

Adsorción de hidrógeno a alta presión en zeolitas naturales y sintéticas

Loera Serna Sandra *, Ortiz Romero Vargas María Elba

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas.
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México D.F. CP 02200.

*sls@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 28 de Julio de 2015

Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

El continuo aumento de la demanda energética mundial está generando en los últimos años una creciente preocupación, ya que los recursos de los combustibles fósiles, que son la fuente energética por excelencia, son limitados y su uso conlleva a un negativo impacto ambiental. Debido a esto, se está considerando la implantación de fuentes alternas, una de ellas es el hidrógeno. Sin embargo, el almacenamiento y transporte de hidrógeno es un problema que aún no se ha resuelto, en la actualidad se utilizan materiales porosos para retenerlo y transportarlo. Este método resulta eficaz, seguro y económicamente viable. Las zeolitas son materiales usados en el transporte y almacenamiento de hidrógeno, debido a que son materiales porosos y adsorbentes, con diversas características y propiedades. En el presente trabajo se propone la caracterización de zeolitas naturales (clinoptilolita, mordenita y eriotnita) y zeolitas sintéticas (A, y Beta) para determinar sus propiedades fisicoquímicas, y la homogenización de sus iones de intercambio, para aplicarlas a la adsorción hidrógeno a alta presión.

Palabras clave: zeolitas, hidrógeno, adsorción, alta presión.

ABSTRACT

The continuous increase in global energy demand is generating in recent years a growing concern, since resources of fossil fuels, which are the energy source for excellence, are limited and its use leads to a negative environmental impact. Because of this, it is considering the introduction of alternative sources, one of them is hydrogen. However, hydrogen storage and transport is a problem that has not yet been resolved, now porous materials are used to hold and transport. This method is effective, safe and economically viable. Zeolites are used in transport and storage of hydrogen, because they are porous and adsorbent materials, with different characteristics and properties. In this paper the characterization of natural zeolites (clinoptilolite, mordenite and eriotnite) and synthetic zeolites (A, y and Beta) to determine their physicochemical properties, and the homogenization of the ion exchange is proposed to apply to the hydrogen adsorption high pressure.

Key words: zeolites, hydrogen, adsorption, high pressure.

INTRODUCCIÓN

En los últimos cincuenta años, la investigación sobre materiales porosos ha avanzado permitiendo su utilización en una gran cantidad de aplicaciones, las cuales tienen un impacto en la vida diaria y en los procesos industriales. En la actualidad estos materiales presentan un alto potencial para el almacenamiento de hidrógeno y de otros gases, teniendo ventajas energéticas y/o ambientales.

Se sabe que los métodos convencionales de almacenamiento y transporte de hidrógeno, generan elevados gastos energéticos y altos costos, por esta razón las técnicas de adsorción en materiales porosos abren una expectativa científica y tecnológicamente atractiva.

Existen diferentes familias de sólidos porosos que se pueden catalogar como posibles candidatos para el almacenamiento de hidrógeno, en el presente trabajo se estudiarán algunas zeolitas.

Tabla 1. Adsorción de hidrógeno en zeolita A, X, Y, mordenita (MOR) y clinoptilolita (HEU).

Zeolita	Adsorción de H ₂ (% en peso)	Presión (bar)	Temperatura (K)	Referencia
A	1.54	15	77	(Langmi et al., 2003)
	0.28	15	298	
	0.30	15	543	
X	1.79	15	77	
	N/A	15	298	
	N/A	15	543	
Y	1.81	15	77	
	N/A	15	298	
	N/A	15	543	
MOR	1.18	1	77	(Yoon et al., 2007)
	1.12	1	77	
	1.02	1	77	
HEU	1.80	50	77	(Lesnicenoks, 2013)

Langmi y col. (Langmi et al., 2003) estudiaron la adsorción de hidrógeno en zeolita A, X, y y RHO; y encontraron que la máxima capacidad de adsorción de la zeolita y (que contiene sodio como catión de compensación) se obtiene a -196 °C, con un valor de 1.81 % en peso. A pesar de que existen numerosos estudios de adsorción de gases en zeolitas (Breck, 1974), muy pocos están enfocados en la adsorción de hidrógeno, particularmente en zeolitas naturales, debido a los problemas de pureza e identificación de compuestos que estas conllevan. Es por esto que en este trabajo se propone un estudio amplio de las propiedades de tres zeolitas sintéticas y tres zeolitas naturales, para determinar la máxima capacidad de adsorción de hidrógeno a alta presión. Las técnicas mediante las que se determina la capacidad de adsorción son: volumétrica y gravimétrica, en este trabajo la técnica que se utilizará será volumétrica.

En la Tabla 1 se presentan algunos resultados de adsorción de hidrógeno en zeolita A, zeolita X, zeolita Y (todas con sodio como catión de compensación), mordenita sintética y clinoptilolita natural. En todos los experimentos realizados la máxima capacidad de adsorción se obtiene a 77 K, por esta razón se eligió como la temperatura a la que se determinará la capacidad de adsorción de las zeolitas.

METODOLOGÍA

El intercambio iónico de las zeolitas naturales se realizó siguiendo el procedimiento propuesto por Curkovic y col. (Curkovic et al., 1997). Se calcinó a 200 °C durante 12 horas, 1 g de cada zeolita natural, previamente ya trituradas en un mortero de Ágata hasta que se obtuvo un polvo fino. Los sólidos se colocaron en 100 ml de una solución 2M de NaCl por separado, a temperatura ambiente, en un tiempo de 24 horas con agitación constante. Posteriormente se separaron los sólidos mediante centrifugación y se lavaron 3 veces con 100 ml de agua desionizada. Este procedimiento de intercambio se realizó durante diez ocasiones para garantizar la presencia de los iones de sodio. Posteriormente, las zeolitas se secaron a 100 °C durante 12 horas, y se procedió a su caracterización. Las zeolitas sintéticas se analizaron directamente, debido a que todas ellas tienen sodio como catión de compensación y ya se encuentran en forma de polvo fino. Las zeolitas se caracterizaron mediante: DRX, IR, EDX, MEB y adsorción de N₂. La adsorción de H₂ se midió en un sistema volumétrico al alto vacío. Las muestras zeolíticas se activaron in situ hasta alcanzar presiones residuales del orden de 10⁻⁴ Torr y a esa presión, se comenzó el tratamiento térmico con una rampa de calentamiento de 10 °C por minuto hasta 150 °C, en un horno programable durante 12 horas. Las isothermas de adsorción se determinaron a 77 K, hasta una presión de 15 bares.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se presenta las micrografías de las zeolitas naturales. Están presentando morfologías variadas, generalmente irregulares. La morfología de la zeolita mordenita es irregular con algunas partículas esféricas con diámetro de 3.5 μm, Figura 1a. La morfología de la zeolita eriotnita, presenta partículas en forma de prismas cuadrangulares con longitudes de 1 a 3 μm y caras de 0.3 a 1 μm, otras partículas de forma irregular tienen diámetro de 0.3 μm. En la Figura 1c, se muestra la morfología característica de la zeolita clinoptilolita, esta forma poliedros en forma de sarcófagos con caras definidas y longitud de 4.3 μm (Ramesh et al., 2015).

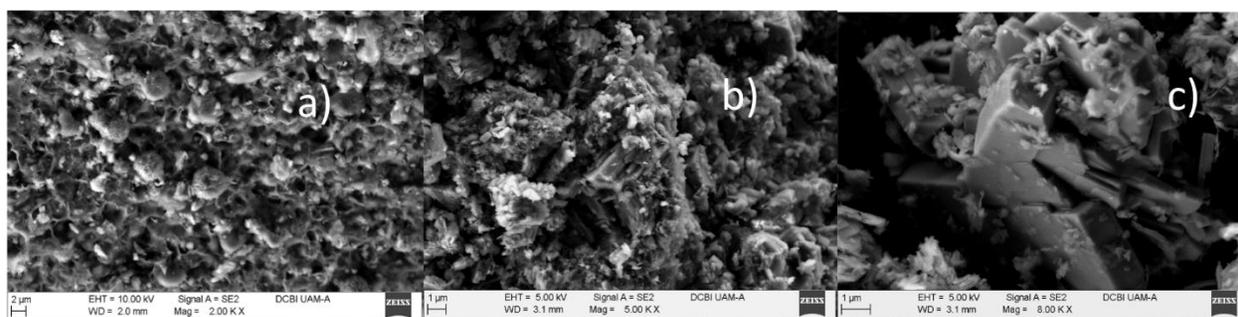


Figura 1. Microscopías de zeolitas naturales a) mordenita, b) eriotnita y c) clinoptilolita

En la Figura 2 se muestran las micrografías de las zeolitas sintéticas. La zeolita a (Figura 2a) presenta una morfología cúbica con tamaño de partícula de 2.3 μm. La morfología de la zeolita y se presenta en forma de cubos de menor tamaño comparados con los de la zeolita a de diámetro aproximado de 0.2 μm, sin embargo también se presentan pequeñas partículas menores a 0.1 μm con morfología irregular. La zeolita beta presenta una morfología irregular (Figura 2c) con una distribución de tamaños que van de 1 a 10 μm.

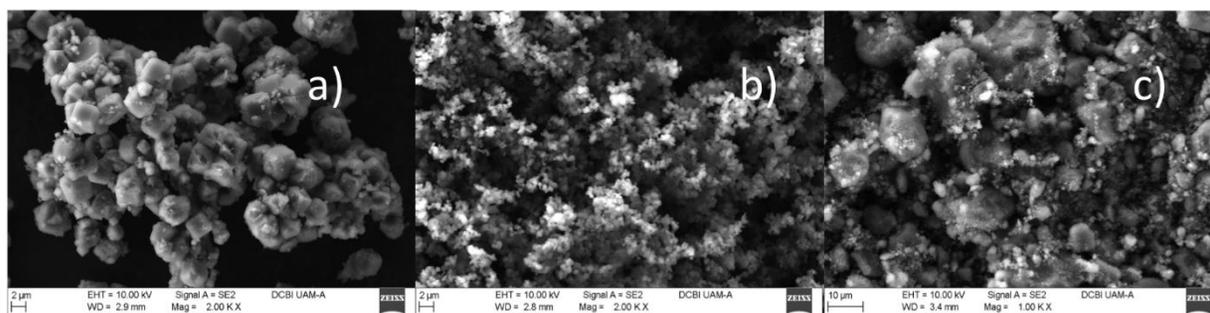


Figura 2. Microscopias de zeolitas sintéticas: a) zeolita A, b) zeolita y c) zeolita beta

En la Tabla 2, se presenta el análisis elemental de las zeolitas, posterior al tratamiento con NaCl para determinar la capacidad de intercambio iónico y la presencia del ion sodio en las mismas. Se observa que se logró intercambiar los iones presentes, solo en el caso de la zeolita eriotnita, donde parte del ion calcio está presente. Cabe destacar que los análisis de caracterización posteriores se realizaron con las zeolitas sódicas.

Tabla 2. Composición elemental y relación Si/Al de zeolitas naturales posterior al intercambio con NaCl y zeolitas sintéticas

	clinoptilolita	mordenita	eriotnita	zeolita A	zeolita Y	zeolita beta
C	48.69	13.56	9.45	37.67	41.65	23.76
O	44.18	50.35	60.26	44.82	45.71	55.03
Na	1.02	2.67	3.96	6.24	0.62	3.05
Al	1.04	4.48	5.63	5.71	3.25	1.33
Si	5.07	28.94	20.65	5.57	8.78	16.83
Ca	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00
Si/Al	4.88	6.46	3.67	0.98	2.70	13.41

En la Tabla 3 se resumen las principales características de las zeolitas naturales utilizadas en este proyecto, determinadas mediante DRX, SEM y adsorción de N₂. La relación Si/Al de cada zeolita se determinó mediante EDX, y los valores obtenidos se encuentran dentro de los valores reportados para este tipo de zeolitas (Hernández et al., 2000). Se determinó el área superficial de las zeolitas mediante adsorción de nitrógeno, estos valores son comparables con los reportados en la bibliografía (Hernández et al., 2000). Las zeolitas se trataron previamente durante diez ciclos de intercambio para lograr la eliminación de los cationes de compensación diferentes de sodio. Este proceso puede generar un aumento en la cantidad de material amorfo de las zeolitas.

Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas de las zeolitas naturales

Propiedad	Mordenita	Eriotnita	Clinoptilolita
Compuestos identificados	Mordenita (95.77 %) Amorfo (4.23 %)	Eriotnita (60.37 %) Cuarzo (15.87%) Amorfo (23.76 %)	Clinoptilolita (82.00 %) Cuarzo (6.94 %) Amorfo (11.06 %)
Morfología	Irregular	prismas cuadrangular	poliedros
Tamaño de partícula	3.5 μm	longitudes de 1 a 3 μm y caras de 0.3 a 1 μm	4.3 μm
Relación Si/Al	6.46	3.67	4.88
Área superficial _{BET} (m^2g^{-1})	123.45	308.87	274.42

En la Tabla 4 se resumen las principales características fisicoquímicas de las zeolitas sintéticas. Solamente la zeolita beta contiene material amorfo en un 18.67 %. La relación Si/Al de la zeolita a es la menor, es decir es la zeolita con mayor cantidad de aluminio y por lo tanto mayor cantidad de cationes de compensación. Sin embargo, también es la zeolita que presenta la menor área superficial, mientras que la zeolita y es la que registro la mayor área.

Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas de las zeolitas sintéticas

Propiedad	Zeolita A	Zeolita Y	Zeolita beta
Compuestos identificados	Fase pura	Fase pura	Zeolita beta (81.33 %) Amorfo (18.67 %)
Morfología	Cúbica	Cúbica	irregular
Tamaño de partícula	2.3 μm	0.2 μ y 0.1 μm	1 a 10 μm
Relación Si/Al	0.98	2.70	13.41
Área superficial _{BET} (m^2g^{-1})	36.56	620.54	540.67

Una vez determinadas las propiedades fisicoquímicas de cada zeolita, se realizó la determinación de la adsorción de hidrógeno a 77 K y hasta 15 bar de presión. Todas las zeolitas usadas en este proyecto lograron adsorber hidrógeno, sin embargo no en la misma proporción, Tabla 5.

Tabla 5. Capacidad de almacenamiento de zeolitas naturales y zeolitas sintéticas a 77 K y 15 bar.

Muestra	Adsorción de H ₂ (%wt)
Clinoptilolita	0.81
Mordenita	1.15
Eriotnita	0.67
Zeolita A	1.50
Zeolita Y	1.83
Zeolita beta	0.45

La adsorción de hidrógeno puede modificarse, debido a diferentes parámetros como: efectos estéricos, sitios de adsorción ocupados y área superficial, entre otros. Para determinar el efecto del área superficial en la adsorción de hidrógeno en las zeolitas estudiadas, en la Figura 3(a) se muestra la relación entre las dos variables. Se observa una tendencia general en la que a menor área superficial, mayor adsorción de hidrógeno. Este resultado se debe principalmente a que el área superficial de las zeolitas está determinado por la estructura y forma de los poros y cavidades, y particularmente la zeolita A, que tiene la menor relación Si/Al, cuenta con mayor cantidad de sitios activos (o de intercambio) donde probablemente está interactuando el hidrógeno y con ello aumenta su adsorción. En la Figura 3(b) se presenta la gráfica de la capacidad de adsorción de hidrógeno en función de la relación Si/Al, a pesar de que los datos se encuentran más dispersos que en la Figura 3(a), se observa que la tendencia es, a menor relación Si/Al, mayor adsorción de H₂. Debido a la forma estructural de las zeolitas la mínima relación Si/Al que puede lograrse es la que tiene la zeolita A, en este sentido sería posible definir otras modificaciones en las zeolitas para lograr un aumento significativo en su capacidad de retención de este gas, ya que no sería posible modificar dicha relación.

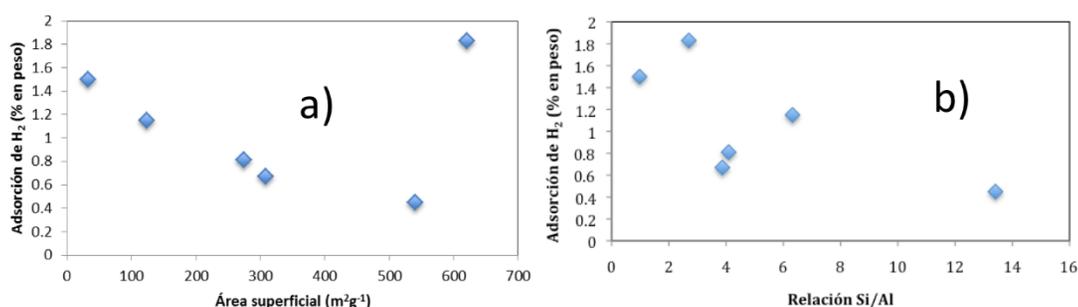


Figura 3. a) Relaciones de la capacidad de adsorción de H₂ y el área superficial y
b) de la capacidad de adsorción de H₂ de las zeolitas y la relación Si/Al

CONCLUSIONES

En este trabajo se eligieron tres zeolitas naturales: clinoptilolita, mordenita y eriotnita y tres zeolitas sintéticas: zeolita A, zeolita Y y zeolita beta, para determinar la capacidad de adsorción de hidrógeno de cada una y sus propiedades fisicoquímicas. En este sentido se logró intercambiar los cationes de las zeolitas naturales por sodio, para lograr una comparación fehaciente con las zeolitas sintéticas. Se corroboró mediante EDX el intercambio catiónico y se determinó la relación Si/Al. A pesar de la variedad

de estructuras y morfologías, todas las zeolitas propuestas logran adsorber hidrógeno a 77 K y 15 bar de presión, siendo la zeolita y la de mayor capacidad con (1.83 %) en peso, seguida de la zeolita a (1.50 %), la zeolita mordenita (1.15 %), la zeolita clinoptilolita (0.81 %), la zeolita eriotnita (0.67 %) y finalmente la zeolita beta (0.45 %). Se logró una correlación entre el área superficial de las zeolitas y la capacidad de adsorción en la cual se observó que a menor área superficial mayor adsorción de H₂. En la correlación de la capacidad de adsorción con la relación Si/Al también existe una tendencia, sin embargo los datos están más dispersos. En esta se mostró que a menor relación Si/Al, mayor porcentaje en peso de H₂. Estos resultados sugieren que las modificaciones en las propiedades fisicoquímicas de las zeolitas, podrían aumentar la adsorción de hidrógeno, siempre y cuando se aumente la cantidad de sitios activos.

REFERENCIAS

- Breck D. W. (1974). Zeolite Molecular Sieves. Ed. a Wiley-Interscience publication, USA, p.593-699.
- Curkovic L., Cerjan-Stefanovic S., Filipan T. (1997). Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Wat. Res.* 31, 1379-1382.
- Hernández H., Corona I., Rojas F. (2000). Adsorption Characteristics of Natural Erionite, Clinoptilolite and Mordenite Zeolites from México. Kluwer Academic Publishers. *Adsorption* p. 6,33-45.
- Langmi H. W., Walton A., Al-Mamouri M.M., Johnson S.R., Book D., Speight J.D., Edwards P.P., Gameson I., Anderson P.A., Harris I.R. (2003). Hydrogen adsorption in zeolites A, X, y and RHO. *Journal of alloys and compounds*, Vol. 356-357, pp. 710-715.
- Lesnicenoks P. (2013) Explanation the mechanism of hydrogen adsorption in clinoptilolita from thermogravimetric experiments. CYSENI. Vol. 29.31, pp. I-10, I-17.
- Ramesh K., Sammi Reddy K., Rashmi I., Biswas A. K. Subba Rao A. (2015). Crystal Morphology and Differential Meso–Micro Pore-Volume Distribution Patterns of Clinoptilolite Fractions, *India Section B: Biological Sciences*, 85, 1, 85-91.
- Yoon, J. W.; Lee J. S.; Chang, J. S. (2007). Low-temperature adsorption/storage of hydrogen on FAU, MFI, and MOR zeolites with various Si/Al ratios: effect of electrostatic fields and pore structures. *Jhung SHChemistry*. Vol. 13, pp. 6502-6507.