

## ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN CARBONES ACTIVADOS POR OXIDACIÓN CON AIRE

**Diana Hernández, Francisco Jiménez, Fanor Mondragón & Diana López**  
*Instituto de Química, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia*  
*Sede de Investigaciones Universitarias (SIU)*  
*diana\_lopez@yahoo.com*

*Recibido para evaluación: 10 de Abril de 2007*  
*Aceptación: 03 de Julio de 2007*  
*Entrega de versión final: 19 de Julio de 2007*

### Resumen

En este trabajo se estudió la adsorción de hidrógeno en un carbón activado mediante técnicas oxidativas, en donde se observó la influencia del tiempo de oxidación del material carbonoso en la capacidad de almacenamiento de éste. Los experimentos de adsorción de hidrógeno sobre el carbón activado fueron realizados a bajas temperaturas (77 K) empleando un método volumétrico y a altas presiones (10, 20 y 30 atm) empleando un método gravimétrico. Los resultados encontrados muestran que la oxidación del semicoque trae como consecuencia cambios en la estructura interna del material que repercuten en el incremento de la capacidad de almacenar hidrógeno.

*Palabras Claves:* Almacenamiento de hidrógeno, Adsorción, Oxidación, Carbón activado.

### Abstract

In this work, hydrogen adsorption was studied over an activated carbon using oxidative techniques. The influence of the time of oxidation of the carbonaceous material on the H<sub>2</sub> storage capacity was evaluated. Hydrogen adsorption experiments were carried out at low temperatures (77 K) using a volumetric method and at high pressures (10, 20 and 30 atm) using a gravimetric method. The results indicated that char oxidation modifies the inner structure of the material which increases the storage capacity of hydrogen.

*Key Words:* Hydrogen storage, Adsorption, Oxidation, Activated carbon.

## 1. INTRODUCCIÓN

La demanda energética mundial, estimada en unos 10.000 millones de toneladas equivalentes de petróleo al año (BP, 2007), se ve cubierta en más de un 87% por combustibles fósiles como el carbón, el petróleo y gas natural. Debido al fuerte impacto sobre el medio ambiente, esta situación no resulta sostenible a mediano plazo, por lo cual a nivel mundial, se tiene la necesidad de preparar una transición controlada hacia una nueva forma de producción y consumo energético que sea limpia, segura y fiable. Entre las alternativas existentes se encuentra el uso de hidrógeno como fuente de energía que contribuiría a reducir la dependencia actual de los combustibles fósiles, ya que este puede ser producido a partir de recursos renovables, en procesos tales como la gasificación de la biomasa o el empleo de la energía solar o eólica en el proceso de electrólisis del agua. Entre tanto, el hidrógeno puede ser producido a partir de la gasificación del carbón o del reformado del metano, lo cual, aunque implica un aporte a las emisiones de gases de efecto invernadero, se puede controlar debido a la capacidad de estos procesos para la fijación y disposición del CO<sub>2</sub>, esquema que se deberá tener en cuenta en las plantas productoras de hidrógeno a futuro. Además, el uso del hidrógeno generado a partir de fuentes renovables, como combustible contribuye a disminuir la contaminación atmosférica y la emisión de gases de efecto invernadero, puesto que el único residuo generado por la combustión de hidrógeno es agua (Conte et al., 2001).

Sin embargo, aun existen numerosas barreras para la implementación del hidrógeno como combustible alternativo ya que se requiere dar respuesta a retos tecnológicos importantes relacionados con la producción, la distribución y el almacenamiento (Sherif et al., 2005). En lo relacionado con el almacenamiento se tiene que debido a la baja densidad energética en base volumétrica del hidrógeno, se necesitan enormes volúmenes de este gas para alimentar procesos con alta demanda de energía, por lo cual en la actualidad se investiga en el desarrollo de tanques

de alta presión, adsorbentes porosos e hidruros metálicos que permitan almacenar cantidades suficientes de este compuesto en espacios reducidos (Dunn, 2002). El Departamento de Energía de Estados Unidos (DOE) establece como objetivo conseguir al menos el 6% en peso de hidrógeno con respecto a todo el sistema de almacenamiento para que el hidrógeno pueda ser empleado como combustible vehicular (Hynek et al., 1997). Un material adsorbente, debe estar en capacidad de retener cantidades de hidrógeno superiores a la meta establecida.

Entre las técnicas más viables para almacenar hidrógeno se encuentra la adsorción del hidrógeno en sólidos, en forma de hidruros o por fisisorción de este en sólidos microporosos. En los hidruros metálicos el hidrógeno es enlazado químicamente a los metales a presiones y temperaturas bajas (proceso exotérmico). Sin embargo, desorber el hidrógeno no resulta fácil, debido a que el proceso de reversión es endotérmico, es decir, requiere temperaturas altas (Zhou, 2005). Entre tanto la adsorción en sólidos porosos (Zuttel et al., 2002), ha generado gran expectativa a nivel mundial debido a que los materiales empleados son muy estables, de fácil manejo y se pueden reutilizar mediante ciclos de adsorción - desorción. Actualmente numerosos estudios van encaminados a determinar que materiales resultan más convenientes para el proceso de adsorción, encontrándose entre los más estudiados los nanotubos de carbono, las nanofibras de carbono y los carbones activados (Nijkamp and Dillen, 2001), (Hirscher et al., 2003), (Takagi et al., 2004) Debido a la alta porosidad que pueden alcanzar los carbones activados, podrían considerarse como buenos candidatos para el proceso de adsorción. Algunos autores han sugerido que existe una relación directa entre el volumen de poro de estos y la adsorción de hidrógeno (Hangkyo Jina, 2007).

El objetivo de este estudio es preparar un carbón activado y relacionar la adsorción de hidrógeno a diferentes condiciones con el área superficial, el volumen de microporo y con las condiciones experimentales empleadas durante el proceso de activación.

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1 Preparación y caracterización del precursor carbonoso

El precursor carbonoso (Carbón Amagá, Industrial Hullera-Manto 4) fue triturado y tamizado hasta obtener el tamaño de partícula deseado, luego se pirolizó a 900 °C en atmósfera de nitrógeno y se activó con aire. La oxidación se realizó a 300 °C durante 350 minutos y a 500 °C durante 210 minutos, haciendo luego la desorción de los grupos oxigenado superficiales a 900°C en atmósfera de nitrógeno. Para cada muestra se analizó el área superficial por adsorción de nitrógeno empleando el método BET de 60 puntos y el volumen de poro por adsorción de CO<sub>2</sub> empleando el método de Dubinin-Raduskevich. Los experimentos fueron realizados en un equipo de adsorción de gases Micromeritics ASAP 2010, empleando un intervalo de equilibrio de 10 segundos.

### 2.2 Experimentos de adsorción de hidrógeno

Para realizar los experimentos de adsorción de hidrógeno a 77 K se partió del precursor carbonoso Amaga, con un tamaño de partícula en el rango de 75 µm - 150 µm, el cual se activó como se indicó anteriormente. Las medidas de adsorción de hidrógeno en las muestras obtenidas se realizaron mediante un método volumétrico, utilizando el equipo de adsorción de gases Micromeritics ASAP2010 a 77 K, empleando un método de 30 puntos con H<sub>2</sub> UAP y un intervalo de equilibrio de 25 segundos.

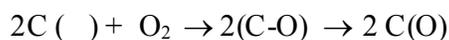
Para los experimentos a alta presión se empleó una cápsula de cuarzo; en donde se contrarrestó el efecto de flotación de la balanza realizando blancos con la canasta vacía bajo las mismas condiciones que se emplearon para cada experimento. La reproducibilidad de los resultados de adsorción de hidrógeno a alta presión fue evaluada estimándose un error de ±0.1% en las mediciones.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

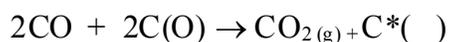
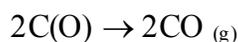
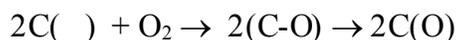
### 3.1 Caracterización del carbón activado

La gasificación del semicoque Amagá utilizado para preparar el carbón activado aumenta a medida que se incrementa el tiempo de oxidación del material carbonoso. Esto es debido a la mayor formación de complejos oxidados en la superficie del carbón activado y la posterior desorción de gases tales como el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y/o monóxido de carbono (CO). Las reacciones que tienen lugar en la superficie del material carbonoso son bastante complejas. Sin embargo, se pueden simplificar en las siguientes rutas posibles que han sido propuestas para la oxidación con aire. (Campbell, 2005).

Ruta 1:



Ruta 2:



Por cualquiera de las dos rutas se logra activar el material carbonoso. Esto se debe a que en la desorción de los compuestos oxigenados se elimina parte del carbono de la estructura del carbón activado lo cual abre poros nuevos, puede aumentar los ya existentes y por lo tanto puede aumentar la porosidad del material, su área superficial y el volumen de poro.

En la Figura 1 se muestra la influencia de la temperatura de oxidación en las reacciones de gasificación. Se puede observar que a condiciones moderadas (300 °C) se obtienen porcentajes de pérdida del material carbonoso inicial mucho más bajos que al trabajar a condiciones más drásticas.

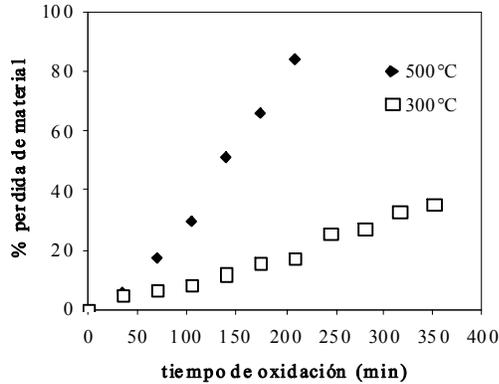


Figura 1. Pérdida de material carbonoso después de la pirólisis a 900°C en función del tiempo de oxidación a dos diferentes temperaturas.

La oxidación del semicoque a 500°C durante 200 min produce aproximadamente cuatro veces más gasificación con respecto a la misma reacción a 300°C. Esto se ve reflejado en el área superficial BET como se puede observar en la Figura 2 en donde a 500°C se obtuvieron áreas mucho mayores que a 300°C. En esta figura se puede observar un aumento de las áreas superficiales a 500°C durante los primeros 140 minutos de oxidación, esta tendencia se pierde en las muestras oxidadas durante más de 180 min donde decrece el área superficial de una manera considerable. La gran pérdida de material durante la oxidación hace que los radios de los poros pasen al rango de los macroporos, simultáneamente el porcentaje de residuos minerales aumentó considerablemente, ocasionando la disminución del área superficial. Esto se comprobó realizando un análisis próximo del material obtenido a 210 minutos de oxidación en donde se obtuvo un porcentaje de materia mineral de 79.6%, un valor mucho más alto que el obtenido para el carbonizado sin oxidar el cual fue de 14.3%.

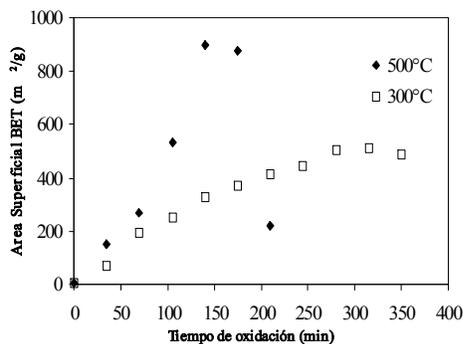


Figura 2. Área superficial del material carbonoso en función del tiempo de oxidación a diferentes temperaturas.

Para observar la influencia del cambio de tamaño de partícula del precursor carbonoso, el cual debió ser variado de 75 µm-150 µm a 177 µm-250 µm para realizar las pruebas de adsorción de hidrógeno a alta presión, se comparan las áreas superficiales obtenidas en los diferentes tiempos de oxidación para los dos tamaños. Se encuentra que al aumentar el tamaño de partícula hay una disminución del área superficial del semicoque oxidado debido a que hay menos superficie expuesta. Sin embargo, el comportamiento del área superficial con el tiempo de oxidación tiene la misma tendencia para los dos tamaños de partícula, como se ve en la Figura 3. Además, en esta figura se puede observar que a medida que aumenta el tiempo de oxidación, el área superficial del material carbonoso aumenta, es decir el tiempo de oxidación influye en la porosidad del material.

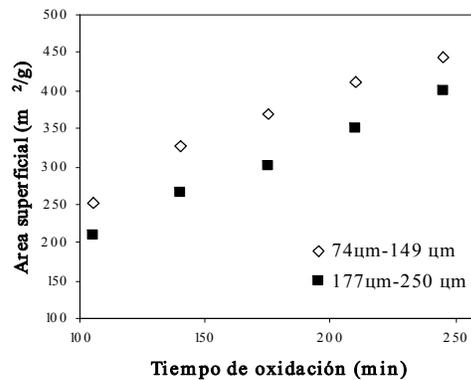


Figura 3. Área superficial de diferentes tamaños de partícula del semicoque Amagá en función del tiempo de oxidación.

### 3.2. Adsorción de hidrógeno a temperaturas bajas (77 K)

El almacenamiento de hidrógeno en carbones activados a temperaturas bajas ha sido objeto de estudio debido a que solo es viable emplear el hidrógeno como combustible cuando éste es adsorbido por fisisorción en el material carbonoso, y a su vez la fisisorción es favorecida por las bajas temperaturas. Hasta el momento el nitrógeno líquido es el medio más empleado para proporcionar condiciones criotérmicas debido a su baja temperatura (77 K) y a su accesibilidad. (Zhou et al., 2003).

La Figura 4 presenta los porcentajes de hidrógeno adsorbido en función del área superficial para diferentes temperaturas. Como se puede observar hay un aumento del porcentaje de hidrógeno a medida que crece el área superficial, luego este tiende a ser asintótico adquiriendo valores aproximadamente constantes pero cercanos al 1% en todos los casos. Estos valores son similares a los reportados en la literatura donde solo se han encontrado adsorciones de hidrógeno inferiores al 2.5% en materiales carbonosos (Zhou et al., 2003)

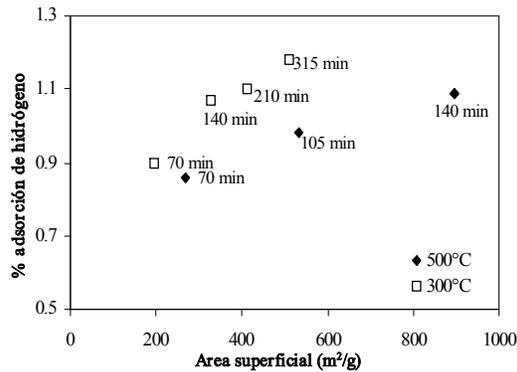


Figura 4. Influencia de las temperaturas en la adsorción de hidrógeno a 77K en función del área superficial. Los números dentro de la gráfica indican el tiempo de oxidación de la muestra.

En la Figura 4 es importante resaltar la influencia de la temperatura de oxidación en la adsorción del hidrógeno, en donde a 300°C se favorece la adsorción aunque las áreas superficiales obtenidas a un determinado tiempo de oxidación sean menores que las obtenidas a 500°C. Esto se observa de manera relevante si se compara la adsorción de hidrógeno para las muestras obtenidas en 140 minutos de oxidación en cada caso, en donde a pesar que a 300°C el área superficial es casi la tercera parte del área obtenida a 500°C, la adsorción de hidrógeno es similar a la obtenida a 500°C. Esto puede deberse a que la temperatura influye en la organización estructural del material y por lo tanto en los sitios activos formados que pueden permitir la adsorción del hidrógeno.

Con el propósito de verificar el efecto de la activación física en la adsorción de hidrógeno se

realizó un análisis de adsorción en una muestra de semicoque producido a partir del precursor carbonoso Amagá (tamaño de partícula entre 75  $\mu\text{m}$  -150  $\mu\text{m}$ ) obteniéndose un porcentaje de hidrógeno adsorbido de 0.06%, muy inferior a los obtenidos en los diferentes tiempos de oxidación, lo que sugiere que el método de activación empleado tiene una influencia notable sobre la adsorción de hidrógeno. Además de esto, debido a que se manejan porcentajes de adsorción muy bajos se verificó que los resultados obtenidos no fueran producto de ruido del equipo al realizar la adsorción de hidrógeno al carbón Amagá fresco (tamaño de partícula entre 75  $\mu\text{m}$  -150  $\mu\text{m}$ ) en donde se encontró que la adsorción de hidrógeno era de 0.014%.

Una de las características de los materiales microporosos que más se ha relacionado con la adsorción de hidrógeno es el volumen de microporo (Takagi et al., 2004). En el caso del carbón activado a 300°C, como se observa en la Figura 5, el porcentaje de hidrógeno adsorbido aumenta con el incremento en el volumen de microporo, esta tendencia es consecuente con los valores reportados en la literatura que se resumen en el mismo gráfico, allí se comparan las muestras oxidadas a 300 °C con algunas fibras activadas de carbono comerciales, en ambos casos se presenta un aumento con tendencia lineal del porcentaje de hidrógeno adsorbido con el volumen de microporo.

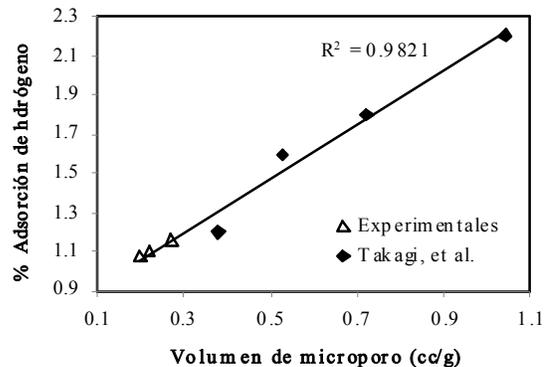


Figura 5. Adsorción de hidrógeno a 77 K en función del volumen de microporo de las muestras oxidadas a 300°C.( ) y los reportados en la literatura ( ).(Takagi et al., 2004)

Es importante señalar que aunque en los resultados de Takagi et al. (Takagi et al., 2004), se encontraron porcentajes de adsorción del 2.2%, las fibras usadas poseían un volumen de microporo y un área superficial mucho mayor que las muestras oxidadas en el presente estudio, lo cual sugiere que optimizando los parámetros de oxidación se puede obtener un material con características adsorbentes mayores que las obtenidas hasta el momento.

### 3.3 Adsorción de hidrógeno a presiones altas

Debido a que la fisisorción también es favorecida por las presiones altas (Blackman et al., 2006) se realizaron experimentos de adsorción de hidrógeno empleando un método gravimétrico. Para realizar los experimentos de adsorción de hidrógeno a presiones altas se escogió 300°C como la temperatura de oxidación del material carbonoso, debido a que en los resultados anteriores se observa que las condiciones moderadas de temperatura influyen en la organización estructural del material, debido a que se generan complejos oxigenados en la superficie del carbón que durante el proceso de desorción podrían favorecer la formación de sitios activos que permiten la adsorción del hidrógeno.

En la Figura 6 se pueden observar los perfiles de presurización a 20 atm obtenidos en la balanza termogravimétrica, para los diferentes tiempos de oxidación. A partir de estos perfiles se calcula el porcentaje de hidrógeno adsorbido restando el cambio de masa del blanco al presurizar con hidrógeno a 20 atm, del cambio de masa del material carbonoso a las mismas condiciones.

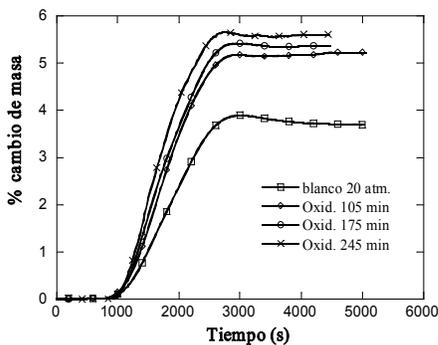


Figura 6. Perfiles de presurización a 20 atm y temperatura ambiente del semicoque Amagá a diferentes tiempos de oxidación.

En la Figura 7 se comprueba que el tiempo de oxidación favorece la cantidad de hidrógeno adsorbido. La Figura 8 presenta los porcentajes de hidrógeno adsorbido en función del área superficial del material carbonoso. Como se puede observar hay un aumento del porcentaje de hidrógeno a medida que crece el área superficial, con lo que se concluye que la adsorción de hidrógeno se ve favorecida por el aumento de la porosidad y por la estructura interna de los poros que va adquiriendo el material a medida que se aumenta el tiempo de oxidación.

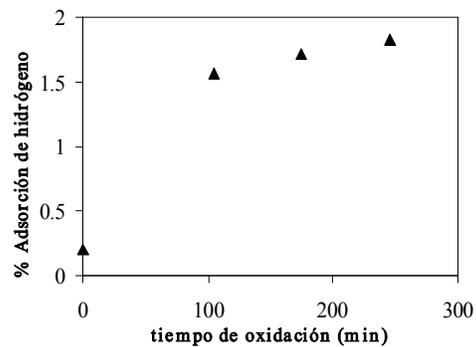


Figura 7. Adsorción de hidrógeno en el semicoque Amagá a 20 atm en función del tiempo de oxidación.

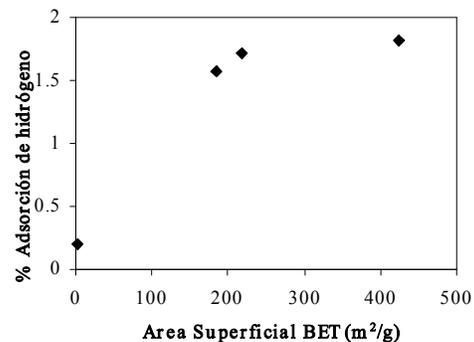


Figura 8. Influencia de la porosidad del semicoque Amagá en la adsorción de hidrógeno a 20 atm.

Para comprobar la influencia de la presión en la adsorción de hidrógeno, la Figura 9 presenta los perfiles de presurización a temperatura ambiente y presiones de 10, 20 y 30 atm, en donde se observa que la fisisorción se ve favorecida por las altas presiones, ya que a medida que aumenta la presión hay un cambio de masa positivo. A partir de estos perfiles se calcula el porcentaje de hidrógeno adsorbido, los porcentajes obtenidos se muestran en la Tabla 1.

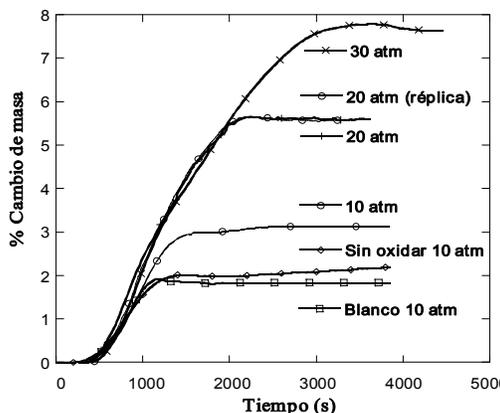


Figura 9. Perfiles de presurización a temperatura ambiente del semicoque Amagá oxidado durante 245 minutos.

Tabla 1. Porcentaje de hidrógeno adsorbido a diferentes presiones.

Carbonizado	Presión (atm)	% Adsorción de Hidrógeno
Sin oxidar	10	0.2
Oxidado 245 min	10	1.5
Oxidado 245 min	20	1.8
Oxidado 245 min*	20	1.8
Oxidado 245 min	30	2.1

\*Replica del carbonizado oxidado 245 a 20 atm.

En los perfiles de presurización (Figura 9), la replica realizada a 20 atm demuestra la reproducibilidad del método gravimétrico utilizado, además el porcentaje de hidrógeno adsorbido de la muestra sin oxidar cae dentro de los límites de sensibilidad de la balanza por lo que se concluye que el semicoque sin oxidar no presenta adsorción de hidrógeno y se ratifica que el método de oxidación empleado para preparar el carbón activado influye en la organización estructural del material favoreciendo la formación de sitios activos que permiten la adsorción del hidrógeno.

No se han realizado experimentos a presiones superiores a 30 atm, dado que el uso del hidrógeno como combustible para vehículos se hace menos factibles si el sistema de almacenamiento requiere presiones muy altas.

Esto hace que muchos materiales estudiados hasta ahora no se puedan emplear con fines comerciales debido a que el hidrógeno es almacenado bajo

presiones entre 100-120 atm (Blackman et al., 2006). Entre tanto, a las presiones trabajadas en esta investigación se han obtenido buenos resultados de adsorción en comparación con los reportados en la literatura que usualmente no superan el 0.3% (Patrick, 2006).

#### 4. CONCLUSIONES

La metodología de activación generó materiales que exhibieron porcentajes de adsorción de hidrógeno comparativamente mejores que los reportados a condiciones moderadas de presión, propiedades como el área superficial y el volumen de microporo mostraron relación directa con la capacidad de adsorción del material. El proceso de activación podría generar una superficie potencialmente activa en el carbonizado que facilita la adsorción de la molécula de hidrógeno. La caracterización de esta superficie sigue siendo objeto de investigación.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad de Antioquia por la financiación del programa sostenibilidad. D.H agradece al programa jóvenes investigadores de la Universidad de Antioquia por el apoyo económico recibido.

#### 6. REFERENCIAS

- Blackman, J. M., et al. 2006. Activation of carbon nanofibres for hydrogen storage. En: Carbon. Vol 44. pp. 1376-1385.
- BP. 2007, Quantifying energy BP Statistical Review of World Energy June 2006. from [www.bp.com/statisticalreview](http://www.bp.com/statisticalreview).
- Campbell, P. A. 2005. Investigation into the Roles of Surface Oxide Complexes and their Distributions In the Carbon-Oxygen Heterogeneous Reaction Mechanics. Mechanical Engineering. California, Stanford University.
- Conte, M., et al. 2001. Hydrogen economy for a sustainable development: state-of-the-art and technological perspectives. En: Journal of

- Power Sources.Vol 100. pp. 171-187.
- Dunn, S. 2002. Hydrogen futures: toward a sustainable energy system.En: International Journal of Hydrogen Energy.Vol 27. pp. 235-264.
- Hangkyo Jina, Y. S. L. a. I. H. 2007. Hydrogen adsorption characteristics of activated carbon.En: Catalysis Today.Vol 120. pp. 399-406.
- Hirscher, M., et al. 2003. Are carbon nanostructures an efficient hydrogen storage medium?En: Journal of Alloys and Compounds.Vol 356-357. pp. 433-437.
- Hynek, S., et al. 1997. Hydrogen storage by carbon sorption.En: International Journal of Hydrogen Energy.Vol 22. pp. 601-610.
- Nijkamp, M. G. and Dillen, A. J. V. 2001. Hydrogen Storage Using Physisorption-materials demands.En: Applied Physics A.Vol 72. pp. 619-623.
- Patrick, J. W. 2006. An accurate volumetric differential pressure method for the determination of hydrogen storage capacity at high pressures in carbon materials.En: Carbon.Vol 44. pp. 918-927.
- Sherif, S. A., et al. 2005. Wind energy and the hydrogen economy - review of the technology.En: Solar Energy.Vol 78. pp. 647-660.
- Takagi, H., et al. 2004. Adsorptive hydrogen storage in carbon and porous materials.En: Materials Science and Engineering B.Vol 108. pp. 143-147.
- Takagi, H., et al. 2004. Hydrogen adsorption properties of activated carbons with modified surfaces.En: Journal of Alloys and Compounds.Vol 385. pp. 257-263.
- Zhou, L. 2005. Progress and problems in hydrogen storage methods.En: Renewable & Sustainable Energy Reviews.Vol 9. pp. 395-408.
- Zhou, L., et al. 2003. Enhanced storage of hydrogen at the temperature of liquid nitrogen.En: International Journal of Hydrogen Energy.Vol 29. pp. 319-322.
- Zuttel, A., et al. 2002. Hydrogen sorption by carbon nanotubes and other carbon nanostructures.En: Journal of Alloys and Compounds.Vol 330-332. pp. 676-682.