por lo que las investigaciones se enfocan en seleccionar aquellos que puedan descomponer el agua de manera eficiente y que, al mismo tiempo, sean estables en este entorno acuoso [43]. Este procedimiento es de especial interés ya que puede reducir costes, debido al incremento de eficiencia del 30 % en comparación con la electrólisis realizada mediante células fotovoltaicas. En condiciones de laboratorio, se ha logrado alcanzar una eficiencia de conversión de energía solar en hidrógeno de hasta un 16 % [43].

2.4.2 Tipos de hidrógeno

El hidrógeno, se clasifica principalmente en función al método de producción a partir del cual se obtiene y a su vez del impacto ambiental que genera esta obtención de este. Se basa en un código de colores para diferenciar los diferentes tipos, según la sostenibilidad y la cantidad de gases nocivos emitidos a la atmósfera [44].

- Hidrógeno gris: Se incluye en este tipo todo aquel H_2 obtenido a partir de combustibles fósiles como son el gas natural, u otros hidrocarburos ligeros entre los que destacan el metano y gases licuados del petróleo. El proceso de producción del hidrógeno gris es el reformado. Históricamente es el que más se ha utilizado en la industria, siendo el porcentaje en España de un 99 % [44]. Sin embargo, tiene un inconveniente principal y es la emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera, debido a que su obtención es a partir de fuentes fósiles. Su extracción y transporte también altera el medioambiente afectando a los ecosistemas, y además es contradictorio con la descarbonización.
- Hidrógeno azul: Este tipo se obtiene a partir del mismo método que el gris, es decir, mediante el reformado, sin embargo, tiene una fase a mayores para capturar el carbono mediante técnicas como “*Carbon Capture Utilization and Storage*” para reducir el CO_2 emitido. Estas técnicas se

basan principalmente en la captura y posterior almacenamiento del carbono bajo tierra para que no llegue a la atmósfera [45]. Para ello se requiere el uso de diferentes dispositivos cuyo coste es elevado, aumentando así también la producción y valor del hidrógeno. Por último, hay que destacar que el hidrógeno azul en su proceso necesita más cantidad de metano, y este es a corto plazo un gas más perjudicial para el calentamiento global. La comparación entre metano y dióxido de carbono es que un kilogramo del primero tiene el mismo efecto que treinta del segundo gas [46].

- Hidrógeno verde: Es aquel que se obtiene a partir de la electrólisis del agua utilizando para ello fuentes de energía renovables como la solar o la eólica. Se trata del hidrógeno ideal en una economía sostenible, sin embargo, no existe más de un 4 % de hidrógeno producido de esta manera a nivel mundial. Implica un coste elevado y unas infraestructuras que actualmente están limitadas, y en principio se mantendrá de esta manera hasta el año 2030 [47]. Este coste elevado se debe principalmente al consumo energético que requiere la rotura de la molécula de agua. También depende del precio de la electricidad, la cual se espera que vaya descendiendo a medida que las fuentes de energía renovables vayan ganando protagonismo en el mercado energético [48]. En este grupo de hidrógeno también se incluye el obtenido a partir de procesos químicos que transforman la biomasa en H_2 , siempre que cumplan con las medidas reglamentarias de sostenibilidad [49].

Existen además otros tipos de hidrógeno que ocupan un lugar secundario en esta escala de colores. Se trata del hidrógeno amarillo, obtenido a partir de la red eléctrica primaria, y el rosa que se trata también de la electrólisis del agua, pero a partir de una fuente de energía nuclear. Por otro lado, están los hidrógenos marrón y negro, que se asocian con el carbón como materia prima. A medio camino entre el azul y el verde se encuentra el clasificado de color turquesa. Destaca por obtenerse a partir de la pirólisis del metano, obteniendo carbono sólido, y se encuentra en este intermedio debido a que, aunque no libere gases de efecto invernadero, su fuente es el gas natural [44].

2.4.3 Almacenamiento de Hidrógeno

El hidrógeno, en condiciones normales es un gas, a diferencia de otros combustibles que se encuentran en estado líquido o sólido en la naturaleza. Esto implica un desafío para implementarse en el sector energético, ya que es necesario aumentar su densidad energética por unidad de volumen sin poner en peligro su seguridad.

Hoy en día, el hidrógeno se almacena principalmente en forma gaseosa o líquida en tanques a presión, adecuados para aplicaciones de pequeña escala [50]. Sin embargo, a medida que crece la demanda de hidrógeno en mercados industriales y energéticos, es necesario desarrollar nuevas estrategias de almacenamiento que garanticen seguridad y eficiencia. Para almacenar 1 kg de hidrógeno, es necesario reducir su volumen, que en estado gaseoso ocupa 11 m³ a 25 °C y 1 bar de presión. Existen dos métodos principales para lograr esta reducción: incrementar la presión, conforme a la Ley de Boyle-Mariotte, o disminuir la temperatura, siguiendo la Ley de Gay-Lussac [50].

- Botellas de alta presión: En el primer método, el hidrógeno se almacena en botellas de alta presión. La tecnología actual permite comprimir el hidrógeno molecular en recipientes fabricados con fibras de carbono reforzadas, alcanzando presiones de hasta 800 bar. Gracias a esto, se logra una densidad volumétrica de 36 kgH₂/m³, lo que representa un incremento de más de dos órdenes de magnitud en comparación con su estado en condiciones normales (0,09 kgH₂/m³) [49]. Aunque estas presiones hacen viable el uso comercial del hidrógeno en ciertas aplicaciones con restricciones de espacio, aumentar aún más la densidad volumétrica requeriría presiones extremadamente altas, lo que supondría un mayor riesgo de fugas y la necesidad de contenedores más resistentes y con estructuras más gruesas. Esto no solo incrementa la complejidad del almacenamiento, sino que también reduce la densidad gravimétrica del sistema, ya que el peso del contenedor aumenta, disminuyendo así la capacidad de almacenaje de energía.

Para este tipo de almacenamiento existen cuatro tipos de tanques (Figura 2-6) [51]. En primer lugar, los tanques de tipo I, que son aquellos de metal donde se almacena el H_2 industrial, a una presión que oscila entre 150 y 300 bar. Es el más económico y el más utilizado en la industria actual, exceptuando en los automóviles, debido al elevado peso que implica. Los del segundo tipo son especializados en hidrógeno a muy alta presión pudiendo alcanzar 1000 bar. Están fabricados a partir de fibra de vidrio o de carbono, que lleva un aro de revestimiento metálico grueso. El tercer estilo de tanque está completamente envuelto por materiales compuestos que tienen la función de sostener los esfuerzos mecánicos, y a su vez tiene un revestimiento interno de carácter metálico cuya función es evitar las pérdidas por difusión. Debido a estos dos compuestos, pesan menos que los dos modelos anteriores. Por último, el cuarto tanque está compuesto por una capa de polímeros, para evitar también las pérdidas por difusión, cubierta por un material de fibra de carbono. La presión que es capaz de soportar asciende a 700 bares, y por tanto se puede concluir que los tipos dos y tres de tanques tienen un uso portátil, sin embargo, son más costosos debido al uso de fibra de carbono [51].

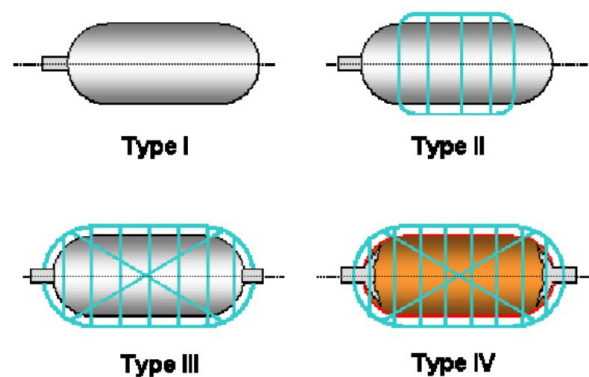


Figura 2-6. Tipos de tanques [52]

- **Hidrógeno líquido:** El segundo método de almacenamiento consiste en mantener el hidrógeno en estado líquido. Esto se consigue mediante el proceso denominado licuefacción, pasando así de gas a líquido modificando la temperatura y la presión. Para lograrlo, es necesario enfriarlo a temperaturas criogénicas, es decir, inferiores a $-251\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo que permite duplicar su densidad volumétrica en comparación con el almacenamiento a alta presión, alcanzando $74\text{ kgH}_2/\text{m}^3$ [51]. La licuefacción se puede llevar a cabo mediante dos ciclos diferentes; el ciclo de Linde o de Joule-Thomson [51]. El ciclo de Linde es más útil en gases que se enfrían al expandirse, al contrario del hidrógeno que se calienta al expandirse a temperatura ambiente y por tanto es necesaria un preenfriamiento previo. En cuanto al ciclo de Joule-Thomson, se trata de tres ciclos, empezando por una compresión isotérmica, seguida de un enfriamiento a presión constante y por último se expande manteniendo la entalpía constante, licuando el gas y recirculando el resto de nuevo por el compresor para cerrar el ciclo.

Un peligro a tener en cuenta en el almacenamiento de hidrógeno licuado es la evaporación del gas, que supone tanto una pérdida de energía en el proceso de licuado así como una pérdida del mismo elemento, que cuando se encuentra en forma gaseosa debe ser liberado por su elevada presión [51]. La cantidad de hidrógeno perdida diariamente se denomina “*boil-off*”, y para evitar este suceso, lo ideal es la construcción de tanques esféricos los cuales reducen significativamente la relación superficie-volumen (Figura 2-7). Estos tanques tienen a su vez una doble capa con un espacio vacío en medio, para evitar transferencias caloríficas por convección o conducción, y además se rellena ese espacio intermedio con determinados materiales para reducir también la radiación. En cuanto a las capacidades de almacenamiento de estos tanques, oscilan entre 110 y 5300 kg en los puntos de uso y pueden llegar a alcanzar 115000 kg en las plantas de licuación [53]. El uso de este tipo de hidrógeno queda restringido a aplicaciones en las que el coste del

hidrógeno no sea un factor crítico y donde su consumo se realice en plazos cortos para minimizar pérdidas.



Figura 2-7. Tanques esféricos de hidrógeno licuado [51]

La investigación actual explora el almacenamiento en materiales sólidos, como hidruros metálicos y compuestos químicos [53], los cuales podrían mejorar la densidad de almacenamiento sin requerir presiones o temperaturas extremas.

- **Hidruros metálicos:** están compuestos por aleaciones metálicas y funcionan de manera similar a una esponja, ya que son capaces de absorber hidrógeno en estado gaseoso. A través de una reacción química, estos materiales forman compuestos sólidos metálicos de hidrógeno, liberando calor. En sentido contrario, el hidrógeno almacenado se libera cuando se suministra calor a los materiales, lo que puede lograrse reduciendo la presión o mediante el calentamiento del tanque [53]. Inicialmente, las moléculas de hidrógeno se adsorben en la superficie del material y posteriormente se disocian en átomos individuales. Para optimizar tanto el peso del sistema como la temperatura a la que se puede recuperar el hidrógeno, los metales se combinan en aleaciones específicas. En algunos casos, es necesario reducir la presión para facilitar el transporte del hidrógeno hacia su punto de consumo. El almacenamiento de hidrógeno en materiales sólidos se presenta como una alternativa eficaz y segura para el almacenamiento a gran escala. Cuando se requiere su uso, el hidrógeno es liberado del hidruro bajo determinadas condiciones de temperatura y presión, permitiendo que el proceso se repita sin una pérdida significativa en la capacidad de almacenamiento. Un factor clave en este mecanismo es la facilidad con la que el hidrógeno puede ser recuperado, lo que depende de la presión de disociación del material, una propiedad vinculada a la temperatura. Para mejorar la eficiencia del proceso, es fundamental comprender con mayor profundidad la termodinámica y el mecanismo de formación de los hidruros a partir del hidrógeno gaseoso. Además, la cinética de la reacción también es importante, especialmente cuando se busca desarrollar materiales con alta capacidad de almacenamiento y reversibilidad en un rango de temperaturas de 270-360 K y presiones comprendidas entre 1 y 10 bar [53].

El desarrollo completo del proceso de absorción del hidrógeno sigue las siguientes etapas [54]:

- 1) En primer lugar, el hidrógeno molecular se aproxima a la superficie metálica y se produce un fenómeno de fisisorción, es decir, se adhiere a la superficie, debido a la interacción con fuerzas de Van der Waals, pero sin enlace químico.
- 2) Posteriormente, la molécula de hidrógeno se disocia, permitiendo que los átomos individuales interactúen con el metal y formen un enlace químico. Se necesita para ello una cantidad de energía que depende de la composición de la superficie metálica.

- 3) A continuación, los átomos de hidrógeno se propagan hacia los lugares intersticiales de la red cristalina del metal, dando lugar a una solución sólida, denominada “fase α ”, mediante un proceso exotérmico en el que la concentración de hidrógeno en el metal debe ser inferior a 0.1.
- 4) A medida que la presión de hidrógeno aumenta, se alcanza un punto de saturación en la fase α , y se iguala la concentración de hidrógeno en el metal, lo que inicia la formación de la fase β o fase de hidruro. En este punto, los átomos de hidrógeno continúan difundiendo a través de la capa de hidruro, promoviendo la nucleación y el crecimiento de esta fase debido a la fuerte interacción entre los átomos de hidrógeno. Se obtiene una zona denominada “plateau” en la cual coinciden la solución sólida y la fase hidruro.
- 5) Finalmente, cuando la formación del hidruro alcanza su punto máximo, cualquier aumento adicional de presión genera una mayor disolución de hidrógeno dentro de la fase de hidruro. La desorción del hidrógeno ocurre de manera inversa a este proceso, liberando el gas almacenado [55].

No todos los compuestos son óptimos para el almacenamiento de H_2 , y requieren algunas especificaciones [56]. Los enlaces con el hidrógeno deben ser débiles, compuesto por dos elementos de alta y baja afinidad al hidrógeno, respectivamente. La entalpía debe comprenderse entre 30 y 40 kJ/mol de H_2 , y los candidatos que cumplen estas condiciones son los denominados intermetálicos. Existen diferentes grupos de hidruros, que pueden ser interesantes para la retención de hidrógeno; entre los que destaca el hidruro de magnesio, que resalta por su elevado porcentaje de ganancia en peso (7,6%), así como otras familias como los que están basados en elementos ligeros como los borohidruros y los alانات. Estos últimos tienen un elevado porcentaje de almacenamiento (18%), sin embargo, requieren de elevada temperatura y presión [56].

- Almacenamiento geológico: En el ámbito del almacenamiento a largo plazo, las formaciones geológicas, como cavernas salinas, depósitos agotados de gas y petróleo, y acuíferos, pueden ser alternativas viables. La experiencia en este estilo de almacenamiento con el gas natural puede ser empleado para hidrógeno, adaptándose a las diferencias entre ambos.

Una instalación de gas subterráneo se define como un conjunto de gas inyectado artificialmente en una zona natural a una profundidad considerable [57]. Se acumula en estos agujeros mediante inyección del gas y cuando su uso es necesario se extrae, quedando una cierta cantidad de gas denominado gas colchón. El gas que total inyectado en la instalación es el gas trabajo.

El almacenamiento de hidrógeno geológico en cavernas de sal está probado en solamente cuatro estaciones a nivel internacional, pero se tiene certeza de la eficiencia en el tiempo de grandes cantidades de este gas. Tiene un bajo coste, una alta seguridad y requiere de muy poco gas colchón. Además, al no existir gases residuales en las cavernas, no hay riesgo de que se mezcle o contamine [57]. Como consecuencia es la distancia de estos almacenes naturales al lugar de producción del H_2 .

En cuanto al uso de pozos agotados de gas y petróleo, destaca por tener la capacidad de almacenar cantidades muy elevadas, y tiene la ventaja de no tener que explorar ni explotar una nueva zona geológica. Por el contrario, en cuanto a desventajas, principalmente, implica un 50 % de gas colchón para evitar daños geológicos y un sistema de purificación y control por la contaminación que puede haber supuesto la existencia anterior de hidrocarburos.

Si bien existe la posibilidad de almacenar hidrógeno en acuíferos, esta solución no es muy viable debido a las fugas por las fallas, las reacciones con los minerales y los procesos biológicos. No se ha conseguido aún un almacenamiento de hidrógeno puro en acuíferos, sino que hay en marcha diferentes estudios sobre la viabilidad de acumularlo mezclándolo con metano y entre otros componentes. [57]

- **Hidrógeno físico:** Es un proceso que funciona por adsorción, en la que no se ve modificada la composición química ni del material adsorbido ni del adsorbente. Si bien existen fuerzas de interacción entre ambas no son lo suficientemente fuertes como para modificarla químicamente. El objetivo de este método es que las moléculas de hidrógeno queden retenidas en superficies porosas, de materiales especiales, y por tanto a mayor superficie porosa, mayor cantidad de hidrógeno almacenado [58]. Las fuerzas de interacción son débiles (fuerzas de Van der Waals), y la baja polarización de la molécula de H_2 implica que las uniones sean aún más débiles con una baja entalpía de adsorción de hasta 10 kJ/mol. Una forma de aumentar la capacidad de adsorción es disminuyendo la temperatura hasta los 77K. Es por la poca energía calorífica que desprende que, en cuanto a usos, destaca en estructuras móviles evitando así problemas de transferencia de calor. Un estudio demuestra que en 4,1 kg de H_2 en un volumen de 100 L es necesaria una presión de 6 MPa, comparada con los 75 MPa y 15 MPa que implica un almacenamiento a compresión y criocompresión, respectivamente [59]. Una característica fundamental es que la fisisorción es reversible, es decir, se pueden realizar ciclos de adsorción y desorción con un ratio bajo de pérdidas y de manera acelerada [57].

Los materiales que más destacan en este ámbito son los siguientes: [57], [60], [61]:

- 1) **Materiales carbonosos:** En términos generales tienen buenas capacidades de almacenamiento, en cuanto a estabilidad química, baja densidad y adaptabilidad a diferentes tipos de condiciones. Sin embargo, está en duda su máxima capacidad de almacenamiento ya que los estudios presentan resultados muy diversos sin seguir un patrón fijo.
- 2) **Polímeros porosos:** Se trata de una cadena de polímeros con poros, formada esencialmente por divinilbenceno y estireno. El tamaño del poro depende de la cantidad de divinilbenceno y del grado de entrecruzamiento entre las cadenas. Se pueden estructurar para obtener una alta eficiencia, pero su superficie relativa es pequeña, pudiendo aumentarla mediante la síntesis de materiales rígidos. Al estar compuesta por elementos ligeros, su densidad es baja también.
- 3) **Material metal-orgánico de estructura regular:** Estos materiales más comúnmente conocidos como “*MOF (Metal Organic Framework)*” son una innovación a los materiales convencionales porosos. Son híbridos, combinando orgánicos e inorgánicos, compuestos por compuestos metálicos unidos mediante ligandos orgánicos. Forman así redes cristalinas infinitas, con enlaces fuertes entre ellas, que proporciona una alta estabilidad térmica y mecánica, además de poseer una extensa superficie interna. Se pueden ajustar la forma de combinar el metal con los ligandos para adaptarse, diseñando así una variedad de materiales para aplicaciones específicas.
- 4) **Zeolitas:** Las zeolitas son un material microporoso, cristalino compuesto en fundamentalmente por aluminosilicatos. Esta estructura porosa permite que sean utilizadas como adsorbentes, almacenando diferentes elementos en sus cavidades internas. En el contexto del hidrógeno, las zeolitas tienen la capacidad de adsorber el gas, y aunque en principio tienen una capacidad menor que otros materiales porosos como por ejemplo los MOF, destacan por su elevada estabilidad térmica y química. Además, las zeolitas tienen una ventaja fundamental y es que se puede modificar esta capacidad de adsorción mediante alteraciones a su estructura, lo cual las hace muy llamativas.

En la siguiente tabla (Tabla 2-3), se muestra una comparación de los diferentes métodos de almacenamiento, la temperatura y presión a la que actúan y la eficiencia con la que almacenan el H_2 . Se puede observar que el método más eficiente es el de adsorción física, seguido del de compresión y por tanto son los dos que más interés conllevan para optimizar y aumentar su capacidad de almacenamiento de hidrógeno.

Método	Temperatura (K)	Presión (Bar)	Eficiencia
Compresión	298	200-250	80
Licuefacción	20	1-5	60
Adsorción física	77	1-10	90
Hidruros metálicos	293-573	1-60	75

Tabla 2-3. Métodos de almacenamiento de hidrógeno [55].

2.5 Las zeolitas

El descubrimiento de las zeolitas es obra del geólogo y mineralista “Axel F. Crondstedt” en el año 1756 cuando agrupa estas como un conjunto de minerales con propiedades comunes [62]. Su nombre proviene del griego *zeo* (hervir) y *lithos* piedra, debido a que las observó que al calentarse desprendían vapor de agua. Las zeolitas son de origen volcánico, y surgen de la mezcla de deposición de cenizas con sales ricas en alcalinos en lagos o embalses cercanos a las erupciones [62]. Son el grupo mineralógico más variado que existe en la Tierra.

Están compuestas principalmente por moléculas de aluminio, sílice y oxígeno, es decir, aluminosilicatos, que forman la base de una red cristalina [62]. Además, están hidratadas con moléculas de agua y en los poros tienen cationes metálicos entre los que destacan los alcalinos y los alcalinotérreos. En cuanto a su disposición espacial, son redes cristalinas tetraédricas, en la que un átomo central de silicio o aluminio se rodea de 4 moléculas de oxígeno y los oxígenos se unen entre sí mediante puentes (Figura 2-8). Cuando el núcleo es de silicio, está equilibrado eléctricamente con las cuatro moléculas de oxígeno que rodean, sin embargo, cuando el aluminio sustituye al silicio, sí existe un desequilibrio eléctrico y por tanto aparecen cationes en los alrededores para estabilizar la descompensación de cargas eléctricas. Es cuando se deshidratan, que pierden agua y se crean unos espacios determinados poros, que nuevamente estarán ocupados con agua [63].

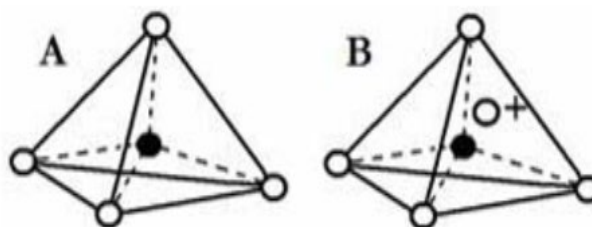
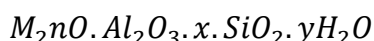


Figura 2-8. Estructura básica zeolitas. [63]

Todas las zeolitas siguen una ecuación química, a la cual se van modificando los diferentes parámetros para obtener muchas variedades:



La estructura base cristalina la forman el aluminio y sílice, donde la “x” y la “y”, indican el número de átomos que hay de cada elemento. Cuando el núcleo es de aluminio, los cationes (M), son los encargados de estabilizar eléctricamente, se llaman cationes de intercambio y su valencia viene indicada mediante la “n” [62]. El agua que está presente en la red cristalina no supone ningún efecto a la zeolita ni en cuanto a composición estructural ni física ni química, y por tanto puede ser eliminada sin ningún problema. La cantidad media de agua que poseen las zeolitas oscila entre un 10 % y un 20 % del peso total del mineral. Al deshacerse de esta agua quedan cavidades internas de tamaños variados que son capaces de atraer cationes, sales, agua u otros elementos, y por tanto esto hace que su superficie externa sea reducida en comparación con la superficie interna [62].

Las zeolitas naturales, son las que se forman a partir de procesos geológicos en ambientes sedimentarios, volcánicos o metamórficos, y contienen metales como sodio, calcio, potasio, magnesio y hierro. Estas zeolitas suelen presentar impurezas y una mayor variabilidad en su composición y estructura [64]. Existe también la posibilidad de obtener zeolitas sintéticas, que se producen mediante procesos hidrotermales controlados y permiten obtener materiales con propiedades específicas, como tamaños de poro uniformes y relaciones silicio-aluminio determinadas, lo que las hace más adecuadas para diferentes aplicaciones industriales que requieren características precisas [64].

2.5.1 Propiedades de las zeolitas

Las zeolitas son minerales que poseen unas características comunes, pero para poder distinguirlas debemos compararlas mediante sus propiedades específicas. Las tres principales formas de clasificarlas son por la relación silicio-aluminio que tengan, la capacidad de intercambio iónico y por último el tamaño, forma y número de sus poros, cavidades y canales [62].

- Relación Si/Al: Como se ha mencionado anteriormente, la base estructural de las zeolitas son el silicio y el aluminio unidos a oxígeno. Es el aluminio el que sustituye al silicio y rompe ese equilibrio eléctrico necesitando la presencia de cationes para recuperar esa situación de estabilidad. La relación Si/Al, en definitiva, no es más que la cantidad de sílice en comparación con aluminio que existe en el mineral. Esta propiedad es determinante a la hora de definir el contenido de cationes, siendo mayor cuanto más aluminio exista. Este cociente varía desde 1 (Zeolita Linde A) hasta 5,5 (Mordenita) en lo que a zeolitas naturales respecta. A diferencia de las naturales, las sintéticas buscan aumentar este ratio notablemente hasta alcanzar niveles en los que el aluminio es inexistente (Zeolita ZSM-5) [64].
- Cationes intercambiables: A diferencia del silicio y el aluminio, los cationes no forman parte de la estructura rígida de las zeolitas, sino que se encuentran fuera de esta estructura, y pueden aparecer y desaparecer, es decir, son intercambiables. Se puede modificar la carga de los cationes, la cantidad o incluso el tamaño, para variar la capacidad de la zeolita de absorber moléculas. Es fundamental conocer la ubicación de estos cationes dentro de la estructura, para permitir así la entrada de cada tipo de moléculas, si son orgánicas o inorgánicas. Un método para rotar los iones dentro de la zeolita es mediante calentamiento al vacío, deshidratando el mineral y al perder las moléculas de agua las reocupen los cationes [62].
- Porosidad: Es la propiedad más determinante a la hora de destinar la utilidad que se le va a dar a la zeolita. En definitiva, los poros, las cavidades y los canales que existen en el interior de la red cristalina zeolítica es donde se adhieren las moléculas huésped que adsorbe y por tanto el tamaño, la superficie, la orientación son factores claves para medir la capacidad de adsorción. Las zeolitas se pueden clasificar según el diámetro de sus poros en pequeñas, medianas, grandes y extragrandes, variando valores entre 3 y 9 [65].

2.5.2 Almacenamiento de hidrógeno en zeolitas

Las zeolitas han sido fruto de los estudios recientes sobre almacenamiento de hidrógeno, debido a su alta capacidad de retener gases entre ellos H_2 , y presentando ventajas en el sector energético y a nivel medioambiental.

El porcentaje mediante el cual estos minerales adsorben gases depende principalmente de tres factores, que son el tipo de zeolita que se utilice, es decir, si son naturales o sintéticas fundamentalmente, la temperatura y la presión [66]. En la actualidad, se ha alcanzado un máximo valor de 2,5 % en peso de capacidad de almacenamiento de hidrógeno que equivale a 5kg/m^3 [67]. Los estudios se centran actualmente en la modificación de parámetros, y comparar así el rendimiento con diferente porosidad, o modificaciones químicas para lograr una mayor adsorción.

2.5.3 Modificaciones a los parámetros de las zeolitas

Las zeolitas pueden ser modificadas mediante diversas técnicas para mejorar su capacidad de adsorción, entre ellas el intercambio iónico, la impregnación y la funcionalización química. El intercambio iónico permite sustituir los cationes presentes en la estructura por otros que mejoran la selectividad y la capacidad de adsorción. Se analiza el impacto de cationes como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} en las propiedades adsorbentes de las zeolitas. La impregnación con metales o compuestos químicos modifica la interacción con los adsorbatos, lo que ha sido estudiado en profundidad destacando su relevancia en procesos catalíticos y de adsorción [68]. Además, la introducción de grupos funcionales en la superficie de la zeolita incrementa la afinidad por ciertos compuestos, optimizando su capacidad adsorbente. Por otro lado, la relación Si/Al implica una mayor densidad de carga negativa en la estructura, lo que favorece el intercambio iónico y la adsorción de cationes, mientras que una relación más alta reduce la densidad de carga negativa y es más adecuada para la adsorción de moléculas neutras o menos polares. Investigaciones confirman que una menor relación Si/Al aumenta la densidad de sitios ácidos de Lewis, lo que impacta directamente en su capacidad adsorbente [68].

La preparación de la solución de intercambio de iones se realiza disolviendo una sal que contenga el catión deseado en una concentración adecuada en agua destilada. Los cationes más utilizados incluyen Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y Li^+ , dependiendo de la aplicación específica [66]. Las sales empleadas suelen ser cloruros, nitratos o sulfatos como NaCl , CaCl_2 o LiNO_3 . La inmersión de la zeolita en la solución iónica se lleva a cabo añadiéndola en forma de polvo o gránulos, asegurando una relación sólido-líquido óptima para facilitar el intercambio iónico. La mezcla debe mantenerse bajo agitación constante para garantizar el contacto homogéneo entre la solución y los sitios iónicos de la zeolita. El intercambio iónico puede optimizarse ajustando la temperatura a un rango de 25 a 80 °C, dependiendo de la estabilidad de la zeolita y del catión que se seleccione. El tiempo de mezcla oscila entre unas pocas horas y hasta 24 horas en función de la cinética del intercambio iónico. Una vez completado el proceso, la zeolita modificada se separa de la solución mediante filtración o centrifugación y se somete a varios lavados con agua destilada o desionizada para eliminar los iones residuales que no fueron adsorbidos. La etapa de secado y activación se realiza a temperaturas controladas entre 100 y 150 °C para eliminar la humedad residual y fijar los cationes que han sido intercambiados. Finalmente, se llevan a cabo técnicas de caracterización para verificar la eficiencia del intercambio iónico y confirmar la presencia de los cationes en la estructura de la zeolita mediante espectroscopia de absorción atómica, espectroscopia de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente o difracción de rayos X. Este procedimiento permite modificar las propiedades de la zeolita, optimizando su capacidad de adsorción de hidrógeno [66].

Se ha investigado [69] la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en distintas zeolitas, específicamente Na-LEV, H-OFF, Na-MAZ y Li-ABW, bajo condiciones de 77 K y presiones de hasta 1,6 MPa, con el objetivo de evaluar su almacenamiento de hidrógeno. Se determinó que la capacidad máxima de almacenamiento fue de 2,07 % p/p en Na-LEV, 1,75 % p/p en H-OFF, 1,64 % p/p en Na-MAZ y 1,02 % p/p en Li-ABW. Esto indica que el volumen de microporos y su tamaño son parámetros importantes para mejorar la adsorción de hidrógeno. Para ello, se sintetizaron y caracterizaron las zeolitas mediante técnicas como difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, mientras que la medición de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno se llevó a cabo utilizando un dispositivo de almacenamiento de hidrógeno P-C-T. Se compararon estos resultados con los de las zeolitas NaA y NaX, observándose que el almacenamiento de hidrógeno en las zeolitas depende no solo del área superficial, sino también del diámetro de los canales en relación con el diámetro cinético del hidrógeno, que es de 2,89 angstroms. Se encontró que la zeolita Na-LEV, con un tamaño de canal de 3,6 a 4,8 angstroms, presentó la mayor capacidad de almacenamiento, lo que sugiere que los materiales con canales de tamaño cercano al diámetro molecular del hidrógeno tienen mayor eficiencia en el almacenamiento [69].

3 MATERIALES Y MÉTODOS

Esta sección aborda la fase experimental del proyecto, abarcando desde la preparación de las muestras de zeolita a sintetizar y la elaboración de las disoluciones empleadas, hasta la descripción de los materiales utilizados en el laboratorio y los equipos empleados en los distintos análisis. Se proporcionará un detalle exhaustivo de los instrumentos utilizados, incluyendo sus características principales, así como los procedimientos aplicados para la caracterización de las muestras y la toma de decisiones.

3.1 Zeolitas utilizadas

Para la realización de este estudio se han seleccionado dos tipos distintos de zeolitas, ampliamente utilizadas en los procesos de almacenamiento de hidrógeno como son un tipo de zeolita natural (denominada en este estudio ZN) y otra sintética, concretamente la zeolita 13X (denominada ZX).

La zeolita natural fue suministrada por “*Ipool Centre*”, y se trata de una zeolita de diámetro que oscila entre 1 y 2,5 mm [70]. Las zeolitas naturales son aluminosilicatos cristalinos microporosos cuya estructura tridimensional es variada y poco homogénea, cosa que se debe a su origen y a las condiciones geológicas en las que se desarrolla. En cuanto a su relación Si/Al, dependiendo de su mineralogía inicial, el rango oscila entre 2-10 [71], influyendo así en su capacidad de intercambio iónico y en su estabilidad térmica y química. A medida que esta relación aumenta, la zeolita adquiere mayor hidrofobicidad y estabilidad térmica, mientras que una menor proporción Si/Al favorece su capacidad de retención de cationes en soluciones acuosas [71]. La estructura de las zeolitas (Figura 3-1) se caracteriza por la presencia de celdas unitarias formadas por combinaciones de poliedros como sodalitas o prismas hexagonales, que al unirse entre ellos forman cavidades y canales de tamaño uniforme, lo que determina su selectividad molecular.

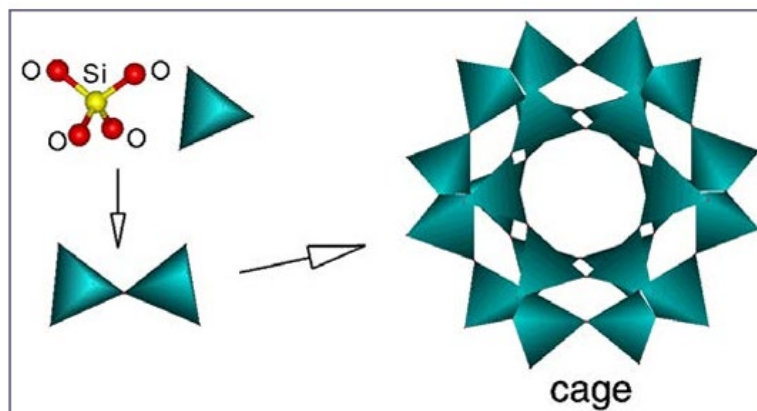


Figura 3-1. Estructura geométrica ZN.

Esta disposición permite la adsorción de moléculas específicas y el tamizado de compuestos en función de su tamaño y polaridad [71]. La porosidad de estos materiales, con diámetros de poro que tienen tendencia a ser pequeños en comparación con las zeolitas sintéticas, es del orden de $2 \text{ \AA}^1$.

En lo referente a la zeolita 13X, ésta se adquirió a la empresa Yampto Chemical Co. Esta zeolita pertenece al grupo de las Faujasitas, entre ellos las de tipo X. Como ión predominante tiene el Sodio (Na^+), pero también puede integrar con frecuencia otros cationes como el Magnesio (Mg^{2+}), el calcio (Ca^{2+}) y el Potasio (K^+) [72].

En cuanto a la estructura de la red cristalina de las zeolitas de tipo X, está formada por diferentes prismas. En primer lugar, la celda alfa, formada por el denominado cuboctaedro o sodalita, el cual se une entre sí mediante prismas hexagonales denominados DSR. Finalmente, la unidad faujasita está compuesta por ocho sodalitas unidas entre sí por los prismas hexagonales y ocho cavidades denominadas supercavidades (Figura 3-2). El diámetro de estas aperturas asciende a $7,4 \text{ \AA}$, y está formado por anillos de doce átomos de oxígeno [73].

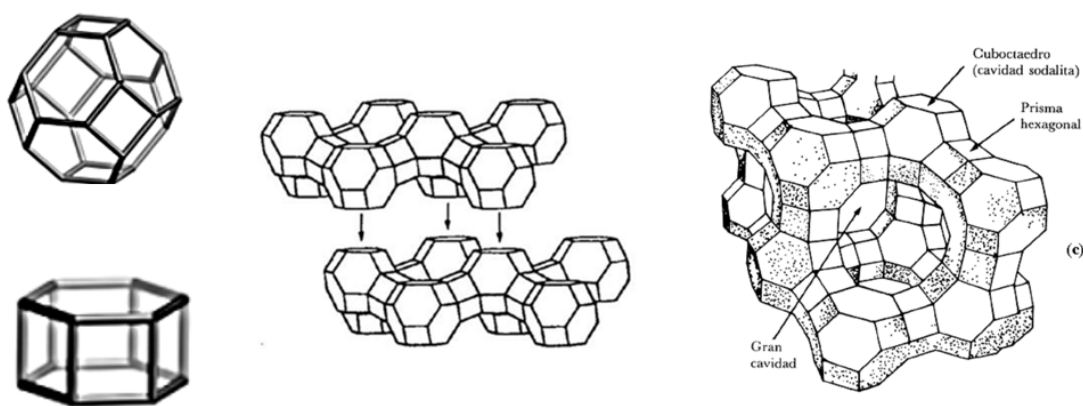


Figura 3-2. Proceso de formación ZX. [73]

En cuanto a sus propiedades fisicoquímicas, destaca la gran estabilidad en su estructura debido a la formación tetraédrica de las sodalitas. Mediante el análisis de rayos X (DRX) se puede confirmar la pureza cristalina. La relación silicio aluminio de esta zeolita suele ser inferior a 1,5, valor que influirá en su capacidad de adsorción e intercambio catiónico [74]. Debido a su porosidad y la gran superficie interna, es capaz de almacenar diferentes gases en gran cantidad y a una alta velocidad. Es ideal en la industria energética debido a su resistencia a las altas temperaturas y presión, pudiendo trabajar en un alto rango de condiciones.

La zeolita 13X es sintética, es decir, no se encuentra en la Tierra en su estado natural, sino que es necesario producirla por procesos hidrotermales. La secuencia de síntesis comienza con una previa preparación de la muestra, cuyo objetivo principal es estabilizar la estructura, utilizando para ello sílice, alúmina y un agente alcalino como puede ser el hidróxido de sodio. Tras ello se traslada a un reactor donde se somete a temperaturas que oscilan entre $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$, y puede mantenerse durante horas o incluso días [74]. Al terminar el tratamiento hidrotermal, tiene lugar la cristalización, en la cual se reorganizan las moléculas para aumentar la capacidad porosa y de adsorción. Finalmente se lava y se seca para eliminar las impurezas.

A continuación, se muestra las características de la Zeolita 13X HP proporcionada por el fabricante (Tabla 3-1).

¹ $\text{\AA}$: Armstrong es la unidad de medida del tamaño de poros de las zeolitas.

ZEOLITA 13 X HP	
Diámetro (mm)	0,4 - 0,8
Densidad (g/mL)	$\geq 0,62$
Pureza (%)	93 ± 3
Desgaste mecánico (% p/p)	$\leq 0,3$

Tabla 3-1. Características Zeolita 13X [75].

3.2 Modificación de las zeolitas

En este trabajo se han evaluado tres procedimientos distintos para tratar de modificar la estructura de las zeolitas proporcionadas, en concreto el contenido de diferentes cationes o la relación Si/Al, con el objeto de incrementar su capacidad de almacenamiento de $H_{2(g)}$. En la Figura 3-3, se presenta de manera esquemática los tres procedimientos por los que van a pasar los dos tipos de zeolitas, así como el análisis de los resultados tras la síntesis.

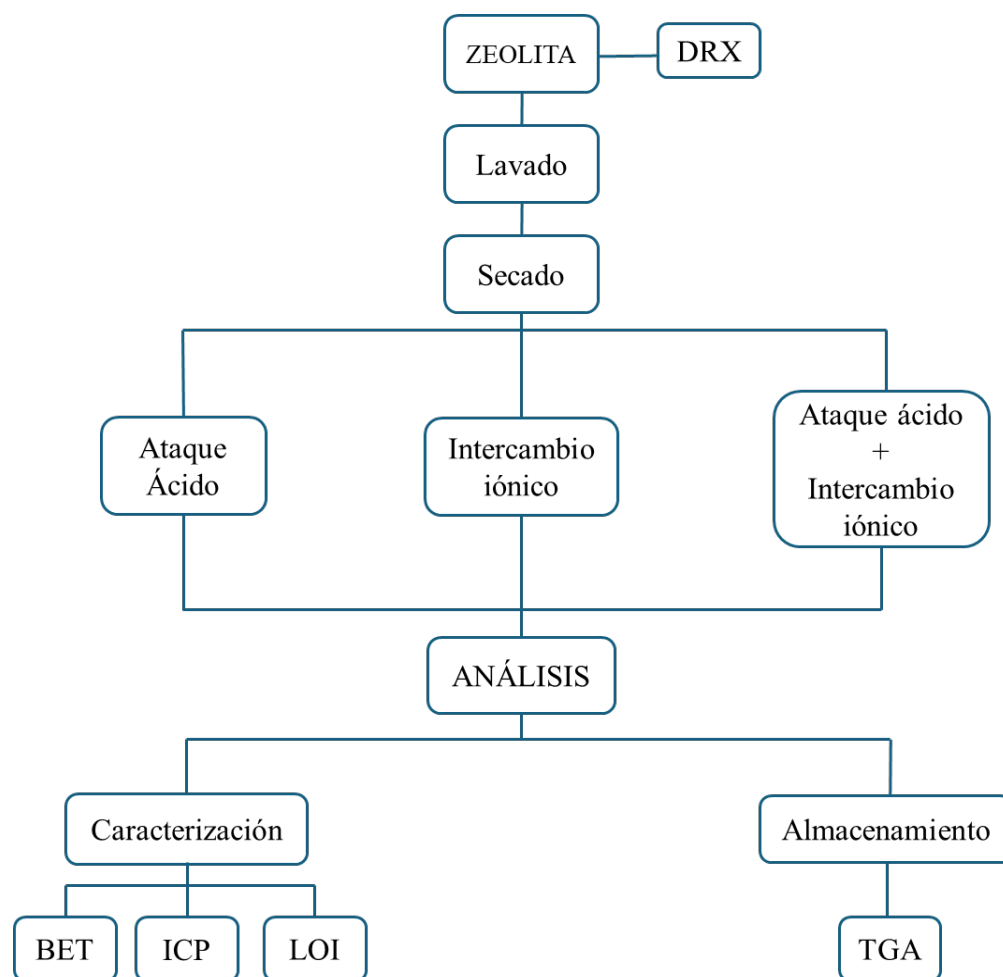


Figura 3-3. Fases de la síntesis, caracterización y análisis.

A continuación, se van a detallar los diferentes métodos de síntesis empleados para la modificación de las dos zeolitas que se han utilizado en este trabajo.

3.2.1 Pretratamiento de zeolitas

El pretratamiento de las dos zeolitas es común a los tres métodos de síntesis que se van a aplicar y se trata de un lavado del mineral con su correspondiente secado. Para cada ensayo se toman 20 g por muestra y se meten en 100 mL de agua ultrapura durante 1h en un agitador orbital a 55 °C y una velocidad

de 150 rpm. Una vez lavadas, se filtran para retirar todos los restos de agua alrededor del mineral, y se secan a 105 °C durante 10 horas completamente en estufa hasta alcanzar masa constante.

3.2.2 Ataque ácido

Este método consiste en tratar la zeolita con ácido, concretamente HCl 1 M, con el objetivo de aumentar su capacidad de adsorción de hidrógeno. Este proceso puede ocasionar, tanto una decatonización (cambio de cationes hidratados por H^+), como una dealuminación, (eliminación de átomos de aluminio de la estructura) y en ocasiones, una degradación de la estructura cristalina, aumentando así el cociente Si/Al [76]. La reducción de aluminio en la zeolita le otorga una mayor acidez, una mayor superficie específica y un aumento significativo en la microporosidad [77]. Además, el ataque ácido también busca eliminar los cationes intercambiables [78].

El ataque ácido consistió en la inmersión de las muestras de zeolita en 100 mL de HCl 1 M. Las muestras se agitaron en un agitador orbital a 60 °C y 150 rpm durante 6 horas. Transcurrido este tiempo, las muestras se filtran y lavan con agua ultrapura hasta obtener un pH neutro. La tabla (Tabla 3-2) recoge el número de lavados realizados a cada zeolita y el pH obtenido tras cada uno hasta conseguir el valor de 7.

N.º de lavado	pH Zeolita 13X	pH Zeolita natural
1	6	3,5
2	6	4
3	6,5	5,5
4	6,5	6
5	7	7

Tabla 3-2. pH tras ataque ácido

Finalmente, todas las muestras de zeolita se secan completamente en estufa a una temperatura de 105 °C durante 20 horas.

A continuación, se muestra un esquema resumido del proceso de síntesis de ataque ácido que se realiza a los dos tipos de zeolitas diferentes, con sus parámetros principales (Figura 3-4).

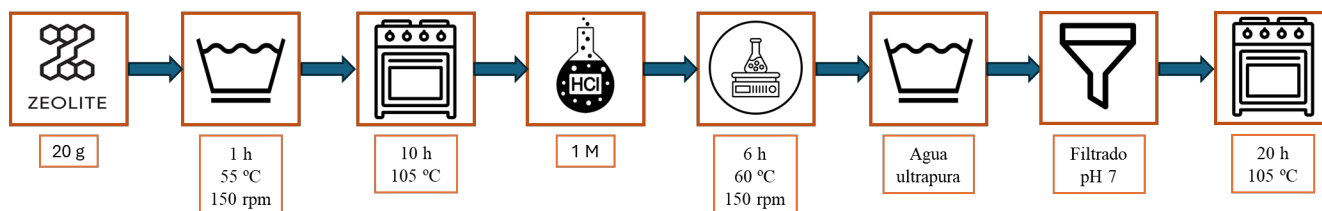


Figura 3-4. Ataque ácido.

3.2.3 Intercambio iónico

Este procedimiento trata de modificar las capacidades de adsorción de una zeolita, mediante el intercambio de cationes alcalinos y alcalinotérreos. Consiste en realizar un tratamiento de inmersión en una solución acuosa con el objeto de ocasionar una sustitución entre cationes. En el caso de la zeolita 13X, esta sustitución afectará principalmente al catión mayoritario como es el (Na^+). Entre los que más destacan están los monovalentes como el potasio (K^+), o los divalentes como el magnesio (Mg^{2+}) y el calcio (Ca^{2+}) [79]. Se consigue así modificar la superficie específica, el volumen de poros y la variedad

de tamaños del poro [79]. A continuación, se presentan los pasos seguidos en la síntesis de ambas zeolitas mediante un intercambio iónico.

Se evaluará el enriquecimiento de cada zeolita con diferentes cationes, concretamente con el Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} y Na^{+} , que presentan diferente electronegatividad y radio iónico, aspectos ambos que influyen en los procesos de adsorción de gases (Tabla 3-3). Esto se debe a que tal y como apuntan estudios previos [79] estos cationes incrementan la capacidad de almacenamiento de las zeolitas.

	Radio iónico (Å)	Electronegatividad	Difusión iónica (cm^2/s)	Densidad de carga (Å^{-1})	Fuerza enlace
Na^{+}	1,02	0,93	$1,33 \times 10^{-5}$	0,98	Media
K^{+}	1,38	0,82	$1,96 \times 10^{-5}$	0,72	Baja
Ca^{2+}	1,00	1,00	$0,792 \times 10^{-5}$	2,0	Alta
Mg^{2+}	0,72	1,31	$0,706 \times 10^{-5}$	2,78	Muy alta

Tabla 3-3. Propiedades de los cationes intercambiables

Para el suministro de estos cationes se emplean disoluciones de cada uno de ellos con cloro, que se elimina fácilmente detectando su liberación, y por tanto son sales muy solubles que facilitan la liberación del catión en el medio. En concreto se prepararon las siguientes disoluciones a 0,5M: cloruro de calcio (CaCl_2), cloruro de potasio (KCl), cloruro de magnesio (MgCl_2) y el cloruro de sodio (NaCl).

Una vez que se dispone de las disoluciones de cloruro en su correspondiente concentración y de las dos muestras diferentes de zeolitas lavadas y secadas, preparadas para sintetizarse, se procede al intercambio de cationes.

Para favorecer el intercambio, y que los cationes penetren completamente, las zeolitas se someten a inmersión durante 2 h en 100 mL en su disolución correspondiente con agitación durante 2 h a 60 °C y 150 rpm. Al finalizar estas dos horas, se filtran las muestras y se lavan con agua ultrapura para eliminar los cloruros, antes de realizar de someterlas nuevamente al procedimiento de intercambio catiónico por inmersión en su disolución correspondiente. Este proceso se repite un total de nueve veces (Figura 3-5).

Para verificar la presencia de cloruro en la zeolita, se toma una muestra del agua de filtrado y se añaden unas gotas de nitrato de plata 0.1M, que reacciona con el cloruro. Si al aplicar el nitrato la mezcla cambia de color a un tono blanco, sigue quedando cloruro en esa agua, y por tanto habrá que continuar lavando.

Finalizados los 9 ciclos y una vez eliminado todo el cloro de las zeolitas se procede a secarlas al completo, en la estufa a 105 °C, durante un tiempo prolongado de 20 horas.

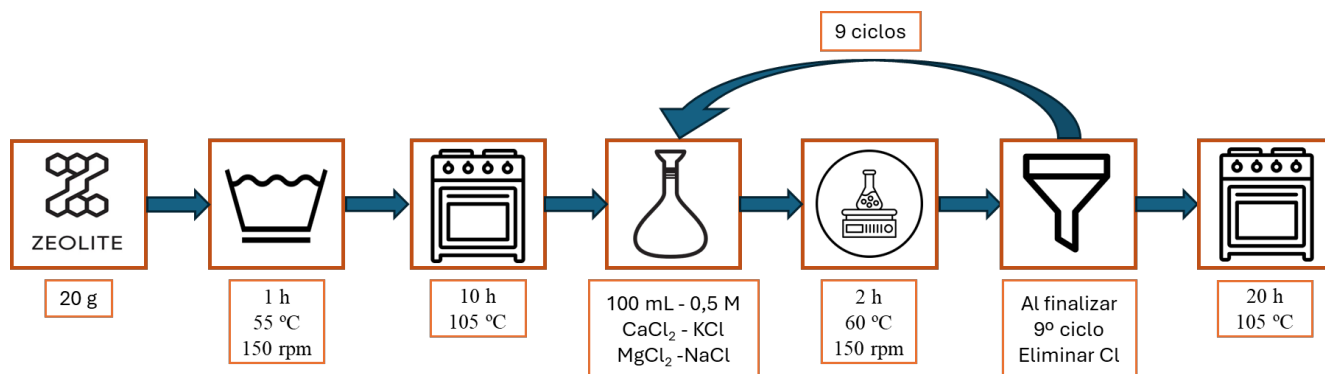


Figura 3-5. Intercambio iónico.

3.2.4 Método combinado

En último lugar, se planteó un estudio combinado de ambas técnicas para analizar su influencia en el almacenamiento de hidrógeno. Inicialmente, la muestra fue sometida a un tratamiento ácido bajo condiciones idénticas a las del procedimiento previo, seguido de nueve ciclos consecutivos de intercambio iónico. Tras el ataque ácido, se deberá alcanzar un pH neutro antes de proceder con las disoluciones de cloruro, asegurando, además, la eliminación completa del cloruro antes del proceso de secado. La combinación de ambas metodologías permite aprovechar los efectos individuales de cada técnica, obteniendo una zeolita con propiedades optimizadas para su aplicación en almacenamiento de hidrógeno.

A continuación, se muestra una tabla resumen con los códigos empleados para cada uno de los ensayos realizados (Tabla 3-4).

	Referencia	Ataque ácido	Intercambio iónico	Combinado
Zeolita Natural	ZN	ZN-HCl	ZN-Ca	ZN-HCl-Ca
			ZN-Mg	ZN-HCl-Mg
			ZN-K	ZN-HCl-K
			ZN-Na	ZN-HCl-Na
Zeolita 13 X	ZX	ZX-HCl	ZX-Ca	ZX-HCl-Ca
			ZX-Mg	ZX-HCl-Mg
			ZX-K	ZX-HCl-K
			ZX-Na	ZX-HCl-Na

Tabla 3-4. Nomenclatura de los ensayos.

3.3 Ensayos de caracterización

3.3.1 Análisis Difracción rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica analítica que se encarga de estudiar la estructura tridimensional de materiales de carácter cristalino [80]. Se trata de utilizar radiación electromagnética, en concreto, rayos X para determinar la disposición interna de los átomos y cómo están organizados. Es una de las técnicas más importantes a nivel mundial para materiales en estado sólido.

El proceso se inicia con la generación de rayos X en un tubo de vacío, donde un haz de electrones impacta sobre un blanco metálico, emitiendo radiación. La muestra se expone a esta radiación, y los rayos X interactúan con su estructura cristalina, generando un patrón de difracción. Este patrón se recoge en un detector y se traduce en un difractograma, que muestra la intensidad de la difracción en función del ángulo de incidencia. A partir del difractograma, se puede determinar la geometría y dimensiones de la celda unitaria, la distribución atómica, el tamaño de los cristales e incluso la presencia de compuestos específicos en una mezcla. Este análisis permite identificar materiales, evaluar su pureza y caracterizar propiedades estructurales clave en diversas aplicaciones científicas e industriales [80].

La caracterización de la fase mineral se investigó por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro de rayos X Philips X'Pert Bragg Brentano con radiación Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), operando a 40 kV (voltaje del generador), 30 mA (corriente del tubo), con un tamaño de paso de exploración de 0,02 o, 200 s/paso de tiempo de recuento y un rango de ángulo de datos (2θ) de 5 - 80 o. Esta caracterización únicamente se les realizó a las muestras de zeolita sin modificar, a fin de conocer los minerales de partida.

3.3.2 Análisis BET

La técnica BET, consiste en analizar materiales porosos, como la zeolita, y proporciona datos de superficie específica y tamaño de poros, permitiendo así comparar las zeolitas antes de ser sintetizadas.

La técnica fue desarrollada en el año 1968 por “*Brunauer, Emmet y Teller,*” de quienes toma nombre el método [81]. Se basa en la adsorción de un gas en la superficie de un sólido, que varía en función de diferentes factores como la presión, la temperatura, la superficie específica y la interacción entre el gas y el sólido. El gas que se utiliza para este análisis es el nitrógeno. Esto es debido a que el nitrógeno se encuentra con facilidad en la naturaleza, tiene un coste de obtención relativamente bajo, y posee una afinidad alta con la mayoría de los sólidos. Su tamaño molecular es óptimo para determinar bien la superficie y ocupar los poros. Por último, la temperatura a la que se realiza el BET, al ser de 77K, ralentiza la cinética, sin embargo, el nitrógeno es estable a estas temperaturas. Se trata de ir aumentando la presión e ir registrando la cantidad de gas adsorbido en función a la presión relativa, hasta llegar al punto de saturación, en el cual no hay más espacio para que se adhiera un material. En este punto, se procede a calentar el gas para liberar el fluido que previamente había adsorbido, y así cuantificarlo. Mediante la ecuación de superficie de BET se puede calcular la superficie específica del material, y mediante las isothermas, que representan el gas adsorbido en función de la presión, el tipo de poros que influyen en el proceso de adsorción [81].

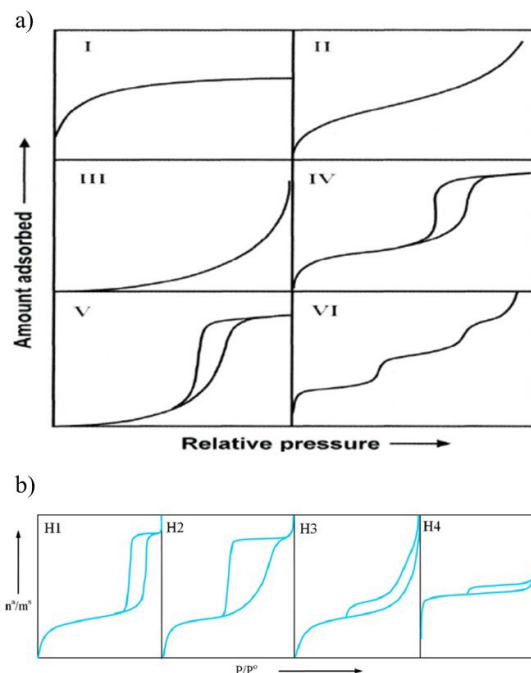


Figura 3-6. Tipos de isothermas y ciclos de histéresis.

La imagen (Figura 3-6) muestra dos representaciones importantes en el análisis de materiales por adsorción de gases: las isothermas de adsorción (parte a) y los ciclos de histéresis (parte b), ambos clasificados según la IUPAC.

En la parte a) se observan seis tipos de isothermas de adsorción. Estas curvas representan cómo varía la cantidad de gas adsorbido en función de la presión relativa. Las isothermas se utilizan para caracterizar la naturaleza del sólido, principalmente por el tamaño de su porosidad, diferenciando entre microporos, mesoporos y macroporos. La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos, y, por tanto, importante para tener en cuenta en los resultados de los análisis de las zeolitas. Su principal característica es que aumenta su adsorción a medida que se alcanzan presiones relativas intermedias, mediante el proceso conocido como llenado de multicapa [82].

En la parte b) se muestran los denominados bucles de histéresis, que tienden a aparecer en los tipos de isoterma relacionadas con el relleno multicapa. La histéresis surge debido a las diferencias de los

procesos de adsorción y desorción y se puede asociar con la condensación capilar en la estructura de mesoporos [82].

El análisis BET fue realizado en el SAI², perteneciente a la Universidad de Coruña, en el campus de Elviña, mediante el equipo ASAP 2020 Micromeritics (Figura 3-7). Las muestras se activaron a 300 °C durante 3 horas en el puerto de medida del equipo volumétrico hasta presión residual de 2 um Hg, evitando así, el contacto de la muestra con N₂ después de la activación y desgasificación. Una vez activadas las muestras, las medidas de adsorción y desorción de N₂ se realizaron a 77 K en el equipo anteriormente mencionado, empleando 5 s de equilibrio en cada punto y 10 cm³/g de dosis en el rango de bajas presiones.

La superficie específica se calculó siguiendo el método BET, en las regiones de presión consistentes con el criterio de Rouquerol para materiales microporosos [83]. Empleando el método de Langmuir, la superficie específica se calcula ajustando a una recta con un buen coeficiente de correlación. El volumen total de poros fue calculado a $P/P_0 = 0.99$. La distribución del tamaño de poros fue estimada utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT) para la curva de adsorción (para un modelo de N₂ con geometría slit) y la distribución del volumen de poro en función del tamaño de poro fue estimada empleando la curva de desorción y el método BJH con la corrección Faas. El volumen de microporos se calculó mediante el método t-plot [84].



Figura 3-7. ASAPS 2020 Micromeritics [85].

3.3.3 Análisis ICP-OES

La Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES) es una técnica analítica utilizada para determinar y cuantificar, los cationes que existen en una muestra [86]. Para llevar a cabo el análisis, las muestras deben transformarse primero a estado líquido, lo cual puede lograrse mediante digestión ácida por microondas o mineralización por fusión alcalina [86]. Posteriormente, la muestra se introduce en el sistema mediante un nebulizador, en forma de pequeñas gotas, se convierte en un aerosol y se transporta a un plasma de argón a alta temperatura. En este plasma, a una temperatura de 10.000 °C, los átomos presentes en la muestra se excitan y emiten radiación en longitudes de onda características de cada elemento.

Estos espectros son capturados y procesados por un sistema óptico formado por policromador con detectores CCD³. Se consigue así cuantificar de manera precisa los elementos presentes en la muestra. Este tipo de detección permite detectar diversos analitos, siendo proporcional el número de fotones que alcanzan el detector a la concentración del analito. Esta técnica es ampliamente utilizada en diversas

² SAI: Servicio Apoyo a la Investigación

³ CCD: Dispositivo de Carga Asociada

aplicaciones, y proporciona información clave sobre la composición elemental de los materiales analizados. [87]

Las muestras fueron enviadas al CACTI⁴, en el campus As Lagoas-Marcosende, perteneciente a la Universidad de Vigo. Se analizaron mediante el equipo ICP-OES iCAP-pro ThermoFisher (Figura 3-8), el cual se calibra con patrones y multipatrones en una matriz acuosa con un 2 % de ácido nítrico (HNO₃). En la siguiente tabla (Tabla 3-5) se detallan las longitudes de onda utilizadas en la determinación de cada analito.



Figura 3-8. ICP-OES iCAP-pro ThermoFisher [88].

Material	Longitud de onda (nm)
Al	396,152
Ca	317,933
K	766,490
Mg	279,079
Na	589,592
Si	251,611

Tabla 3-5. Longitudes de onda analitos ICP

Además es necesaria una preparación previa de las zeolitas antes de analizarlas en el equipo. Se atacaron 0,10 g de muestra con 3 ml de ácido nítrico (HNO₃), más 3 ml de agua oxigenada (H₂O₂) más 2 ml de ácido clorhídrico (HCl), más 1 ml de ácido fluorhídrico (HF) en digestores cerrados de teflón, utilizando el equipo de microondas Synthos 3000 de Anton Paar. Posteriormente, es necesaria la neutralización del ácido bórico (HF con H₃BO₃) para evitar daños en el equipo de medición. Tras la digestión, las muestras se aforaron a 50 ml con agua mQ.

⁴ CACTI: Centro de Apoyo Científico y Tecnológico a la Investigación

3.3.4 Pérdida por ignición

La pérdida por ignición (LOI⁵) representa el porcentaje de compuestos volátiles presentes en un material específico. El procedimiento se basa en la determinación del cambio de masa experimentado por la muestra tras ser sometida a temperaturas elevadas, lo que permite cuantificar la fracción de material eliminado. Este proceso se aplica a todas las zeolitas, tanto sin sintetizar como una vez sintetizadas [89].

Como preparación previa se crea un blanco, es decir, se hace el ciclo con los crisoles que más adelante contendrán la zeolita para poder eliminar el peso de los crisoles a cada temperatura y obtener el valor real de la pérdida de masa.

La primera fase consiste en secar el material a una temperatura de 105 °C durante 2 horas en estufa, eliminando así el agua libre y estructural. Se deja en un desecador hasta que se enfríe a temperatura ambiente y se pesan. La siguiente fase es una calcinación en la mufla, con una ratio de 45 minutos para aumentar desde temperatura ambiente hasta 950 °C, al que se mantendrá durante 2 horas (Figura 3-9). Durante el ascenso de temperatura y al alcanzar los 500 °C la materia orgánica comienza a oxidarse y a liberar tanto CO₂ como cenizas residuales [90]. Cuando llega al valor máximo de temperatura los carbonatos existentes sufren descomposición térmica y dan lugar a la emisión de CO₂ y formación de óxidos. Por último, se volverá a introducir el material en el desecador hasta disminuir a temperatura ambiente y se vuelve a pesar las muestras obteniendo así todos los datos que se necesitan para realizar el cálculo de LOI.

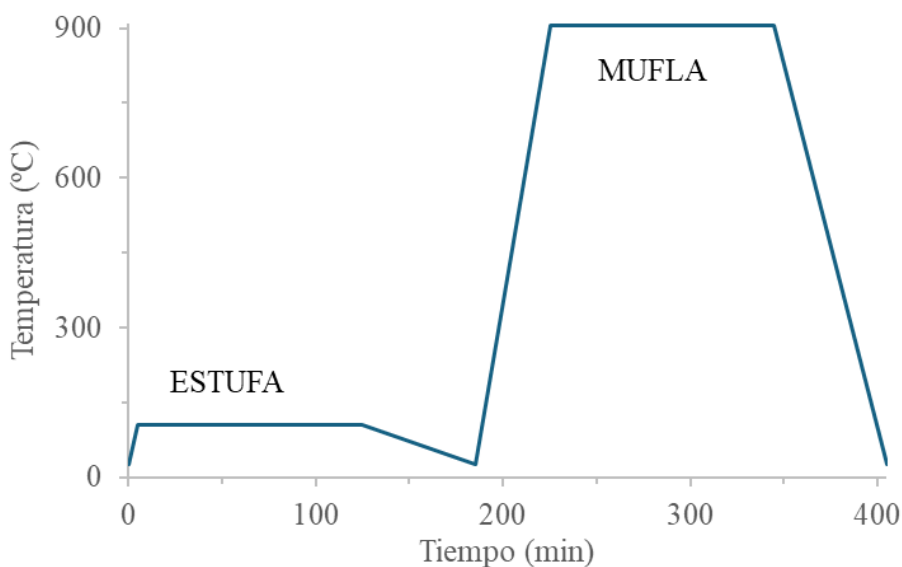


Figura 3-9. Rampa LOI.

Para obtener el cálculo de LOI se debe aplicar la siguiente fórmula que relaciona la diferencia de masas antes y después de la combustión, en porcentaje con respecto al peso inicial [89].

$$LOI_{950} = \frac{(Peso_{seco} - Peso_{950})}{Peso_{seco}} \cdot 100$$

3.4 Ensayos de almacenamiento: Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA⁶) es un análisis térmico que mide la variación de una masa en función de la temperatura, a lo largo del tiempo [91]. Esta técnica se emplea para medir la estabilidad

⁵ LOI: Loss on ignition

⁶ TGA: Thermogravimetric analysis

térmica, composición, adsorción y desorción de materiales. La muestra se calienta en un entorno controlado mediante un gas que puede ser aire, nitrógeno o argón, a una velocidad específica. En este momento se produce la descomposición de compuestos volátiles, la eliminación de humedad y la degradación de los polímeros. Existen tres tipos de análisis termogravimétricos que se pueden hacer. El primero es isotérmico, en el que la temperatura se mantiene constante, en el segundo, el dinámico, la temperatura crece de forma lineal y en el tercero o estático en el que se producen incrementos de temperatura definidas por etapas. Los resultados se representan como gráficas en las que se representan las curvas de pérdida de masa [91].

En los ensayos de TGA se ha utilizado el equipo Labsys Evo 1180 (Figura 3-10), formado principalmente por una balanza, la que se encarga de proporcionar los datos de masa en cada instante y de un horno que eleva o descende la temperatura en función del ciclo deseado. El software que está vinculado a este equipo y mediante el cual se establece el ciclo de temperatura-tiempo que se realiza a la muestra y donde se seleccionan todos los parámetros y gases que participan se denomina “*Acquisition*”.



Figura 3-10. Equipo TGA.

En primer lugar, se debe realizar un blanco, con el crisol en el cual se deposita la zeolita para obtener la variación de su masa y despreciarla a la hora de analizar las muestras. A continuación, se programan dos ciclos (Figura 3-11), el primero se descarta al corresponderse con el acondicionamiento de la muestra a las nuevas condiciones, siendo válido el segundo. El ciclo consta de un aumento de temperatura gradual desde 20 °C hasta 200 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y se estabiliza a esa temperatura durante 2 min. Durante esta fase de calentamiento se introduce argón a una presión de 2 bar. El objetivo es que el incremento de temperatura junto con la corriente de gas elimine las impurezas dentro de las zeolitas, de forma que los poros queden lo más vacíos posibles para su posterior ganancia de hidrógeno. A continuación, se aplica una fase de enfriamiento durante la cual se inyecta hidrógeno a presión 2 bar. La rampa descende desde los 200 °C hasta 25 °C a la misma ratio (10 °C/min), estabilizándose durante 10 min en esta ocasión. Finalizado el primer ciclo, se procede a aplicar un segundo ciclo bajo las mismas premisas, variando simplemente el tiempo de estabilización final que se incrementa hasta los 90 minutos. Este ciclo es una modificación del realizado en un estudio previo [92].

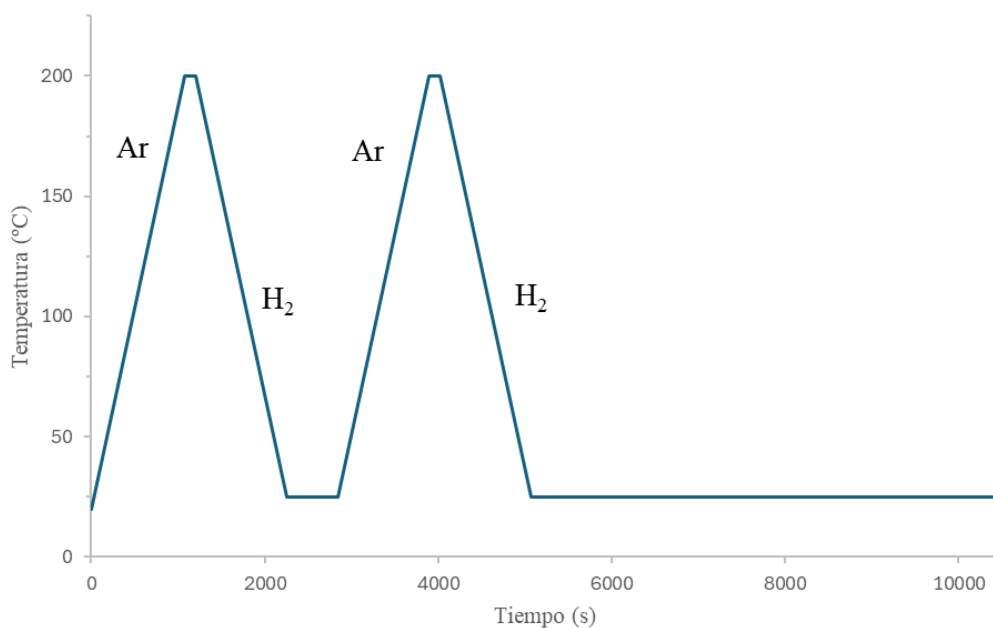


Figura 3-11. Rampa TGA.

Una vez obtenidos todos los resultados de los análisis de almacenamiento de hidrógeno, se calculó tanto para la zeolita 13X como para la zeolita natural, una tabla con sus valores obtenidos en porcentaje. Además, también se calculó la eficiencia de cada uno de los ensayos mediante la siguiente fórmula:

$$\frac{\% \text{ masa } H_2 \text{ Zeolita sintetizada} - \% \text{ masa } H_2 \text{ Zeolita referencia}}{\% \text{ masa } H_2 \text{ Zeolita referencia}}$$

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el siguiente apartado se presentan los resultados obtenidos tras la síntesis de todas las zeolitas. Por un lado, se presentará la caracterización realizada mediante los análisis BET, ICP, Difracción de rayos X y pérdida por ignición (LOI). Por el otro lado será analizada la ganancia de almacenamiento de hidrógeno obtenida en los análisis realizados por el TG.

A través de las metodologías empleadas se han obtenido datos que permiten caracterizar las propiedades y comportamientos de las muestras bajo distintas condiciones. La interpretación de estos resultados permitirá establecer comparaciones y evaluar las tendencias observadas en función de los parámetros analizados. Se abordarán los valores obtenidos mediante cada técnica aplicada, considerando las posibles variaciones y su relación con la naturaleza de las muestras.

4.1 Resultados de caracterización

4.1.1 Difracción de rayos-X

La Figura 4-1 muestra los difractogramas de las muestras de zeolita sin tratar. Se puede apreciar que la composición mineral de la zeolita natural difiere de la zeolita 13X. Esto se debe al proceso de síntesis hidrotermal al que se somete a la 13X durante el proceso de fabricación, de manera que esta zeolita está compuesta prácticamente por silicato de sodio aluminio (más de un 80 %), apreciándose algunos picos correspondientes a minerales accesorios. En el caso de la zeolita natural se aprecian tres compuestos distintos como son la clinoptilolita (49 %), cuarzo (42 %) y ortoclase (10 % aproximadamente).

El alto contenido de sodio encontrado en la zeolita 13X, concuerda con lo observado en estudios previos [72] y en lo comentado en la sección 3-1.

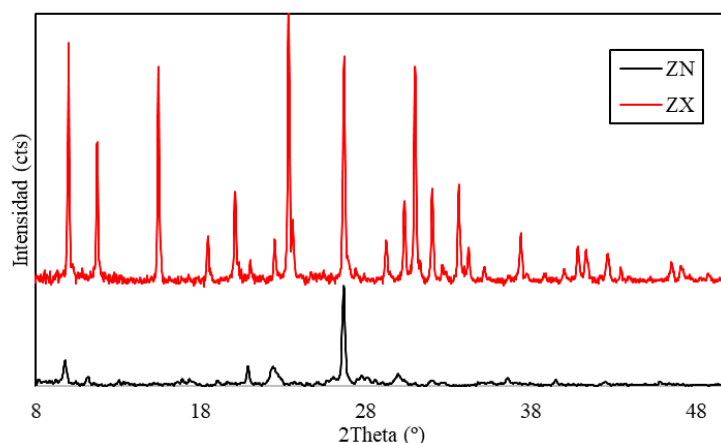


Figura 4-1. Difractograma de las dos zeolitas empleadas en este estudio. Zeolita natural: ZN y Zeolita 13X: ZX.

4.1.1 Análisis BET

A continuación, se muestran los resultados del análisis BET, destacando en una tabla (Tabla 4-1), los parámetros principales que se obtienen mediante este procedimiento, como son la superficie específica, el volumen de poros y el diámetro de estos. Se irán justificando mediante las gráficas de adsorción y desorción correspondientes a cada modificación realizada a las zeolitas, comparadas cada una con su correspondiente referencia (ZN, ZX). Las isothermas de las gráficas BET obtenidas corresponden todas a una isoterma tipo IV (Figura 3-6). Este modelo se corresponde a materiales mesoporosos, que aumentan considerablemente su adsorción a presiones intermedias, produciéndose mediante el proceso de llenado de multicapas [82]. Este proceso es mediante el cual se van rellenando primero los microporos, a presiones bajas, considerados la primera capa, hasta que estos están saturados y pasan a la siguiente capa rellenando mesoporos, a partir de presiones intermedias y altas. Cabe mencionar que en la zona de presión relativa alta cercana a uno, los macroporos no se detectan con mucha fiabilidad mediante la técnica BET. El tipo de histéresis es de tipo H3, lo que indica que ambas zeolitas presentan poros de con forma de placas paralelas (slit - shaped), característico de las arcillas pilareadas.

	Superficie BET (m ² /g)	Vol. total de poros (cm ³ /g)	Vol. total microporos (cm ³ /g)	Diámetro de poro (nm)
REFERENCIA				
ZN	20,21	0,06	0,000	11,22
ATAQUE ÁCIDO				
ZN-HCl	52,13	0,06	0,013	4,63
INTERCAMBIO IÓNICO				
ZN-Ca	14,87	0,04	0,000	11,08
ZN-K	16,86	0,04	0,000	8,78
ZN-Mg	15,58	0,04	0,000	11,42
ZN-Na	18,86	0,05	0,000	10,30
COMBINADO				
ZN-HCl-Ca	60,77	0,08	0,006	5,12
ZN-HCl-K	102,23	0,08	0,027	3,06
ZN-HCl-Mg	94,63	0,09	0,025	3,61
ZN-HCl-Na	90,76	0,08	0,025	3,54

Tabla 4-1. Resultados BET ZN.

Se aprecia en la Figura 4-2, una comparativa entre la zeolita natural y zeolita sintética. Se aprecia como la zeolita sintética 13X es capaz de adsorber una mayor cantidad de N₂ total que la zeolita natural. Esto se debe a su estructura porosa ya que presenta, tal y como se ve en la porosimetría, mayor volumen de microporos, los cuales participan fundamentalmente durante la adsorción en monocapa que tiene lugar a presiones relativas bajas, mayor volumen de mesoporos que participan en la adsorción multicapa a altas presiones relativas y mayor volumen total.

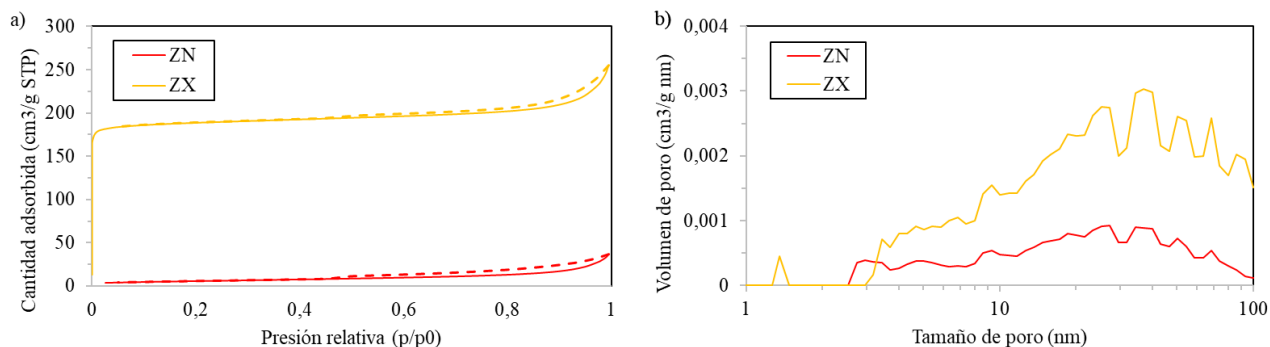


Figura 4-2. Comparativa ZN-ZX. Gráfica a) Adsorción – desorción. Gráfica b) Porosidad

- Ataque ácido:** En la siguiente gráfica (Figura 4-2 a) se observa que la zeolita natural modificada mediante el ataque ácido adsorbe más a bajas presiones, y a presiones intermedias en presencia de mesoporos. A bajas presiones relativas se aprecia que el ataque ácido ha incrementado la adsorción en los microporos debido seguramente a la dealuminación o decatonización que haya producido el ácido en la estructura de la zeolita tal y como apunta [76]. Si comparamos el volumen de ambos compuestos en esta región, se aprecia que el volumen de microporos era prácticamente inexistente en la zeolita natural (Tabla 4-1). En la presión relativa 0,45 se produce el comienzo de la histéresis, confirmando la existencia de mesoporos. Sin embargo, cuando se incrementa considerablemente la presión relativa, aumenta la pendiente de adsorción de la zeolita natural y tienden a igualarse los valores. Esto indica que en la zeolita natural la importancia del volumen mesoporoso es mayor. Finalmente, la cantidad total adsorbida es ligeramente mayor en la zeolita ZN-HCl, lo cual se puede atribuir, además de al aumento en la microporosidad, al incremento que se ocasiona en la superficie específica BET, así como a la disolución de cualquier material amorfo que bloqueara algún poro y dificultara la difusión del gas, resultado similar al reportado en otros estudios [76]. La distribución de poros (Figura 4-2 b), confirma lo mencionado anteriormente en lo relativo a mayor microposodidad de la zeolita ZN-HCl, apreciándose un pico por debajo de los 2 nm, y menor mesoporosidad con respecto a la zeolita ZN.

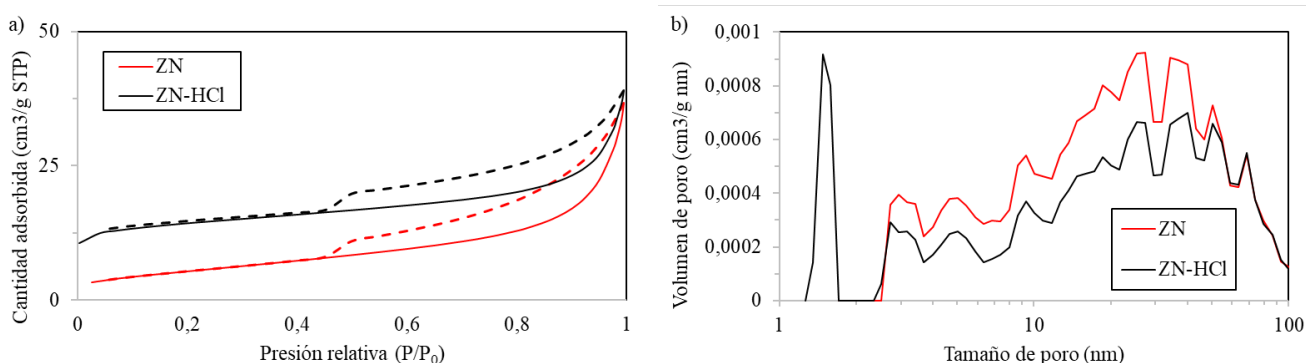


Figura 4-3. Ataque ácido BET ZN. a) Adsorción-desorción BET. b) Tamaño medio de poro.

- Intercambio iónico:** En las siguientes gráficas (Figura 4-4) se aprecia la adsorción y desorción tras los ciclos de intercambio iónico. En condiciones de presiones relativas bajas, adsorben de manera muy parecida tanto la zeolita natural como la que lleva diferentes cationes. Esto se debe a que esta zeolita no se ve modificada a nivel estructural y por tanto la sustitución de cationes no afecta a la microporosidad (Tabla 4-1). Sí que se aprecian cambios en la pendiente de la curva de adsorción a presiones relativas superiores a 0,45, de manera que en las muestras sintetizadas por intercambio iónico se aprecia una menor pendiente, indicativa de menor

contribución por parte de los mesoporos. Cuando se va incrementando la presión, es la zeolita natural la que finalmente termina por adsorber una mayor cantidad.

En el intercambio iónico, debido a que no se produce una disolución de la estructura de la zeolita, no se ve alterado mucho el volumen de poros [76]. El tamaño de los poros (Tabla 4-1) se puede ver alterado ligeramente debido a la redistribución de los cationes dentro de la red cristalina de la zeolita. En el caso del potasio, se aprecia una reducción significativa, y esto se debe a la movilidad que tiene este catión dentro de la zeolita, y a su gran tamaño (Tabla 4-1), restringiendo así la entrada de gas [76]. Los cationes más pequeños no provocan este taponamiento y tienen un tamaño de poro similar a la muestra referencia. La superficie BET se reduce en todos los casos de manera sustancial. Esta reducción es menor en el caso del sodio debido a que es el catión más pequeño y por tanto al ser intercambiado por el resto de mayor tamaño, restringe en menor medida la accesibilidad a ciertos poros al no colapsarlos [76].

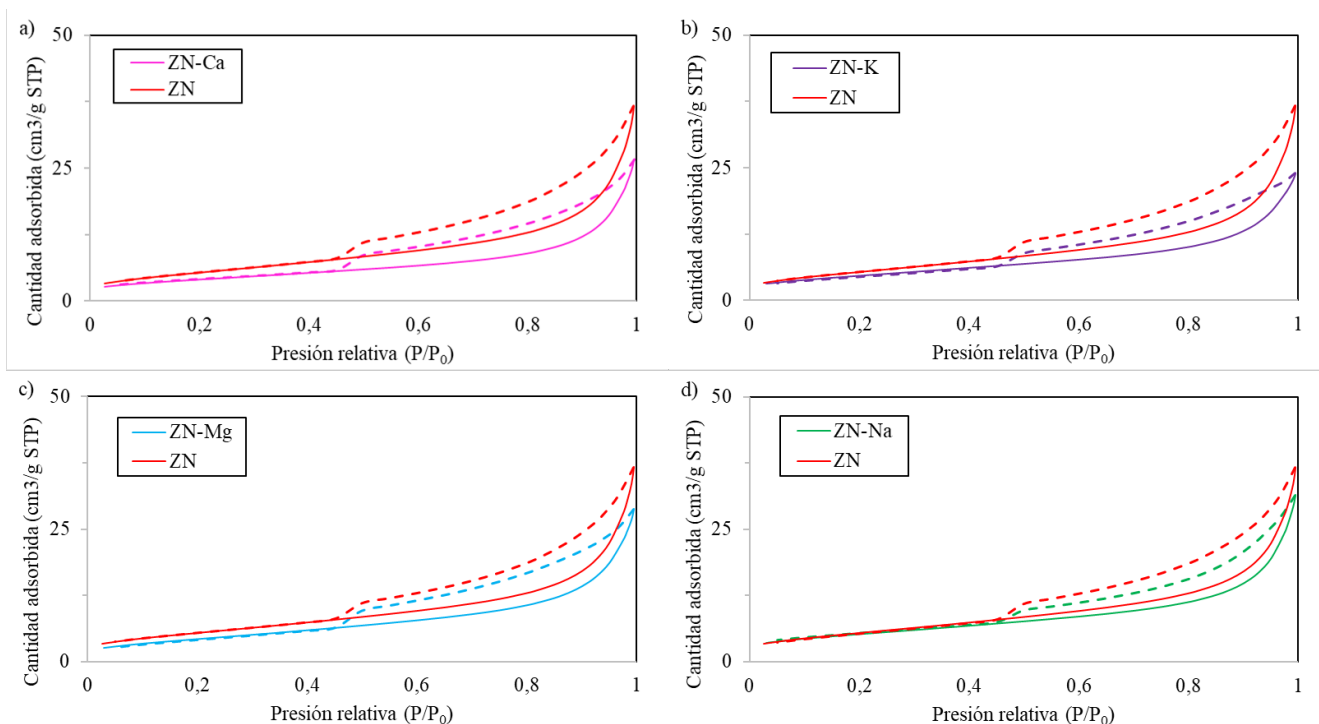


Figura 4-4. Intercambio iónico BET. Gráfica a) ZN-Ca. Gráfica b) ZN-K. Gráfica c) ZN-Mg. Gráfica d) ZN-Na.

Analizando las distribuciones porosimétricas (Figura 4-4) se confirma que la entrada de cationes en la estructura de la zeolita ZN, reduce el tamaño de los poros. Esto es indicativo de que se está produciendo un cierto colapso de la estructura. Esta variación es mayor con el Ca^{2+} y con el K^{+} afectando de manera distinta. Mientras que el Ca^{2+} afecta en mayor medida a los poros de menor inferiores a los 10 nm, la influencia del K^{+} afecta a los poros más grandes, aquellos con tamaño superior a los 10 nm. Esta influencia se deba al distinto tamaño de cada ion (Tabla 3-3).

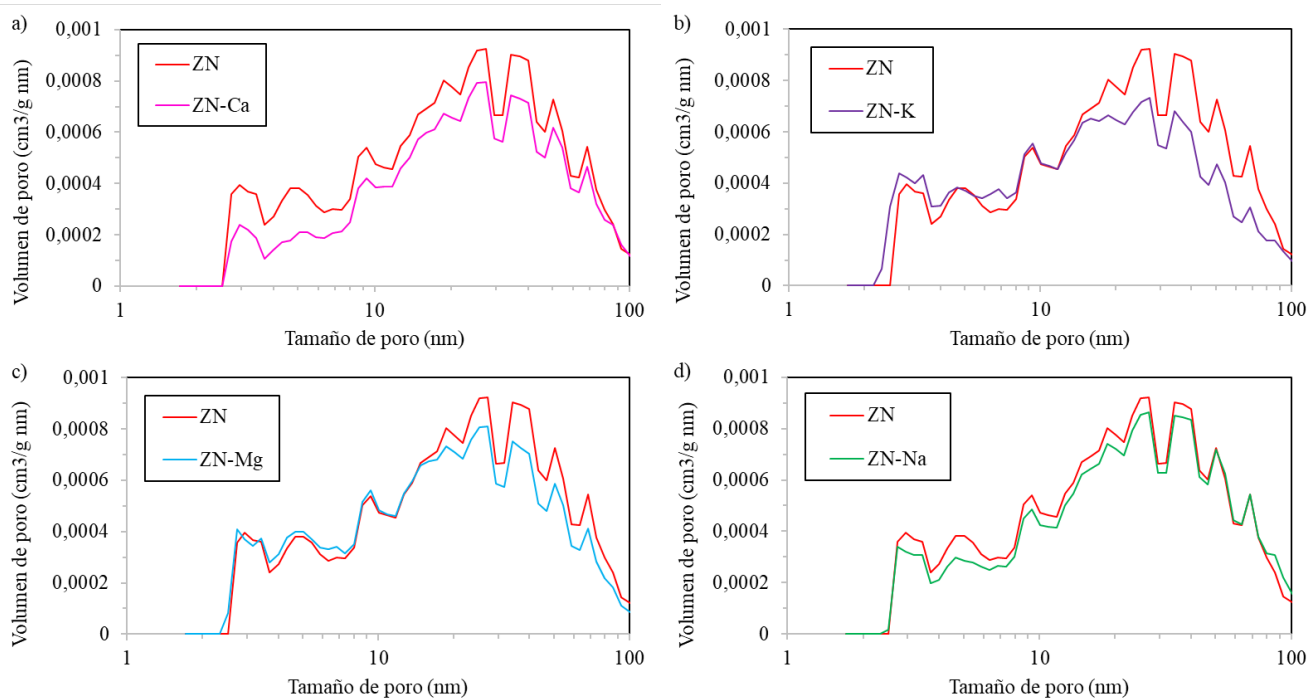


Figura 4-5. Intercambio iónico. Volumen-tamaño de poros. Gráfica a) ZN-Ca. Gráfica b) ZN-K. Gráfica c) ZN-Mg. Gráfica d) ZN-Na.

- Combinado:** Las gráficas BET demuestran que el tratamiento combinado ha resultado ser eficaz en lo que respecta a la adsorción del N_2 . A diferencia de los métodos de síntesis anteriores se aprecia que: 1) con respecto a los de intercambio iónico exclusivamente, las muestras que son sometidas al tratamiento combinado adsorben más, en todo el rango de presiones relativas, que las muestras sin tratar y 2) con respecto a las sintetizadas exclusivamente por ataque ácido, las muestras sometidas al tratamiento combinado son capaces de adsorber mucho más al final de todo el proceso que las muestras sin tratar. Durante la adsorción se aprecia en estas muestras la contribución de la presencia de microporos, que no se apreciaba en las muestras tratadas exclusivamente por intercambio iónico. Esta generación de microporosidad queda patente en las gráficas de porosimetría, especialmente en la correspondiente al K^+ . La generación de microporosidad, hasta valores incluso superiores a los alcanzados por el tratamiento ácido, ocasiona que la superficie específica se vea incrementada considerablemente. Este hecho junto con el mayor volumen de poros disponibles son los responsables de que la cantidad total adsorbida de N_2 se haya incrementado tanto. Comparativamente entre cationes, se aprecia que a bajas presiones relativas la mayor adsorción se produce con el K^+ , debido principalmente a la mayor contribución de su microporosidad. En este rango de presiones el Mg^{2+} y el Na^+ muestran un comportamiento muy similar. A presiones relativas altas, la mayor pendiente en las cinéticas de adsorción y la mayor histéresis entre adsorción-desorción se encuentra en la muestra ZN-HCl-Ca, esto es indicativo de una mayor mesoporosidad, algo que corroboran tanto los datos de la Tabla 4-1 como la correspondiente porosimetría (Figura 4-6 a). En términos globales las mayores adsorciones se producen con el Mg^{2+} , seguida del K^+ y del Na^+ .

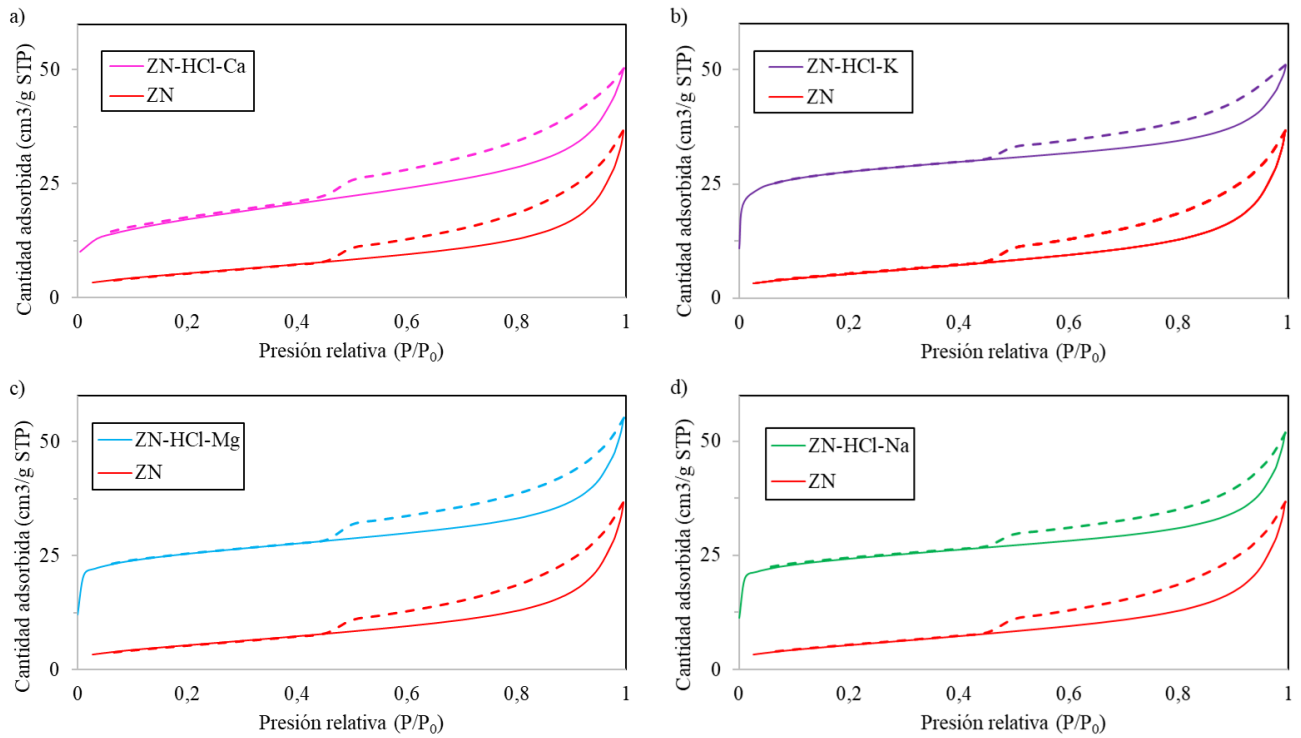


Figura 4-6. Combinado BET Adsorción-desorción. Gráfica a) ZN-HCl-Ca. Gráfica b) ZN-HCl-K. Gráfica c) ZN-HCl-Mg. Gráfica d) ZN-HCl-Na.

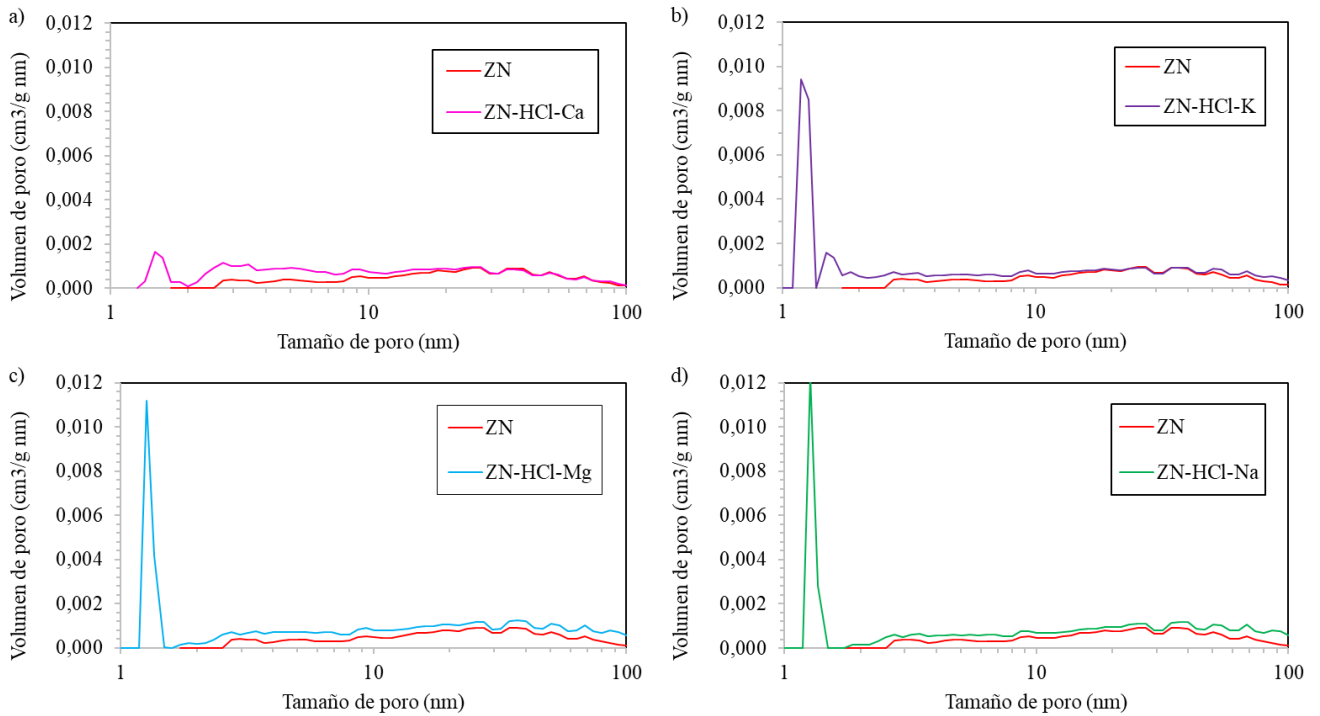


Figura 4-7. Combinado BET porosidad. Gráfica a) ZN-HCl-Ca. Gráfica b) ZN-HCl-K. Gráfica c) ZN-HCl-Mg. Gráfica d) ZN-HCl-Na.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos del BET para la zeolita 13X (ZX) modificada por los tres métodos (Tabla 4-2).

	Superficie BET (m ² /g)	Vol. total de poros (cm ³ /g)	Vol. total microporos (cm ³ /g)	Diámetro de poro (nm)
REFERENCIA				
ZX	766,44	0,39	0,26	2,06
ATAQUE ÁCIDO				
ZX-HCl	436,26	0,29	0,13	2,63
INTERCAMBIO IÓNICO				
ZX-Ca	753,29	0,41	0,25	2,20
ZX-K	637,19	0,33	0,22	2,10
ZX-Mg	579,65	0,38	0,18	2,61
ZX-Na	779,26	0,39	0,27	2,03
COMBINADO				
ZX-HCl-Ca	378,96	0,26	0,11	2,77
ZX-HCl-K	208,79	0,17	0,05	3,26
ZX-HCl-Mg	446,02	0,30	0,13	2,66
ZX-HCl-Na	469,72	0,30	0,14	2,60

Tabla 4-2. Resultados BET ZX.

- **Ataque ácido:** En base a los datos de la Tabla 4-2, se puede decir que el ataque ácido ha reducido la superficie específica del material y la cantidad total de N_{2(g)} adsorbida. Esto puede ser debido a que el HCl al ser un ácido fuerte haya logrado degradar la estructura cristalina [93] y haya afectado principalmente a los microporos del material, cuyo volumen se ve reducido después del ataque ácido (este hecho se aprecia tanto en la Tabla 4-2, como en la cinética de adsorción a presiones relativas bajas). En cuanto al volumen total de poros, éste se ve reducido, sin embargo, el volumen de mesoporos crece notablemente, en la zona entre 2-15 nm, respecto a la zeolita referencia, apreciándose una mayor histéresis en la zona de mayores presiones relativas (Figura 4-8). El tamaño de poros es mayor (Tabla 4-2), debido al incremento de la mesoporosidad. En definitiva, el comportamiento de esta ruta de síntesis es contrario a lo que ocurriría con la zeolita natural.

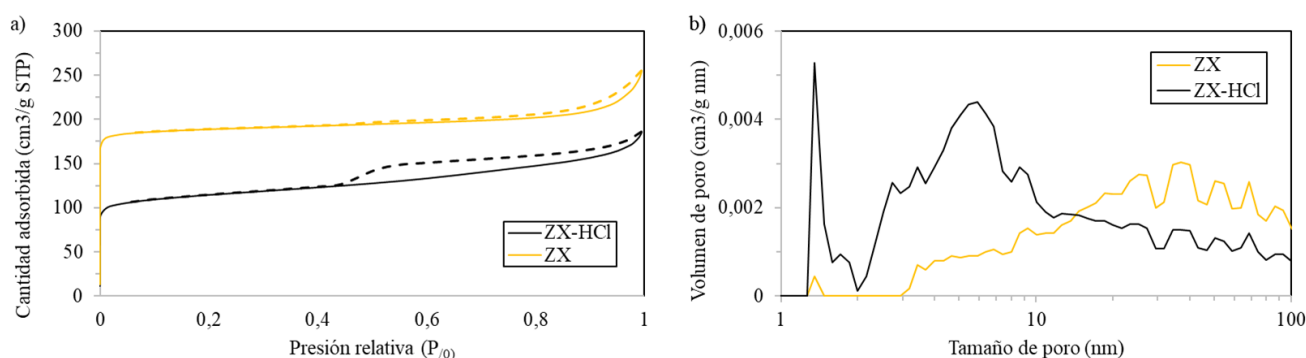


Figura 4-8. Ataque ácido ZX. Gráfico a) Adsorción-desorción. Gráfico b) Porosidad

- **Intercambio iónico:** Las cinéticas de adsorción-desorción indican que los cambios ocasionados en la estructura han sido menores cuando se aditivan con calcio y sodio. En estos casos, tanto las cinéticas como las porosimetrías muestran que: 1) en el calcio se produce un ligero incremento de mesoporos, entre 2,7 y 16 nm), que ocasionan una mayor adsorción a presiones relativas altas, y una desaparición de los microporos, lo que conlleva una reducción en la superficie específica; 2) en el sodio, principal catión de la zeolita de referencia, la entrada apenas ocasiona cambios en la estructura porosa del material, únicamente se aprecia un incremento en la microporosidad que lleva asociado un incremento en la superficie específica. En lo que respecta a los otros cationes, Mg^{2+} y K^+ , los cambios fueron similares: incremento de la mesoporosidad entre 2-10 nm, disminución de los mesoporos por encima de 10 nm y en el caso del K^+ desaparición de los microporos.

Los cambios ocasionados por el magnesio y el potasio parecen indicar que ambos cationes colapsan parte de los poros disponibles, lo que conlleva una reducción en la capacidad total de adsorción del N_2 [93]. Por su parte la entrada de sodio no ocasiona apenas cambios ya que presenta el mismo radio iónico que los cationes de sodio iniciales.

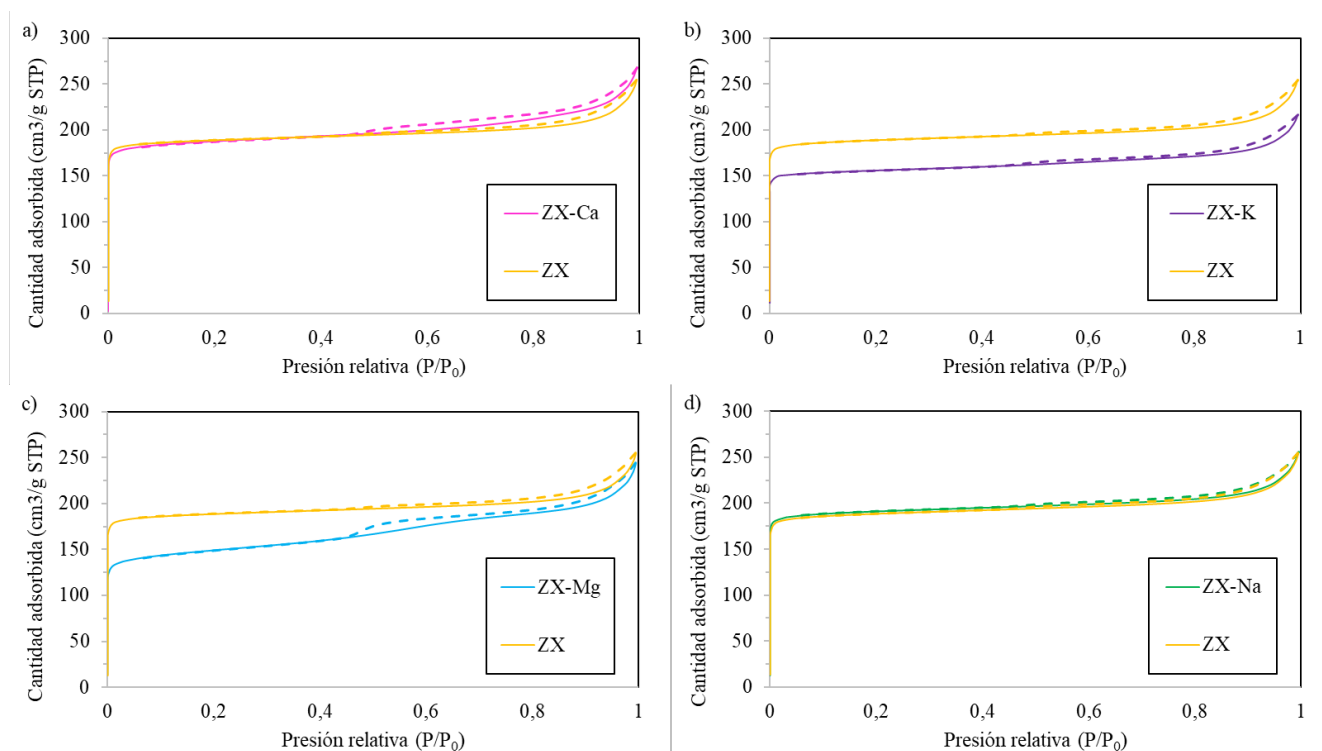


Figura 4-9. Intercambio iónico BET Adsorción-desorción. Gráfica a) ZX-Ca. Gráfica b) ZX-K. Gráfica c) ZX-Mg. Gráfica d) ZX-Na.

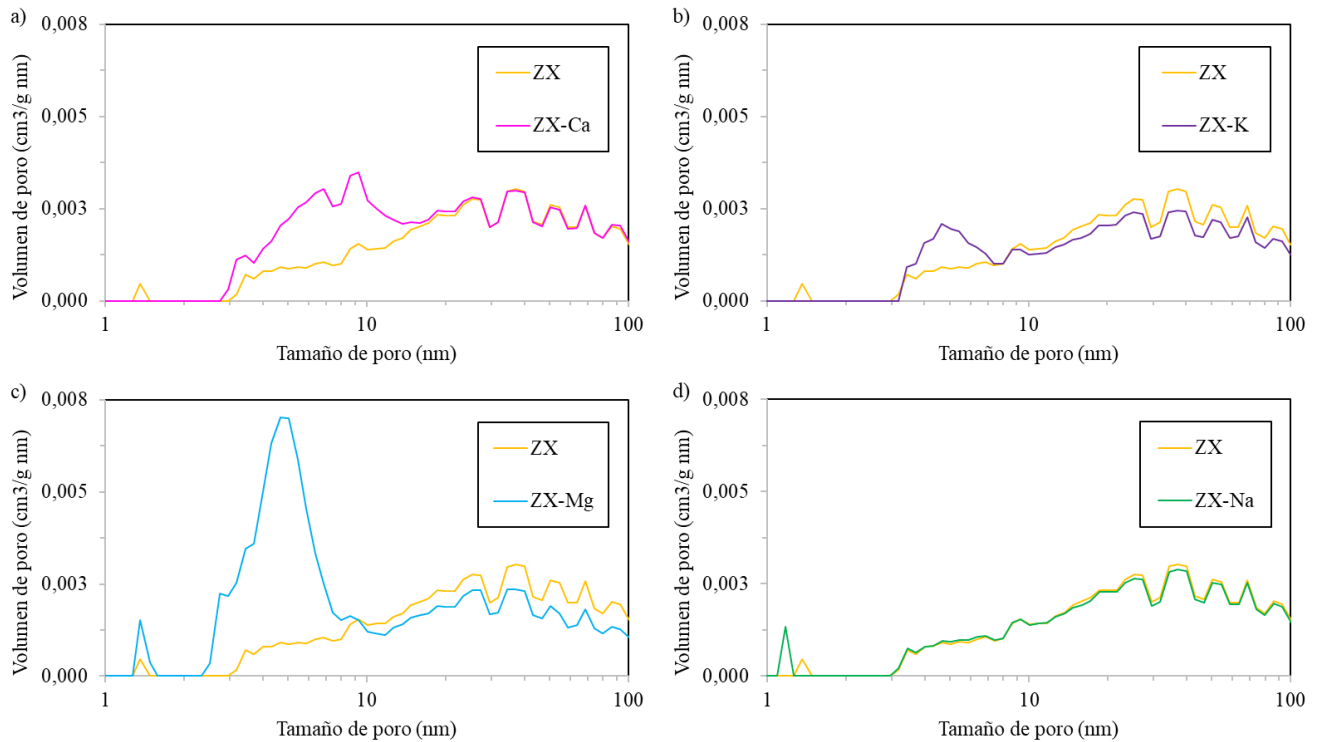


Figura 4-10. Intercambio iónico BET Porosidad. Gráfica a) ZX-Ca. Gráfica b) ZX-K. Gráfica c) ZX-Mg. Gráfica d) ZX-Na.

- **Combinado:** A diferencia de lo que ocurre con la zeolita natural, el método combinado no mejora la capacidad de adsorción de la zeolita 13X. Esto se debe a que el ataque ácido, parece afectar a la estructura de la zeolita, hasta tal punto que afecta: 1) a la reducción en el volumen de microporos, que se ve reducido en todos los casos, y por tanto reduce considerablemente la superficie específica y 2) a la reducción en el contenido total de mesoporos de mayor tamaño, a partir de 12 nm, con la consiguiente disminución del volumen poroso total

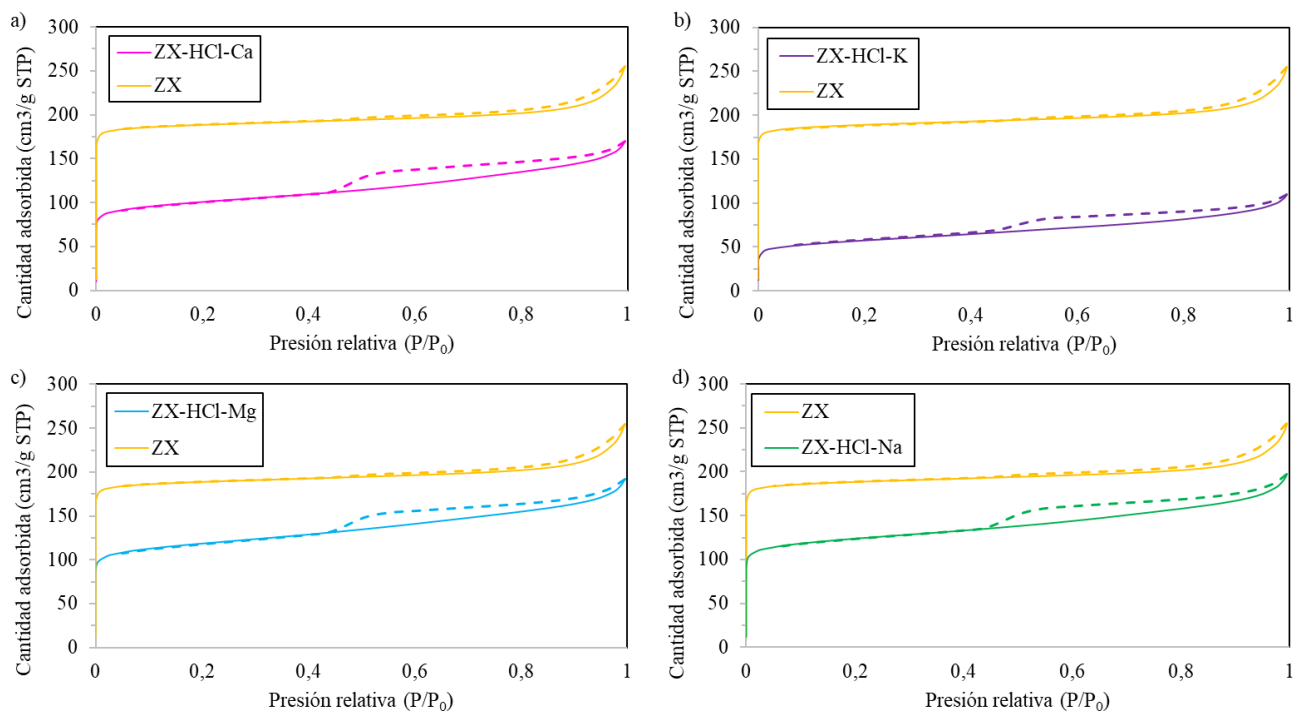


Figura 4-11. Combinado BET Adsorción-desorción. Gráfica a) ZX-HCl-Ca. Gráfica b) ZX-HCl-K. Gráfica c) ZX-HCl-Mg. Gráfica d) ZX-HCl-Na

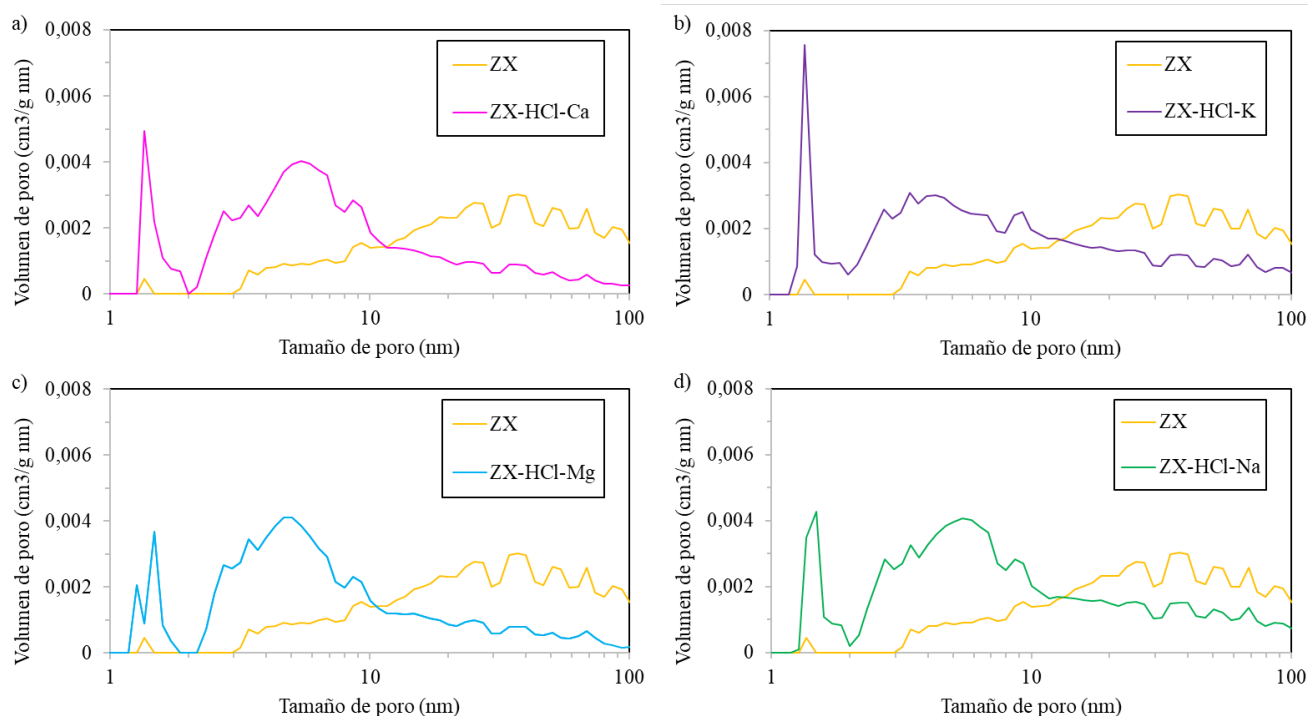


Figura 4-12. Combinado BET Porosidad. Gráfica a) ZX-HCl-Ca. Gráfica b) ZX-HCl-K. Gráfica c) ZX-HCl-Mg. Gráfica d) ZX-HCl-Na

Todos estos cambios, justifican que el contenido total adsorbido de N_2 al final de todo el proceso sea menor que el alcanzado por la zeolita 13X. De todos los compuestos el que menos adsorbe es el potasio, lo cual puede estar relacionado con, el radio iónico de este compuesto y el colapso de parte del volumen microporoso (que baja a $0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$, Tabla 4-2) al cual no podrá acceder el gas durante el proceso de adsorción

4.1.2 Análisis ICP-OES

En la Tabla 4-3 se muestran los resultados obtenidos del análisis ICP, indicando el contenido porcentual de cationes tras cada proceso de síntesis de la zeolita natural, comparados con el valor referencia (ZN).

- **Ataque ácido:** Se puede observar que tras el ataque ácido se produce una decatonización y una dealuminación, confirmando las hipótesis ya avanzadas en el análisis BET. Los cationes que más se reducen son en primer lugar, el calcio debido a su baja estabilidad en el medio ácido y el sodio ya que con el aumento de concentración ácida es más intercambiable con H^+ [76]. El magnesio disminuye brevemente, ya que su enlace con la zeolita es más fuerte (Tabla 3-3). Sin embargo, el potasio se mantiene prácticamente estable, aumentando muy sutilmente debido a que no se desplaza tan fácilmente por ácido [76]. Por otro lado, se produce también una dealuminación, debido a que los iones H^+ sustituyen al aluminio. Esto provoca paralelamente un incremento en el cociente Si/Al el cual aumenta notablemente [76].
- **Intercambio iónico:** Partiendo de la composición de la zeolita natural, donde se aprecian contenidos considerables de calcio, potasio y sodio, se aprecia que los tratamientos de inmersión con su disolución correspondiente han permitido incrementar el contenido del catión que se pretendía según el caso. Además, se aprecia que: 1) La aplicación de calcio permitió incrementar el contenido de este catión a costa principalmente de un desplazamiento del sodio; 2) Cuando la zeolita es sometida a un proceso de inmersión con potasio, la entrada de este catión se produce a costa de desplazar al calcio; 3) La entrada de magnesio se produce en menor proporción que en el resto de casos, es decir, la inmersión en este catión no ha provocado los mismos

enriquecimientos que se aprecian en los otros casos de manera cuantitativa. Además, no se aprecia una sustitución clara entre cationes, es decir, no se puede afirmar qué posiciones está desplazando su entrada; 4) El enriquecimiento en sodio, se debe a una sustitución de los cationes de calcio presentes en la zeolita de partida.

En definitiva, se aprecia que el intercambio se debe a desplazamientos de los cationes calcio y sodio, ya que tanto el potasio como el magnesio se mantiene estables debido a su alta afinidad con la red cristalina de la zeolita [76].

El aumento de silicio que se aprecia (Tabla 4-3) no implica una ganancia de átomos de silicio de la zeolita, sino que la cantidad de silicio con respecto al resto de cationes de la zeolita es mayor que inicialmente. Esto significa que tras un lavado iónico cambia la concentración de cationes, reduciéndose y aumentando la cantidad relativa de silicio [94]. Puede ocurrir como en el caso del lavado mediante sodio que disminuya el contenido en silicio. Esto sucede porque se añade más sodio y al añadir más, el contenido relativo de silicio se ve disminuido.

En cuanto al aluminio, se mantiene estable en el caso del lavado con calcio y magnesio debido a que un intercambio iónico no elimina directamente el aluminio. En el caso del potasio en el que se aprecia un aumento considerable de aluminio se debe a que hay un exceso de cationes en la red, observándose el contenido de potasio con un valor diferencial de 7,95 % [94]. Esto implica que se puedan formar unas fases de aluminato y por tanto aumente el contenido de este. También un catión con alta afinidad relativa con la estructura zeolítica puede llegar a impedir la lixiviación del aluminio y aumentar su concentración relativa [94]. El cociente Si/Al en este caso se puede apreciar que se mantiene estable, variando únicamente en aquellos casos excepcionales en los que la concentración de aluminio varía.

	CA	K	MG	NA	SI	AL	SI/AL	E ⁻
REFERENCIA								
ZN	1,87	1,17	0,32	0,98	23	6,26	1,87	0,58
ATAQUE ÁCIDO								
ZN-HCL	1,31	1,31	0,28	0,80	26,80	5,49	4,88	0,63
INTERCAMBIO IÓNICO								
ZN-CA	2,92	1,27	0,33	0,63	26	6,74	3,86	0,65
ZN-K	0,62	7,95	0,41	0,85	40,3	9,73	4,14	1,00
ZN-MG	1,91	1,28	0,50	0,89	25,9	6,22	4,16	0,64
ZN-NA	0,57	1,20	0,30	2,66	17,00	5,01	3,39	0,45
COMBINADO								
ZN-HCL-CA	1,80	1,38	0,27	0,64	27,50	5,40	5,10	0,65
ZN-HCL-K	0,34	3,95	0,22	0,53	22,1	4,75	4,66	0,54
ZN-HCL-MG	1,16	1,40	0,47	0,70	27,6	5,34	5,17	0,65
ZN-HCL-NA	0,48	1,32	0,24	2,04	21,8	5,36	4,05	0,54

Tabla 4-3. Resultados ICP ZN donde se muestra el contenido catiónico (%), relación Si/Al y electronegatividad (E⁻)

- **Combinado:** Por último, se presentan en la tabla (Tabla 4-3) los resultados obtenidos para el método combinado, de un primer ataque ácido y posterior lavado para producir el intercambio de cationes. Todos los cationes responden a una disminución por el ataque ácido, en mayor magnitud el calcio y sodio, y menos drásticamente el magnesio. El potasio, sin embargo, se resiste debido a la mayor estabilidad mencionada anteriormente. El silicio disminuye

ligeramente en los procesos con potasio y sodio. Se puede observar que se produce una importante dealuminación provocada por el ataque ácido inicial. Finalmente, el cociente de Si/Al aumenta tras los dos procesos combinados.

De la misma manera que con la zeolita natural, se muestra en la Tabla 4-4 los resultados del análisis ICP en la que se muestra el contenido porcentual de cada catión, así como las cantidades relativas de silicio aluminio y su relación.

	CA	K	MG	NA	SI	AL	SI/AL	E ⁻
REFERENCIA								
ZX	0,22	0,06	0,49	8,35	13,0	9,24	1,40	0,48
ATAQUE ÁCIDO								
ZX-HCL	0,32	0,10	0,55	4,79	10,6	15,13	0,70	0,50
INTERCAMBIO IÓNICO								
ZX-CA	7,97	0,05	0,40	0,23	14,5	12,06	1,20	0,56
ZX-K	0,34	13,54	0,68	1,08	15,3	13,55	1,13	0,64
ZX-MG	0,33	0,09	4,08	3,17	10,2	13,18	0,77	0,50
ZX-NA	0,27	0,03	0,57	9,57	15,4	11,37	1,36	0,58
COMBINADO								
ZX-HCL-CA	4,92	0,05	0,34	0,16	15,3	13,84	1,10	0,57
ZX-HCL-K	0,25	5,74	0,40	0,18	15,4	13,63	1,13	0,57
ZX-HCL-MG	0,23	0,01	2,32	1,56	14,5	12,29	1,18	0,52
ZX-HCL-NA	0,21	0,03	0,39	5,60	16,0	12,86	1,24	0,57

Tabla 4-4. Resultados ICP ZX donde se muestra el contenido catiónico (%), relación Si/Al y electronegatividad (E⁻).

- Ataque ácido: Se puede observar que el ataque ácido ocasiona en este tipo de zeolita una decatonización, al reducir el contenido del sodio, catión principal en esta zeolita. Esta reducción se debe a los protones H⁺, que desplazan al sodio, asociados a zonas de cargas negativas, y producen su lixiviación en el medio ácido [93]. El contenido de los otros cationes varía ligeramente, aunque su concentración de partida ya era baja por lo que no se puede concluir si su afección es debido al ácido o al equipo de medida. En cuando al aluminio su valor aumenta, a lo contrario de lo que debería ocasionar el ataque ácido. Los protones H⁺ del ácido rompen los enlaces de aluminio oxígeno y silicio, formando aluminio extraestructural (EFAL⁷). Este aluminio no siempre se elimina, sino que puede quedar retenido en los canales de la estructura, de forma que no formen parte de la red cristalina, pero si se encuentran dentro del mineral [95]. El análisis ICP no distingue entre intraestructural y extraestructural por tanto en los resultados se puede mostrar un aumento de aluminio. Este aumento de aluminio contrasta con la reducción del de silicio y por tanto se ve afectado también el cociente de ambos reduciéndose notablemente.
- Intercambio iónico: Se produce una sustitución de sodio por los diferentes cationes tras el intercambio con las disoluciones respectivas, lo que demuestra la eficacia del proceso de síntesis. Debido al alto contenido inicial de sodio, el enriquecimiento en cualquiera de los otros cationes (calcio, magnesio y potasio) se debe a un desplazamiento del sodio presente en la red cristalina

⁷ EFAL: Extra-Framework Aluminium

de la zeolita de partida. Se aprecia además que este enriquecimiento por difusión iónica ocasiona una mayor entrada de estos cationes que la que se alcanza cuando se suministra ion sodio, hecho lógico si se tiene en cuenta la naturaleza de un proceso de difusión en el que el intercambio termina hasta que se igual las fuerzas iónicas en ambos medios.

El intercambio iónico no afecta directamente a la red de tetraedros. Un contenido alto en aluminio, como el que presenta esta zeolita, y por tanto un cociente Si/Al bajo, implica mayores sitios cargados negativamente y por tanto favorece el reemplazo de cationes. También supone el mejor intercambio de cationes divalentes [93], lo que justifica las diferencias encontradas en lo referente a enriquecimiento de calcio y magnesio entre las zeolitas ZN-Ca vs ZX-Ca y ZN-Mg vs ZX-Mg.

- Combinado: En este caso el tratamiento no ha mejorado las propiedades de la zeolita 13X de partida. El ataque ácido ha ocasionado una acidez previa en la muestra que dificulta que se produzca un enriquecimiento catiónico en la muestra posterior. Tal y como apuntan estudios previos la basicidad favorece la entrada de cationes [93].

El contenido de cationes se ve afectado por la combinación de ambos efectos tanto ácido como intercambio iónico y como prueba de ello están los siguientes resultados (Tabla 4-4). El calcio sufre muy poca variación manteniéndose estable. El potasio disminuye mínimamente y el magnesio se reduce. Se puede decir que el ácido ha tenido un efecto más fuerte en la zeolita reduciendo en términos generales el contenido catiónico. El silicio y el aluminio ambos aumentan, manteniéndose prácticamente estable el cociente entre ambos.

4.1.3 *Análisis LOI*

La determinación de la pérdida de peso por ignición (LOI) se emplea en este trabajo como parte del proceso de caracterización de zeolitas naturales y sintéticas (13X) modificadas químicamente mediante intercambio iónico, tratamiento ácido y la combinación de ambos. Esta técnica consiste en el calentamiento controlado del material a altas temperaturas para cuantificar la pérdida de masa asociada a la eliminación de compuestos volátiles, materia orgánica y agua adsorbida.

La medición de la LOI permite obtener información sobre la presencia de compuestos volátiles, residuos orgánicos y contenido de agua adsorbida o estructural. Estas variables pueden influir directamente en el comportamiento del material frente a gases como el hidrógeno, al afectar la accesibilidad y disponibilidad de los sitios de adsorción. En el caso de materiales arcillosos como las zeolitas naturales, es habitual la presencia de impurezas orgánicas. Además, en materiales tratados por intercambio iónico o dealuminación ácida, es habitual que queden restos de precursores metálicos, aniones acompañantes o especies orgánicas asociadas al proceso de modificación. La pérdida por ignición (LOI) se ha empleado en diversos estudios [96] como método de caracterización para materiales zeolíticos, especialmente de origen natural. Otros estudios [97] han aplicado esta metodología en el análisis de zeolitas naturales procedentes de distintos depósitos geológicos, relacionando la pérdida de masa con la presencia de fases amorfas o impurezas orgánicas propias de estos materiales.

Los resultados de pérdida de peso por ignición (Tabla 4-5) muestran que la zeolita natural presenta mayor variabilidad y contenido de compuestos volátiles respecto a la zeolita 13X, especialmente tras el tratamiento con Ca^{+2} , lo que sugiere una alta retención de humedad o la presencia de residuos no eliminados tras el tratamiento. Los tratamientos combinados con otros cationes (K^+ , Mg^{2+} , Na^+) sobre la ZN también redujeron la LOI respecto a la muestra de referencia, lo que apunta a una mayor estabilidad térmica o a una eliminación más efectiva de impurezas.

En la ZX, los valores de LOI se mantuvieron más estables, con variaciones menores entre tratamientos. Esto indica que la zeolita 13X, al ser un material sintético más uniforme, muestra una menor sensibilidad a los tratamientos en términos de pérdida de masa. La estabilidad de estos valores sugiere que los tratamientos no introdujeron una cantidad significativa de volátiles o residuos que afecten

la estructura del material. La combinación de ataque ácido e intercambio iónico reduce notablemente la pérdida de masa en la ZN, lo que indica una mejora en la estabilidad del material.

REFERENCIA	ZN	ZX
	9,11	18,67
ATAQUE ÁCIDO		
HCL	8,46	18,57
INTERCAMBIO IÓNICO		
CA	5,44	19,01
K	6,41	16,97
MG	9,17	18,61
NA	9,00	18,57
COMBINADO		
HCL-CA	5,16	18,57
HCL-K	2,55	19,27
HCL-MG	7,66	14,73
HCL-NA	6,86	16,93

Tabla 4-5. Resultados LOI (%)

4.2 Resultados de almacenamiento TGA

En el siguiente apartado se muestran los resultados de los análisis de ganancia de masa mediante el almacenamiento de hidrógeno. Las gráficas van en parejas, en la cual la primera representa los dos ciclos completos de variación de peso y la segunda la ganancia de peso alcanzada tras finalizar el segundo ciclo, es decir, almacenamiento de hidrógeno, ambas en porcentaje en peso. Los resultados de este subapartado irán ligados a la caracterización anterior justificando en qué casos la zeolita es capaz de retener más hidrógeno.

4.2.1 Condiciones iniciales

En las condiciones iniciales, antes de modificar las muestras, la zeolita natural y la zeolita 13X tienen cada una capacidad de almacenamiento de hidrógeno, que viene representada en la siguiente gráfica (Figura 4-13). Se puede observar en la gráfica inferior que la zeolita sintética, 13X tiene una mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno, con un valor de 2,33 % p/p, a diferencia de la zeolita natural cuyo valor asciende a 1,27 % p/p (Tabla 4-6). Esto concuerda con la mayor cantidad de adsorción de N₂ detectada por BET (Figura 4-2), con la mayor superficie específica (Tabla 4-1 y Tabla 4-2) y con la menor ratio Si/Al de la ZX (Tabla 4-4) ya que tal y como apuntan estudios previos [98] a menor relación Si/Al, la zeolita presenta más sitios cargados, lo que favorece interacciones electrostáticas más fuertes con el gas a adsorber.

En cuanto a la cinética, la zeolita 13X alcanza un valor igual al máximo de la natural en apenas la mitad de tiempo, por tanto, ya desde un principio la zeolita sintética tiene mejores características para la adsorción y por tanto almacenamiento de hidrógeno. Además, se aprecia tal y como apuntan estudios previos [93], que la zeolita con mayor contenido de aluminio y menor electronegatividad (ZN=0,58 y ZX=0,48) son las que presentan un mayor contenido de cationes intercambiables, lo que las permite interactuar más con las corrientes de gases, lo que justifica nuevamente la mayor adsorción del ZX.

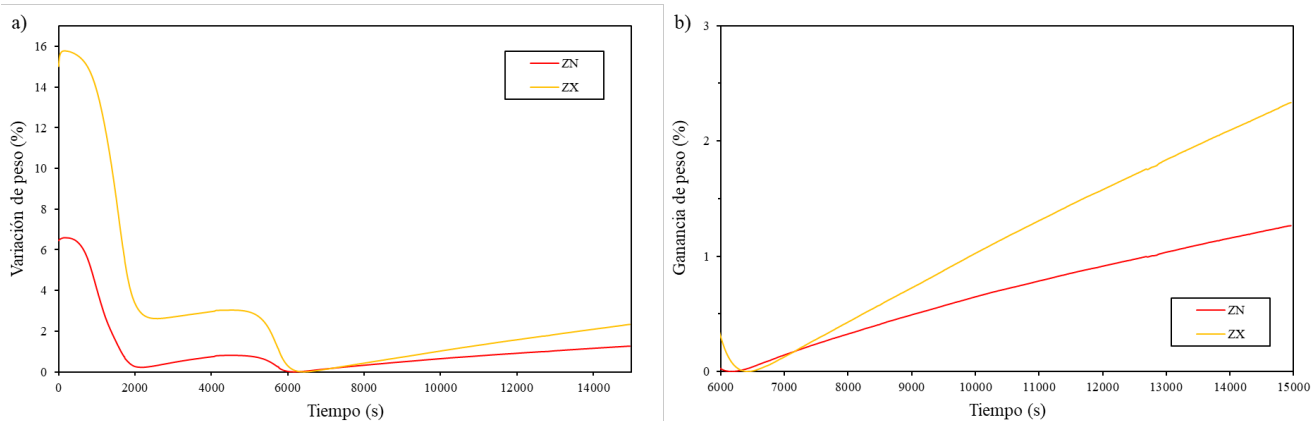


Figura 4-13. Composición inicial. Gráfica a) Ciclo completo. Gráfica b) Ganancia de peso.

4.2.2 Ataque ácido

La Figura 4-14 muestra la ganancia de peso debido al almacenamiento de hidrógeno para la zeolita natural (ZN). El ataque ácido aumenta ligeramente la capacidad de almacenamiento de la zeolita natural (ZN), este incremento es del 9,5% aproximadamente (pasando de 1,27 % p/p a 1,39 % p/p). Este incremento estará asociado principalmente a cambios físicos ocasionados en la estructura porosa del material y no a cambios químicos. Como se mencionó anteriormente, el ataque ácido permitió incrementar el volumen de microporos del material y su superficie específica, lo cual va en la línea tal y como apuntan otros estudios de una mayor capacidad de adsorción [98]. Sin embargo la variación en la composición química iría en detrimento de la capacidad de adsorción por ocasionar un incremento en la relación Si/Al.

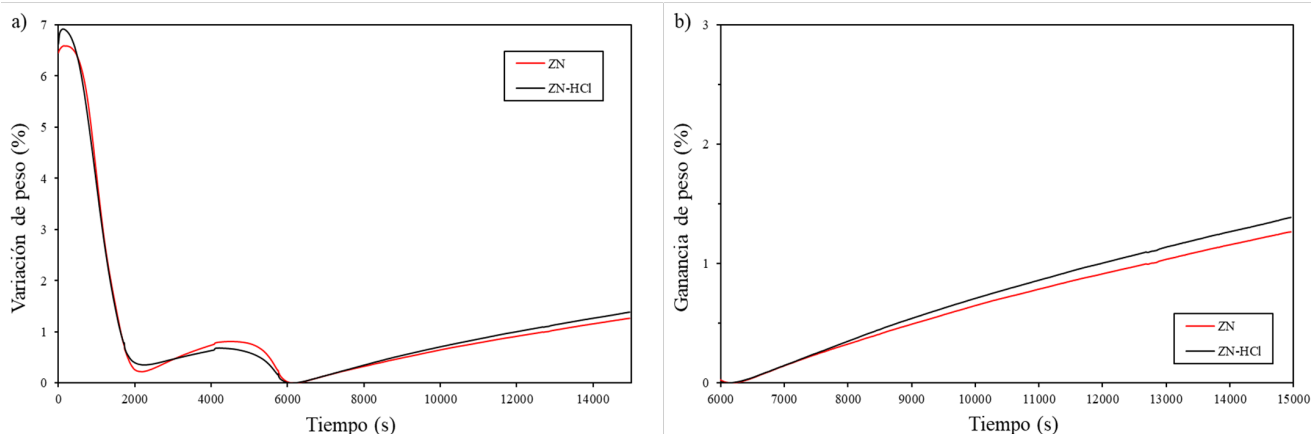


Figura 4-14. Capacidad de almacenamiento de H₂ mediante TGA (ZN). Gráfica a) Ciclo completo. Gráfica b) Ganancia en masa de H₂.

La zeolita 13X, según se aprecia en la Figura 4-15, tiene una mayor ganancia de peso que la natural, pasando de 2,33 % p/p a 2,69 % p/p, lo que supone una eficiencia del 15,45 %. A diferencia de lo que ocurre con la ZN, este incremento en la capacidad de adsorción se asocia a cambios en la composición química. A pesar de que el tratamiento ácido reduce la superficie específica del material al ocasionar una reducción en los microporos (Tabla 4-2), se aprecia una dealuminación que ocasiona una bajada en la relación Si/Al (Tabla 4-4) que justifica este mayor incremento en la capacidad de adsorción del H_{2(g)}.

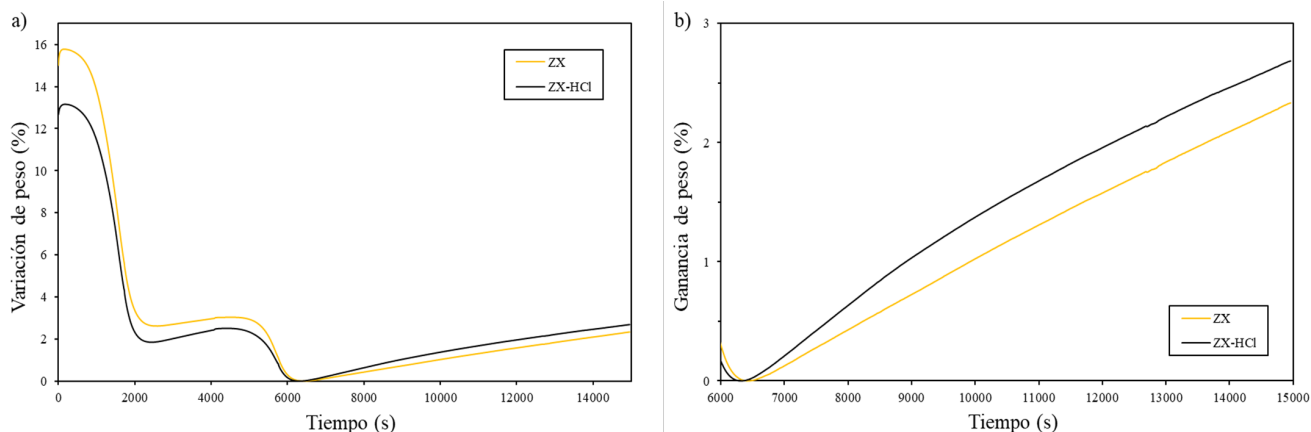


Figura 4-15. Capacidad de almacenamiento de H_2 mediante TGA (ZX). Gráfica a) Ciclo completo. Gráfica b) Ganancia en masa de H_2 .

4.2.3 Intercambio iónico

A diferencia de lo observado en la capacidad de adsorción del $N_{2(g)}$, donde ninguna zeolita mejoraba el comportamiento de la zeolita natural (Figura 4-4), en este caso sí que se aprecian mejoras en la capacidad de almacenamiento de $H_{2(g)}$, especialmente en los casos con Na y Mg (con eficiencias de 21,2 % y 29,9 % respectivamente).

En estos casos la mejora no se puede relacionar con cambios en la estructura, ya que tal y como se mencionaba anteriormente el volumen poroso apenas cambiaba. Si que parece que estas mejoras guardan relación con el radio iónico y con la electronegatividad de los cationes intercambiados, así como cambios en la relación Si/Al. La muestra ZN-Na presenta: 1) Una menor relación Si/Al, lo que ocasiona un aumento de cargas negativas en la red y favorece la adsorción por las mayores interacciones con el hidrógeno; 2) Es uno de los cationes de menor tamaño, tal y como se indica en [98] un menor tamaño del catión incrementa la capacidad de adsorción de la zeolita. Además, en el caso concreto del catión sodio, tiene tendencia a actuar como sitio activo para la adsorción de $H_{2(g)}$ [66]. El Magnesio también favorece el proceso de adsorción por su elevada electronegatividad y por su menor radio iónico, en este caso la menor eficiencia se debe a la ratio Si/Al, el cual es ligeramente superior al de la zeolita ZN.

El calcio se encuentra ligeramente por encima de la capacidad de adsorción de la zeolita natural y el potasio ligeramente inferior. Ambos cationes siguen la tendencia de si se disminuye la superficie específica y volumen de poros, perjudica a la adsorción de hidrógeno tal y como se refleja en la gráfica [76].

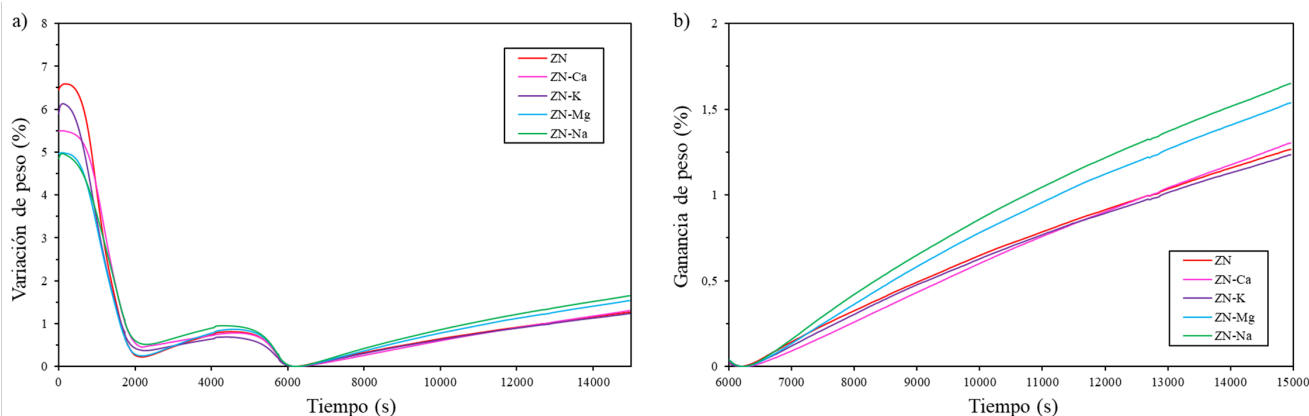


Figura 4-16. Capacidad de almacenamiento de H_2 mediante TGA ZN (Intercambio iónico). Gráfica a) Ciclo completo. Gráfica b) Ganancia en masa de H_2 .

En lo que respecta a la zeolita 13X, se aprecia que todos los procesos de intercambio han permitido incrementar la capacidad de almacenamiento, mostrando mejores resultados de eficiencia el sodio seguido del magnesio y del calcio, que alcanzan porcentajes similares.

En todos los casos los resultados obtenidos quedan justificados por la ratio Si/Al, que es menor que la de la zeolita ZX, así como por lo mencionado anteriormente en lo relativo a la electronegatividad. El mayor comportamiento del sodio en este caso se ve incrementado, porque a diferencia de lo que ocurría con la ZN, el sodio en la ZX incrementa la superficie específica (Tabla 4-2). Este incremento en la superficie específica es el que justifica por qué en este caso los valores de calcio son similares a los de magnesio, ya que la mayor superficie específica obtenida con el calcio compensa el efecto del menor tamaño del magnesio y su mayor electronegatividad.

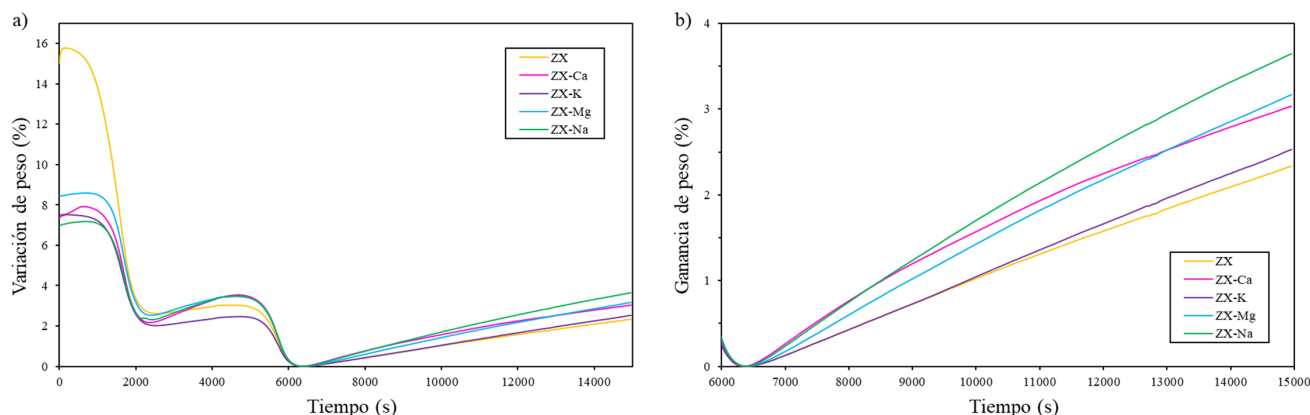


Figura 4-17. Capacidad de almacenamiento de H₂ mediante TGA ZX (Intercambio iónico). Gráfica a) Ciclo completo. Gráfica b) Ganancia en masa de H₂.

4.2.4 Combinado

En el siguiente gráfico (Figura 4-18) se observa que el sodio y el calcio son los que tienen una mayor capacidad de adsorción de hidrógeno, así como una mayor eficiencia de almacenamiento con valores de 34,0 % y 25,9 %. El catión potasio también mejora la adsorción de hidrógeno, sin embargo, el magnesio la empeora con respecto a la zeolita original. Las mejoras en el sodio y el calcio se deben generalmente al cambio en la distribución de poros, así como el tamaño y volumen de estos, principalmente microporos [76] (Tabla 4-1). También influye la ratio Si/Al el cual se incrementa y por tanto puede generar una estructura más hidrofóbica reteniendo más hidrógeno en un entorno seco. Los cationes potasio y magnesio, por lo contrario, en su intercambio y modificación de la estructura de la zeolita no consiguen que se cree un espacio óptimo para el almacenamiento de H₂.

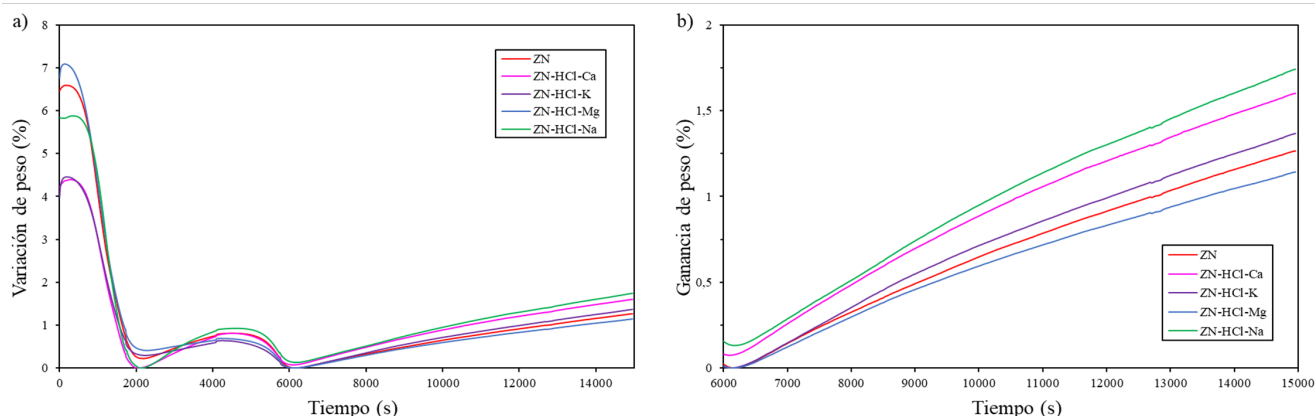


Figura 4-18. Capacidad de almacenamiento de H₂ mediante TGA ZN (Combinado). Gráfica a) Ciclo completo. Gráfica b) Ganancia en masa de H₂.

El catión sodio sigue siendo el predominante en cuanto a capacidad de almacenamiento de hidrógeno. El potasio es el siguiente que más gas almacena. El magnesio, no mejora ni empeora, sino que tras el ataque ácido y disolverse con diferentes iones se queda exactamente igual que la zeolita de origen. Esto quiere decir que los efectos del ácido clorhídrico y de las disoluciones de cloruro tienen un efecto contradictorio sobre el magnesio. En última instancia está el calcio que tiene una eficiencia negativa y que, por tanto, la modificación combinada a su estructura perjudica el almacenamiento de hidrógeno no pudiendo optimizar la muestra inicial.

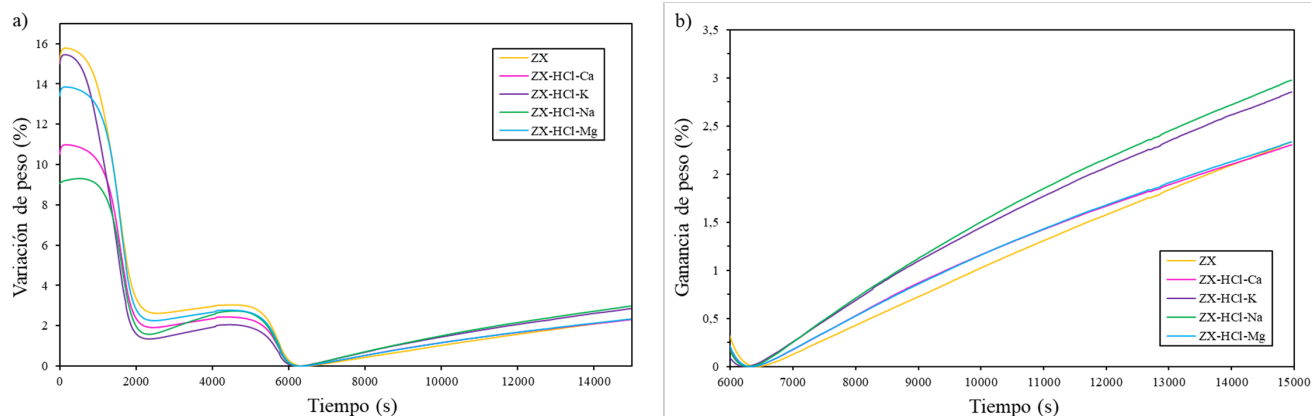


Figura 4-19. Capacidad de almacenamiento de H₂ mediante TGA ZX (Combinado). Gráfica a) Ciclo completo. Gráfica b) Ganancia en masa de H₂.

Estos datos se corroboran en la Tabla 4-2, en la que se aprecia un notable aumento de la superficie específica BET, y volumen de poros. Esto puede incrementar la capacidad de adsorción de hidrógeno [76]. El diámetro medio de poros sigue el camino contrario y disminuye también en gran medida, lo cual es a su vez beneficioso para el almacenamiento de hidrógeno debido a que el gas interactúa mejor con los microporos [76].

	ZN		ZX	
	Valor Max. (%)	Eficiencia (%)	Valor Max. (%)	Eficiencia (%)
REFERENCIA	1,27	-	2,33	-
ATAQUE ÁCIDO	1,39	9,44	2,69	15,45
INTERCAMBIO IÓNICO				
Ca	1,30	2,36	3,03	30,04
K	1,23	-3,15	2,53	8,58
Mg	1,54	21,20	3,17	36,05
Na	1,65	29,90	3,65	56,65
COMBINADO				
HCl-Ca	1,60	25,90	2,30	-1,29
HCl-K	1,37	7,87	2,85	22,32
HCl-Mg	1,14	-10,20	2,33	0
HCl-Na	1,74	34,00	2,98	27,90

Tabla 4-6. Eficiencia de almacenamiento de H₂ de ZN y ZX mediante TGA.

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

En el siguiente apartado se van a exponer las principales conclusiones del proyecto y contrarrestar con los objetivos iniciales definiendo si se han cumplido. Estas estarán referenciadas al apartado anterior en el que se han mostrado todos los resultados tras los diferentes análisis de caracterización y almacenamiento, con sus debidos razonamientos y justificaciones. También se tratarán brevemente unas líneas futuras de cómo estas conclusiones pueden llegar a tener su aplicación profesional en el creciente ámbito de la transición energética y la economía de hidrógeno.

5.1 Conclusiones

Como conclusiones generales se podrían indicar las siguientes:

- 1) La zeolita 13X adsorbe siempre contenidos más altos de hidrógeno que la zeolita natural, lo que demuestra que su estructura está mucho más orientada a estos procesos de almacenamiento de gas.
- 2) La eficacia de cada proceso de síntesis es distinta en función de la naturaleza de la zeolita, es decir, un mismo tratamiento puede ocasionar cambios físicos o químicos en función de la naturaleza de la zeolita empleada.
- 3) Los procesos de síntesis son eficaces a la hora de mejorar las capacidades de adsorción de las zeolitas, aunque requieren de una prueba previa para ver cual se adapta mejor.

En la zeolita natural se aprecia que:

- 4) La mejora detectada en el almacenamiento se debe principalmente a cambios en su estructura de poros que afecta a la superficie específica.
- 5) El tratamiento combinado con sodio y es el que mejor resultado obtiene. Esto se debe a que el ácido permite incrementar la microporosidad inexistente en el material de partida. Implica a su vez un incremento en la superficie específica y el posterior enriquecimiento en sodio permite mantener tanto la relación Si/Al como la electronegatividad en valores bajos.

En la zeolita 13X se aprecia lo siguiente:

- 6) La mejora se debe principalmente a procesos de sustitución catiónica. En este tipo de zeolita la aplicación de ácido tiende a degradar la estructura cristalina.
- 7) La síntesis que más optimiza el almacenamiento de hidrógeno de todas las muestras sintetizadas es a la que se le aplica el enriquecimiento con el catión Na^+ .

5.2 Líneas futuras

En el ámbito académico, se proponen varias líneas de trabajo para dar continuidad a este estudio. Por un lado, investigar el efecto de cationes de intercambio distintos a los estudiados (Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ba^{2+}) permitiría evaluar cómo influye la naturaleza del catión en la capacidad de adsorción de H_2 . Por otro lado, optimizar las condiciones de los tratamientos químicos, por ejemplo, ajustando la concentración y el tiempo del ataque ácido en la 13X o probando secuencias de modificación alternativas, que podrían incrementar la microporosidad sin degradar la estructura, mejorando aún más el almacenamiento de hidrógeno. Al igual que modificar los cationes intercambiables, también se plantea sustituir el HCl empleado por otros ácidos (HNO_3 , H_2SO_4).

También una caracterización fisicoquímica más exhaustiva (adsorción de N_2 para superficie específica, DRX para estructura cristalina, espectroscopía para composición química) aportaría información importante para justificar las modificaciones estructurales con la mejora observada en la adsorción de hidrógeno.

Finalmente, ensayar el rendimiento de estos materiales bajo condiciones más cercanas a la aplicación real (diferentes presiones, temperaturas y ciclos de carga/descarga de H_2) permitiría determinar su capacidad utilizable y su estabilidad a largo plazo.

A nivel industrial, los materiales optimizados en trabajos futuros podrían incorporarse en sistemas de almacenamiento de hidrógeno. Por ejemplo, su uso en tanques adsorbentes para vehículos de celda de combustible o en instalaciones estacionarias de hidrógeno procedente de energías renovables permitiría aumentar la densidad de almacenamiento y contribuir a la integración del hidrógeno como vector energético en la transición energética.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] ¿Qué es el calentamiento global?, National Geographic. Accedido: 6 de febrero de 2025. Disponible en: <https://www.nationalgeographic.es/medio-ambiente/que-es-el-calentamiento-global>
- [2] Secretary-General's statement at the closing of the UN Climate Change Conference COP28, United Nations Secretary-General. Accedido: 6 de febrero de 2025. Disponible en: <https://www.un.org/sg/en/content/sg/statement/2023-12-13/secretary-generals-statement-the-closing-of-the-un-climate-change-conference-cop28>
- [3] M. Caballero y S. Lozano, Efecto invernadero, calentamiento global y cambio climático: una perspectiva desde las ciencias de la tierra», Revista. Digit. Univ., 2007.
- [4] Cambio climático global. Accedido: 6 de febrero de 2025. Disponible en: https://www.produccion-animal.com.ar/clima_y_ambientacion/06-cambio_climatico_global.pdf
- [5] Trends in CO2 - NOAA Global Monitoring Laboratory. Accedido: 12 de marzo de 2025. Disponible en: <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/mlo.html>
- [6] E. Romero, «El problema energético mundial».
- [7] United Nations. Accedido: 6 de febrero de 2025. Disponible en: <https://www.un.org/development/desa/pd/>
- [8] Descarbonización de la economía, Red eléctrica de España.
- [9] ¿Qué entendemos por transición energética? Accedido: 12 de febrero de 2025. Disponible en: <https://www.enelgreenpower.com/es/learning-hub/transicion-energetica>
- [10] Resumen ejecutivo , World Energy Outlook 2023, Analysis, IEA. Accedido: 12 de febrero de 2025. Disponible en: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2023/executive-summary>
- [11] S. Wu, B. Bates, Z. W. Kundzewicz, y J. Palutikof, El Cambio Climático y el agua.
- [12] M. M. S. Ahmed, Prospects and challenges of energy storage materials: A comprehensive review, Chem. Eng. J. Adv., vol. 20, p. 100657, nov. 2024, doi: 10.1016/j.ceja.2024.100657.
- [13] Marco estratégico de Energía y Clima, Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Accedido: 6 de marzo de 2025. Disponible en: <https://www.miteco.gob.es/es/ministerio/marco-estrategico-energia-clima.html>
- [14] BOE-A-2021-8447 Ley 7/2021, de 20 de mayo, de cambio climático y transición energética. Accedido: 6 de marzo de 2025. Disponible en: <https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2021-8447>
- [15] Plan Nacional Integrado de Energía y Clima, 2024_240924 MITECO.

- [16] Plan Nacional de Adaptación al Cambio Climático 2021-2030. Madrid: Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, 2020.
- [17] Estrategia de Transición Justa, Marco Estratégico de Energía y Clima.
- [18] Estrategia de descarbonización a largo plazo, Marco Estratégico de energía y Clima.
- [19] Plan + Seguridad Energética, Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Accedido: 12 de marzo de 2025. Disponible en: <https://www.miteco.gob.es/es/ministerio/planes-estrategias/seguridad-energetica.html>
- [20] Plan de Recuperación, Transformación y Resiliencia, Gobierno de España.
- [21] Plan de Recuperación, Transición y Resiliencia PERTE, Energías renovables, 14122021».
- [22] Vectores energéticos: qué son, para qué sirven y tipos, REPSOL. Accedido: 12 de marzo de 2025. Disponible en: <https://www.repsol.es/particulares/asesoramiento-consumo/vector-energetico/>
- [23] Innovation landscape for smart electrification: Decarbonising end-use sectors, International Renewable Energy Agency, 978-92-9260-532-2.
- [24] J. R. Ares, F. Leardini, y C. Sánchez, El hidrógeno como vector energético: mucho hecho pero casi todo por hacer.
- [25] José Miguel Campos-Martín, Antonio Chica. Accedido: 12 de marzo de 2025. Disponible en: https://digital.csic.es/bitstream/10261/226100/1/BoletinGEC_058-art6.pdf
- [26] R. D. Perlack, L. L. Wright, A. F. Turhollow, y R. L. Graham, Biomass as Feedstock for a Bioenergy and Bioproducts Industry: The Technical Feasibility of a Billion-Ton Annual Supply.
- [27] Energía de la biomasa, Madrid: Instituto para la diversificación y ahorro de la energía, 2007, 978-84-96680-15-9.
- [28] A. Amell-Arrieta, J. Agudelo-Santamaría, y F. J. Cadavid, El gas natural: ¿nuevo vector energético?, Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia, n.º 25, Art. n.º 25, nov. 2002, doi: 10.17533/udea.redin.326341.
- [29] G. Simbolotti, Hydrogen Production and Storage.
- [30] I. L. Touriño, Hidrógeno como nuevo vector energético: presente y futuro.
- [31] Plataforma para empleados públicos: Artículos sobre el hidrógeno. Accedido: 12 de marzo de 2025. Disponible en: <https://formacion.idae.es/campus/mod/page/view.php?id=414>
- [32] Geopolítica de la transformación energética: El factor hidrógeno, Agencia Internacional de Energías Renovables, 978-92-9260-454-7.
- [33] G. L. Ciamician, The Photochemistry of the Future, Science, vol. 36, n.º 385, 1912.
- [34] Hydrogen, IEA. Accedido: 12 de marzo de 2025. Disponible en: <https://www.iea.org/energy-system/low-emission-fuels/hydrogen>
- [35] S. K. Dash, S. Chakraborty, y D. Elangovan, A Brief Review of Hydrogen Production Methods and Their Challenges, Energies, vol. 16, n.º 3, p. 1141, ene. 2023, doi: 10.3390/en16031141.
- [36] E. M. Llera Sastresa y I. Zabalza Bribian, Hidrógeno: producción, almacenamiento y usos energéticos, 1ª ed. Prensas Universitarias de Zaragoza, 2011. doi: 10.26754/uz.978-84-15274-94-0.
- [37] R. Mestres, Química Sostenible: Naturaleza, fines y ámbito, Universidad Nacional Autónoma de México, n.º24.
- [38] F. F. Vitales, El papel del hidrógeno en la transición energética, Fundación Renovables.
- [39] El hidrógeno y la energía, Rincón educativo. Accedido: 12 de marzo de 2025. Disponible en: <https://rinconeducativo.org/es/recursos-educativos/hidrogeno-energia/>
- [40] S. Shiva Kumar y V. Himabindu, Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review, Mater. Sci. Energy Technol., vol. 2, n.º 3, pp. 442-454, dic. 2019, doi: 10.1016/j.mset.2019.03.002.
- [41] Estudio de la producción de hidrógeno mediante fotocátalisis. Accedido: 12 de marzo de 2025. Disponible en: https://ddd.uab.cat/pub/tesis/2013/hdl_10803_125976/kvg1de1.pdf

- [42] C. E. Barrios, E. Albiter, y R. Zanella, La fotosíntesis artificial, una alternativa para la producción de combustibles, *Mundo Nano Rev. Interdiscip. En Nanociencias Nanotecnología*, vol. 8, n.º 15, pp. 6-21, ene. 2016, doi: 10.22201/ceiich.24485691e.2015.15.53813.
- [43] I. M. P. Pozuelo, Producción de Hidrógeno a alta temperatura.
- [44] Sitio web del Hidrógeno, Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Accedido: 12 de marzo de 2025. Disponible en: <https://www.miteco.gob.es/es/energia/hidrocarburos-nuevos-combustibles/hidrogeno.html>
- [45] O. Massarweh, M. Al-khuzaei, M. Al-Shafi, Y. Bicer, y A. S. Abushaikha, Blue hydrogen production from natural gas reservoirs: A review of application and feasibility, *J. CO2 Util.*, vol. 70, p. 102438, abr. 2023, doi: 10.1016/j.jcou.2023.102438.
- [46] O. US EPA, Understanding Global Warming Potentials. Accedido: 13 de marzo de 2025. Disponible en: <https://www.epa.gov/ghgemissions/understanding-global-warming-potentials>
- [47] T. Baxter, Blue hydrogen – what is it, and should it replace natural gas? *The Conversation*. Accedido: 8 de febrero de 2025. Disponible en: <http://theconversation.com/blue-hydrogen-what-is-it-and-should-it-replace-natural-gas-166053>
- [48] M. L. Sánchez y I. C. F. Ferretti, «El hidrógeno verde como nuevo vector energético: un análisis de su función como energía almacenable y transportable.
- [49] I. L. Touriño, Hidrógeno como nuevo vector energético: presente y futuro.
- [50] J. R. Ares, F. Leardini, y C. Sánchez, El hidrógeno como vector energético.
- [51] L. Pérez, Métodos de almacenamiento del hidrógeno - SynerHy. Accedido: 13 de marzo de 2025. Disponible en: <https://synerhy.com/2022/02/metodos-de-almacenamiento-del-hidrogeno/>
- [52] O. Santiago, Almacenamiento de hidrógeno comprimido: tipos de tanques, *Apilados*. Accedido: 14 de febrero de 2025. Disponible en: <https://apilados.com/blog/almacenamiento-hidrogeno-comprimido-tipos-tanques/>
- [53] Clara Fernández-Bolaños Badía, Almacenamiento del Hidrógeno.
- [54] D. B. Monsalve, Almacenamiento de hidrógeno mediante hidruros metálicos: Síntesis y Caracterización, 2017.
- [55] L. Contreras, Almacenamiento de energía en forma de hidrógeno en Hidruro de Magnesio.
- [56] Almacenamiento de Hidrógeno en Hidruros Sólidos. Accedido: 14 de febrero de 2025. Disponible en: <https://www.norvento.com/blog/almacenamiento-de-hidrogeno-en-hidruros-solidos/>
- [57] CONICET_Digital_Nro.80d7349c-1f0d-4bcd-a6a7-596d8351d917_R.pdf». Accedido: 14 de marzo de 2025. Disponible en: https://ri.conicet.gov.ar/bitstream/handle/11336/229549/CONICET_Digital_Nro.80d7349c-1f0d-4bcd-a6a7-596d8351d917_R.pdf?sequence=8&isAllowed=y
- [58] L. R. Vállega, G. C. Pardo, y G. O. Rincón, Síntesis, modificación y caracterización de un nuevo material microporoso tipo MOF para para la adsorción selectiva de hidrógeno.
- [59] J. Antonio Villajos, Adsorción de hidrógeno en materiales MOF: Estrategias para la inclusión de centros de adsorción preferente, Tesis doctoral, URJC.
- [60] Z. Chen, K. O. Kirlikovali, K. B. Idrees, M. C. Wasson, y O. K. Farha, Porous materials for hydrogen storage, *Chem*, vol. 8, n.º 3, pp. 693-716, mar. 2022, doi: 10.1016/j.chempr.2022.01.012.
- [61] O. Carpintero y J. Nieto, Dialnet-Transicion Energetica Y Escenarios Postcrecimiento-8287966.
- [62] Tectosilicatos_Costafreda.pdf. Accedido: 15 de marzo de 2025. Disponible en: https://oa.upm.es/32548/1/Tectosilicatos_Costafreda.pdf
- [63] A. Curi, W. J. V. Granda, H. M. Lima, y W. T. Sousa, Las Zeolitas y su Aplicación en la Descontaminación de Efluentes Mineros, *Inf. Tecnológica*, vol. 17, n.º 6, pp. 111-118, 2006, doi: 10.4067/S0718-07642006000600017.
- [64] J. Almirón, A. Valencia Huaman, S. Fuentes Mamani, y L. Mamani De La Cruz, A review of the interaction of natural and synthetic zeolites in the pyrolysis of plastics, en *Proceedings of the 20th LACCEI International Multi-Conference for Engineering, Education and Technology*:

- “Education, Research and Leadership in Post-pandemic Engineering: Resilient, Inclusive and Sustainable Actions”, Latin American and Caribbean Consortium of Engineering Institutions, 2022. doi: 10.18687/LACCEI2022.1.1.606.
- [65] A. Calleja. Cortés, Dialnet, La Importancia De Las Zeolitas, 3760692».
- [66] S. L. Serna, Adsorción de hidrógeno a alta presión en zeolitas naturales y sintéticas, 2015.
- [67] European Communities, Hydrogen storage: state-of-the-art and future perspective. Luxembourg: Publications Office, 2003.
- [68] B. Estela Vizcaino Ramón, Identificación y caracterización de la zeolita natural tipo clinoptilolita.
- [69] J. Dong, X. Wang, H. Xu, Q. Zhao, y J. Li, Hydrogen storage in several microporous zeolites, *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 32, n.º 18, pp. 4998-5004, dic. 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.08.009.
- [70] Zeolita natural 1-2.5 mm Saco 25 kg Medio. Accedido: 15 de marzo de 2025. Disponible en: <https://tienda.ipoolcenter.com/filtracion/material-filtrante/zeolitas/4268-ze.html>
- [71] F. S. M. Rodríguez, Zeolitas: generalidades, potenciales y sus aplicaciones en energía, n.º 03.
- [72] Caracterización física y química de la zeolita sintética 13X HP-evaluación de su intercambio catiónico por níquel y como soporte fotocatalítico. Accedido: 15 de marzo de 2025. Disponible en: <http://dgsa.uaeh.edu.mx:8080/jspui/bitstream/231104/4886/1/ATD277.pdf>
- [73] L. Y. Sánchez, Empleo de zeolitas en procesos de adsorción y separación de hidrocarburos de cadena corta, Universitat Politècnica de València, Valencia (Spain), 2018. doi: 10.4995/Thesis/10251/107362.
- [74] P. Morales-García, E. Cardoso-Legorreta, J. E. Samaniego-Benítez, F. Legorreta-García, y M. Perez-Labra, Caracterización fisicoquímica mediante DRX y MEB-EDS de la zeolita comercial 13X-HP, *Pädi Bol. Científico Cienc. Básicas E Ing. ICBI*, vol. 9, n.º Especial2, pp. 57-61, dic. 2021, doi: 10.29057/icbi.v9iEspecial2.8026.
- [75] Exportador de tamiz molecular 13X HP, Pingxiang Yamtop Chemical Co., Ltd. Accedido: 10 de marzo de 2025. Disponible en: <https://es.yamtop.com/products/13x-hp-molecular-sieve.html>
- [76] M. Akbelen y N. Özbay, Influence of acid activation on hydrogen adsorption properties of analcime-rich tuff from Turkey, *Turk. J. Chem.*, vol. 46, n.º 5, pp. 1565-1576, ene. 2022, doi: 10.55730/1300-0527.3461.
- [77] S. Akyalcin, L. Akyalcin, y E. Ertugrul, Modification of natural clinoptilolite zeolite to enhance its hydrogen adsorption capacity, *Res. Chem. Intermed.*, vol. 50, n.º 3, pp. 1455-1473, mar. 2024, doi: 10.1007/s11164-023-05212-2.
- [78] H. W. Langmi, Hydrogen adsorption in zeolites A, X, Y and RHO, *J. Alloys Compd.*, vol. 356-357, pp. 710-715, ago. 2003, doi: 10.1016/S0925-8388(03)00368-2.
- [79] A. Gęsikiewicz-Puchalska, Changes in Porous Parameters of the Ion Exchanged X Zeolite and Their Effect on CO₂ Adsorption, *Molecules*, vol. 26, n.º 24, p. 7520, dic. 2021, doi: 10.3390/molecules26247520.
- [80] M. E. Aparicio Ceja y G. G. Carbajal Arizaga, Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias, *Mundo Nano Rev. Interdiscip. En Nanociencias Nanotecnología*, vol. 3, n.º 2, abr. 2015, doi: 10.22201/ceiich.24485691e.2010.2.52223.
- [81] Análisis de Superficie BET de Nanopartículas. Accedido: 11 de marzo de 2025. Disponible en: [https://batch.libretexts.org/print/url=https://espanol.libretexts.org/Quimica/Qu%C3%ADmica_Anal%C3%ADtica/M%C3%A9todos_F%C3%ADsicos_en_Qu%C3%ADmica_y_Nano_Ciencia_\(Barron\)/02%3A_An%C3%A1lisis_f%C3%ADsico_y_t%C3%A9rmico/2.03%3A_An%C3%A1lisis_de_%C3%81rea_de_Superficie_BET_de_Nanopart%C3%ADculas.pdf](https://batch.libretexts.org/print/url=https://espanol.libretexts.org/Quimica/Qu%C3%ADmica_Anal%C3%ADtica/M%C3%A9todos_F%C3%ADsicos_en_Qu%C3%ADmica_y_Nano_Ciencia_(Barron)/02%3A_An%C3%A1lisis_f%C3%ADsico_y_t%C3%A9rmico/2.03%3A_An%C3%A1lisis_de_%C3%81rea_de_Superficie_BET_de_Nanopart%C3%ADculas.pdf)
- [82] Interpretación BET, Adsorción de gases por sólidos, n.º3.
- [83] J. Rouquerol, P. Llewellyn, y F. Rouquerol, Is the bet equation applicable to microporous adsorbents?, en *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 160, Elsevier, 2007, pp. 49-56. doi: 10.1016/S0167-2991(07)80008-5.

- [84] SAI - Servicios de Apoyo á Investigación. Accedido: 15 de marzo de 2025. Disponible en: <https://www.sai.udc.es/es>
- [85] ASAP 2020 Plus, Micromeritics. Accedido: 11 de febrero de 2025. Disponible en: <https://micromeritics.com/products/asap-2020-plus/>
- [86] Descripción ICP_02, Instituto de Catálisis y petroleoquímica, CSIC.
- [87] ICP-OES, CACTI - UVigo. Accedido: 11 de marzo de 2025. Disponible en: <https://cactiweb.uvigo.es/servizos/seguridade-alimentaria-vigo/espectrometria-atmica-analitica/icp-oes/>
- [88] ICP-OES iCAPTM PRO XP. Accedido: 11 de marzo de 2025. Disponible en: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/BRE731405>
- [89] Barrezueta-Unda, Cervantes-Alava, Evaluación del método de ignición para determinar materia orgánica en suelos de la provincia el Oro-Ecuador, Revista FAVE.
- [90] J. A. Luque Martín, Aproximación paleolimnológica II.
- [91] Análisis termogravimétrico.
- [92] P. Lesnicens, A. Sivas, L. Grinberga, y J. Kleperis, Hydrogen Adsorption in Zeolite Studied with Sievert and Thermogravimetric Methods, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., vol. 38, p. 012060, ago. 2012, doi: 10.1088/1757-899X/38/1/012060.
- [93] F. Bahmanzadegan y A. Ghaemi, Modification and functionalization of zeolites to improve the efficiency of CO₂ adsorption: A review, Case Stud. Chem. Environ. Eng., vol. 9, p. 100564, jun. 2024, doi: 10.1016/j.csee.2023.100564.
- [94] R. L. Ramos, M. S. B. Mendoza, y J. M. Barrón, Intercambio iónico de Pb (II) en solución acuosa sobre clinoptilolita modificada por intercambio catiónico.
- [95] J. Li, M. Gao, W. Yan, y J. Yu, Regulation of the Si/Al ratios and Al distributions of zeolites and their impact on properties, Chem. Sci., vol. 14, n.º 8, pp. 1935-1959, 2023, doi: 10.1039/D2SC06010H.
- [96] M. Frazao-Ndumba, G. O. Melgar, A. L. Coello-Velázquez, y J. M. A. Menéndez, Caracterización mineralógica de todas las zeolitizas del yacimiento Caimanes para su beneficio por molienda diferencial.
- [97] Muñoz, Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química.
- [98] A. Bakhtyari, M. Mofarahi, y C.-H. Lee, CO₂ adsorption by conventional and nanosized zeolites, en Advances in Carbon Capture, Elsevier, 2020, pp. 193-228. doi: 10.1016/B978-0-12-819657-1.00009-8.

ANEXO I: IMPLICACIONES SOCIALES, ECONÓMICAS, Y AMBIENTALES

El desarrollo de tecnologías de almacenamiento de hidrógeno mediante nuevos materiales conlleva diversas implicaciones en los ámbitos social, económico y ambiental. En primer lugar, desde el punto de vista social, la adopción generalizada del hidrógeno como fuente energética podría traducirse en beneficios como la reducción de la contaminación atmosférica local (mejorando la calidad del aire y la salud pública) y la creación de nuevos puestos de trabajo en sectores tecnológicos e industriales vinculados a la “economía del hidrógeno”. No obstante, también implica retos sociales, entre ellos la necesidad de formar profesionales especializados y de concienciar a la población sobre las características y el manejo seguro del hidrógeno. La seguridad es un aspecto fundamental: las nuevas tecnologías de almacenamiento deben garantizar que el hidrógeno se almacene y transporte sin riesgos significativos de fugas o accidentes, de modo que la sociedad perciba su uso como fiable. En este sentido, soluciones basadas en sólidos adsorbentes (como las zeolitas modificadas) podrían ofrecer una mayor seguridad al operar a presiones más bajas que los cilindros de gas comprimido convencionales, contribuyendo así a una reducción del riesgo de accidentes graves.

En el ámbito económico, las tecnologías estudiadas pueden influir en la competitividad y viabilidad del hidrógeno como vector energético. El desarrollo de materiales abundantes y relativamente baratos, como las zeolitas naturales o modificadas, podría disminuir los costes asociados al almacenamiento de hidrógeno en comparación con alternativas que requieren materiales más costosos o condiciones extremas. A corto plazo, es probable que la implementación de infraestructuras de hidrógeno requiera inversiones considerables, pero a medida que la tecnología evolucione, se espera que los costes se reduzcan por economías de escala y mejoras en la eficiencia. Un sistema eficiente de almacenamiento facilitaría el uso del hidrógeno en medios de transporte y en instalaciones fijas de producción de energía, diversificando así las fuentes energéticas y reduciendo la dependencia de combustibles fósiles importados. Esto tendría repercusiones económicas positivas al impulsar la innovación industrial y potencialmente estabilizar los precios de la energía a largo plazo, además de abrir oportunidades de negocio en la fabricación de materiales adsorbentes y equipos asociados.

Desde la perspectiva ambiental, la principal motivación para el uso del hidrógeno es su contribución a la descarbonización del sector energético. Si el hidrógeno almacenado proviene de fuentes renovables, su utilización masiva podría reducir significativamente las emisiones de CO₂ y otros contaminantes, ayudando a cumplir los objetivos climáticos internacionales. Las tecnologías de almacenamiento en zeolitas modificadas presentan un impacto ambiental indirecto positivo en este sentido, al facilitar el empleo del hidrógeno como combustible limpio. Sin embargo, es importante considerar también el ciclo de vida completo de los nuevos materiales: la síntesis y modificación de zeolitas implica consumo de reactivos químicos (ácidos, sales para intercambio iónico) y energía, así como generación de residuos que deben gestionarse adecuadamente. Por tanto, para que la solución sea verdaderamente sostenible, se deben minimizar y tratar correctamente los efluentes de los procesos de modificación (por ejemplo, neutralizando las disoluciones ácidas usadas) y evaluar la posibilidad de reutilizar o reciclar las zeolitas al final de su vida útil. Afortunadamente, las zeolitas son materiales generalmente no tóxicos y ampliamente disponibles en la naturaleza, por lo que su empleo no conlleva la extracción de elementos críticos escasos ni genera residuos peligrosos al desecharse.

ANEXO II: REFLEXIONES ÉTICAS Y SOCIALES

La búsqueda de soluciones tecnológicas para el almacenamiento de hidrógeno genera una serie de reflexiones éticas y consideraciones sociales que conviene tener presentes. Desde una perspectiva ética, el desarrollo de materiales y sistemas para una energía más limpia responde al imperativo de responsabilidad hacia el medio ambiente y las generaciones futuras. Invertir en tecnologías que permitan reducir nuestra huella de carbono, como el almacenamiento de hidrógeno en zeolitas modificadas, es coherente con los principios de sostenibilidad, dado que pretende reducir los efectos del cambio climático y preservar el planeta para las próximas generaciones. Asimismo, en el plano de la ética profesional, los investigadores e ingenieros implicados en este campo deben conducir sus experimentos y reportar sus resultados con rigor y transparencia, evitando exagerar los logros u ocultar limitaciones. Esto resulta clave para generar confianza en la sociedad y en la comunidad científica sobre la viabilidad real de estas tecnologías, y para orientar la toma de decisiones informadas en políticas energéticas.

En cuanto a las consideraciones sociales, la introducción del hidrógeno como vector energético debe gestionarse de forma equitativa e inclusiva. Es importante asegurar que los beneficios asociados (reducción de contaminación, nuevas oportunidades laborales, acceso a energía limpia) alcancen a distintas regiones y estratos sociales, y no se limiten únicamente a países o grupos con mayores recursos. Ello implica impulsar colaboraciones internacionales y transferencia de conocimientos, de modo que las tecnologías de almacenamiento innovadoras estén disponibles globalmente, especialmente en aquellos lugares donde pueden tener mayor impacto en la sostenibilidad. Por otro lado, es necesario atender a la percepción pública del hidrógeno: históricamente han existido recelos por cuestiones de seguridad (por ejemplo, el recuerdo de accidentes como el del dirigible Hindenburg). Es fundamental la comunicación entre la comunidad científica y la sociedad, aclarando los aspectos científicos, evitando así miedos e inseguridades y demostrando que el hidrógeno es una medida viable gracias a los controles de seguridad y los avances tecnológicos.

Otro aspecto ético a considerar es la procedencia y el procesamiento de los materiales empleados. En el caso de las zeolitas, al ser minerales naturales, debe procurarse que su extracción se realice con respeto al entorno local y a las comunidades, evitando prácticas explotadoras o degradantes del medio natural. Del mismo modo, el uso de sustancias químicas en los procesos de modificación exige un compromiso con su manejo seguro y la minimización de residuos, protegiendo tanto a los trabajadores involucrados como al ecosistema. Esta prevención y responsabilidad son los valores de la ingeniería ética, que prioriza la seguridad, la salud y el bienestar públicos en cada fase del desarrollo tecnológico.

El avance en el almacenamiento de hidrógeno mediante zeolitas modificadas es una oportunidad de progreso tecnológico, pero viene acompañada de deberes éticos y sociales. Tener en cuenta estos aspectos, es parte del trabajo, asegurando que esta tecnología emergente contribuya de manera positiva y responsable a la sociedad.