

EVALUACIÓN DE LOS EFECTOS PRODUCIDOS POR LA TEMPERATURA Y LA RELACIÓN AGENTE ACTIVANTE / CARBÓN EN LA PREPARACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS PARA ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

Gabriel, Cano^{*†}, Jorge, Velásquez^{*}, Vanessa, Fierro^{**}

**Universidad Pontificia Bolivariana, Cq. 1 #70-01, of. 11-259, Medellín, Colombia,*

*** Laboratoire de chimie du Solide Minéral, CNRS UMR 7555, Université Henri Poincaré, Faculté des Sciences & Techniques, BP 239, 54506 Vandoeuvre les Nancy Nancy - France*

Recibido 20 Abril 2008; aceptado 30 Mayo 2008

Disponible en línea: 27 Junio 2008

Resumen: Actualmente, la adsorción física en carbones activados es el mecanismo de almacenamiento de hidrógeno más utilizado en el mundo por su alta reversibilidad. Esta investigación se enfoca en la identificación y evaluación de los factores que influyen la cantidad de hidrógeno almacenado en carbones activados en polvo preparados para tal fin. Se ha utilizado un diseño factorial 3^2 con los siguientes factores y niveles: relación Agente Activante (KOH) / Carbón (2- 2.25 - 2.5) y temperatura de carbonización (725 -750- 775 °C). La variable de respuesta es la cantidad de hidrógeno almacenado. Los resultados experimentales y estadísticos presentan a la relación Agente Activante/carbón como el factor con mayor influencia sobre el almacenamiento de hidrógeno, obteniendo un valor de 5.08 Kg H₂/ Kg Carbón, un valor importante en el medio científico relacionado con el almacenamiento de hidrógeno, cuando se utiliza antracita TAISI como material a activar con una relación Agente Activante/carbón de 2.5. *Copyright © 2007 UPB.*

Abstract: At the moment, the physical adsorption in activated carbons is the most used hydrogen's storage mechanism in the world by its high reversibility. This investigation focuses in the identification and evaluation of the factors that influence in the amount of hydrogen stored in activated carbons prepared for such aim. A factorial design 3^2 with the following factors and levels has been used: relation Activating Agent (KOH)/Carbon (2 - 2,25 - 2,5) and temperature of carbonization (725 -750 - 775 °C). The response variable is the amount of stored hydrogen. The experimental and statistical results show to the relation Activating Agent/Carbon as the factor with greater influence on the hydrogen storage, obtaining a value of 5,08 kg H₂/kg Carbon, a scientific value important related with the hydrogen storage was obtained when anthracite TAISI is the material used to activate with a relation Activating Agent/Carbon of 2.5.

Keywords: Optimization; Hydrogen Storage; Activated Carbon powder; Factorial Design.]

[†] Autor correspondiente. Tel. (+574) 4159020 ext 9584, fax 4118779.
E-mail: gabriel.cano@upb.edu.co (Gabriel Cano).

1. INTRODUCCIÓN

En el mundo, el consumo de energía se ha incrementado más de 17 veces durante el último siglo, a raíz de esto se ha estimado que las reservas de petróleo se agotarán en menos de 50 años y las emisiones de CO₂, SO₂ y NO_x generadas por la combustión de éstas serán las principales causas de la polución atmosférica ([Demirbas, 2007](#)).

En la actualidad, en Europa, existen regulaciones como la directiva 30/2003/CE, que propone el uso de biocombustibles u otros combustibles renovables con dos objetivos primordiales: garantizar el suministro y reducir las emisiones de gases que generen efecto invernadero. Siguiendo los lineamientos propuestos en el protocolo de Kyoto también se desea reemplazar el 20% de todo el combustible consumido por el sector transporte por combustibles alternativos hasta el año 2020 ([Comisión de las Comunidades Europeas, 2001](#)). Esta regulación ha enfocado sus intereses en tres principales combustibles, como son los biocombustibles, gas Natural y el hidrógeno.

El hidrógeno como fuente de energía futurista, libre de efectos negativos al ambiente por la emisión de gases efecto invernadero ha llamado la atención en los últimos años ([Fatima y Turkan, 2007](#)). Entre las tres principales fuentes de producción de hidrógeno a nivel mundial son el agua, por medio de un método denominado electrólisis, el Gas Natural y la Biomasa por gasificación; siendo esta última una fuente de energía limpia y de origen biológico que durante los últimos años ha ganado gran atención. Este biocarburante, entonces, se ha convertido en una alternativa ideal a los combustibles fósiles para aplicaciones estacionarias y de transporte, debido a que su combustión no genera contaminantes tales como material particulado, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, hidrocarburos y monóxido de carbono ([De la Casa-lillo, 2002](#); [Pierre, 2007](#)).

En este sentido, actividades de investigación y desarrollo se están llevando a cabo con el objeto de incrementar la eficiencia de los sistemas de almacenamiento de hidrógeno con el objetivo de hacerlo competitivo con relación a los combustibles fósiles que se usan en los sistemas convencionales. Con el fin de desarrollar y demostrar la viabilidad en las tecnologías de

almacenamiento de hidrógeno, el Departamento de Energía (DOE) de los EEUU ha propuesto varios objetivos, basados estos en una distancia de recorrido practica de 300 millas (~ 500 Km) para vehículos que utilizan hidrógeno, sobre su poder calorífico inferior y para un sistema completo que incluye tanque, materiales, válvulas, etc. Estos objetivos fijan como requerimientos de densidad energética 2 kW- h Kg⁻¹ (6.0 wt. %), 1.5 kW h L⁻¹ (45 g H₂ L⁻¹) para el 2010 y 3 kW-h Kg⁻¹ (9.0 wt.%), 2.7 kW-h L⁻¹ (81 g H₂ L⁻¹) para 2015. En Europa por su parte, la European Hydrogen & Fuel Cell Technology Platform, en su Strategic Research Agenda (SRA) y Deployment Strategy (DS) Documents, han requerido valores de densidad energética de 1.1 kW h L⁻¹ equivalente a una capacidad volumétrica de almacenamiento de hidrogeno de 33 g H₂ L⁻¹ ([Jordá-Beneyto et al. 2007](#)).

Para lograr estos objetivos del DOE, se han propuesto cuatro (4) formas para almacenar hidrógeno: gas comprimido, licuefacción, hidruros metálicos y adsorción. Siendo actualmente, la adsorción física, en especial sobre carbón, el método de almacenamiento más promisorio por su superficie hidrofobica, alta área específica, buena estabilidad térmica ([Armandi et al, 2007](#)) y la más importante, el gas adsorbido puede ser liberado reversiblemente ([Li Zhou, 2005](#)). En este sentido, mucha atención se ha dado a los materiales para el almacenamiento de hidrógeno (AH) con materiales carbonaceos livianos, tales como carbón super activado, nanotubos de carbono, nanofibras de grafito y carbones activados en polvo (CAP) ([Xua, 2007](#); [Nor, 2007](#)).

En los CAP, cuando se usan para el AH, es necesario tener un control especial sobre parámetros tales como el tamaño de poro y su distribución. La textura del poro de los carbones activados depende fuertemente del proceso de activación y de la naturaleza del precursor ([Lozano-Castello, 2001](#)).

En esta investigación, se estudiará los efectos de los parámetros experimentales como son la temperatura de carbonización (TC) y la relación de agente activante – carbón (RAAC) sobre el almacenamiento de hidrogeno (AH), manteniendo constante, parámetros tales como: método de mezcla física, la velocidad de flujo de nitrógeno, material inerte (cenizas), velocidad de calentamiento y método de lavado del carbón.

Para esto, se ha desarrollado un diseño factorial 3^2 aleatorizado con una repetición en el centro.

2. METODOLOGIA Y EXPERIMENTACIÓN

2.1 Diseño de Experimentos

En experimentaciones previas realizadas en el laboratorio¹, se han elaborado diferentes ensayos preparando ACP a diferentes RAAC y TC, con lo cual, se ha corroborado que estos parámetros muestran una alta influencia sobre el AH, como se reporta por varios autores. Por esta razón, se han seleccionado estos como factores para el diseño factorial, con niveles alto y bajo como los que se muestran en la Tabla 1. Siendo, el AH la variable respuesta.

Tabla 1. Niveles de los factores experimentales

Factor	Nivel	Nivel
	Bajo (-1)	Alto (+1)
Temperatura °C	725	775
Relación Agente activante / Carbón	2.0	2.5

2.2 Aparatos

La porosidad de todas las muestras se caracterizaron por adsorción con N_2 (77 K) usando un a Micromeritics ASAP 2020 y los volúmenes de microporo se calcularon a partir de las isothermas de adsorción con la ecuación Dubinin–Radushkevich (DR).

La determinación del AH fue realizado en un aparato hecho completamente y exclusivamente por el laboratorio¹. Este equipo consiste de dos recipientes de almacenamiento, uno para cuantificar la cantidad de hidrógeno inicial y el otro que contiene la muestra de material adsorbente, respectivamente. Por otro lado, posee sensores de presión, conexiones a bombas de vacío y suministro de gas (H_2). Todo el equipo se encuentra dentro de una cabina donde la temperatura es controlada.

2.3 Preparación de la muestra

Una antracita TAISI se utilizó como precursor. El carbón en su forma de roca bruta se trituró y

tamizó a un tamaño de partícula en un intervalo de 100 – 200 μm . El proceso de activación química con KOH se llevó a cabo usando el método de mezcla física, pesando una cantidad de antracita con cantidades variables del agente activante (dependiendo de la relación agente activante/ carbón presentando en la Tabla 1) mezclando todo el contenido en el mismo recipiente de carbonización a temperatura ambiente. La mezcla resultante se carbonizó en un horno tubular horizontal, donde se obtuvieron las temperaturas de carbonización bajo una atmosfera de nitrógeno y a una velocidad de calentamiento constante de 5°C /min. Las muestras se mantuvieron a la temperatura final por 2 horas antes de su enfriamiento sin cortar la atmosfera existente. Posteriormente, todas las muestras se lavaron repetidamente con una solución 0.1 M de HCl hasta lograr un pH neutro, luego se lavaron con agua destilada en un soxlet, hasta que el filtrado se encuentra libre de iones cloro. Las muestras se secaron en un horno mantenido a 110 °C por 24 h.

Todo el trabajo experimental reportado en esta publicación, fue realizado en la Universidad Henri Poincaré (Nancy - Francia) y dirigido por la Ph D Vanessa Fierro.

3. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

Los resultados listados en la Tabla 2 muestran el porcentaje de AH en masa por masa de carbón en un diseño factorial completamente aleatorizado duplicando el punto central. En esta tabla, se muestra las diferentes combinaciones de los factores y la capacidad de almacenamiento en un CAP.

Los resultados obtenidos muestran una fuerte tendencia ascendente con el incremento de la RAAC y una baja influencia de la TC sobre el AH cuando se usan CAP.

Por su parte, a la mayor RAAC (2,50) y a una TC de 775 °C se ha obtenido el mayor valor de AH (5,08 g de Hidrógeno/ g de carbón) a una temperatura de análisis de 298,0 °C; este valor es mas representativo que los obtenidos con relación a diferentes trabajos publicados ([Jorda-Beneyto et al, 2007](#); [Li Zhou, 2005](#)), cuyas temperaturas de análisis se encuentran muy por debajo de la expresada en esta investigación (77 K).

¹ Laboratoire de chimie du Solide Minéral, Faculté des Sciences, Université Henri Poincaré Nancy - France.

Tabla 2. Matriz del diseño experimental y resultados sobre el almacenamiento de hidrógeno

Corr	RAAC [masa/ masa]	TC [°C]	AH [masa/ masa]
1	2,25	750	4.65
2	2,00	750	3.36
3	2,00	725	3.07
4	2,25	750	3.73
5	2,50	775	5.08
6	2,50	750	4.70
7	2,25	775	4.42
8	2,50	725	4.17
9	2,25	725	3.43
10	2,00	775	3.26

La Fig. 1 muestra para cada uno de los puntos del diseño de experimentos una relación directa entre el área superficial BET y el AH, donde los carbones tienen S_{BET} mayores de $2400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, presentando un punto óptimo en $2480 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ correspondiente al máximo de hidrógeno almacenado. Corroborando lo dicho anteriormente, en esta gráfica se muestra que la temperatura no es un parámetro influyente en la formación de una mayor área superficial ni en la formación de la meso porosidad. Se confirma este comportamiento en la Fig. 2, donde se representa el hidrógeno almacenado versus el volumen de poro (DR) para cada uno de las corridas en el diseño de experimentos.

3.1 Diseño de experimentos

En esta investigación se usó una metodología de diseño factorial. El análisis de los resultados se realizó con la ayuda del Statgraphics plus 5.0. Los resultados en la Tabla 3 se utilizan para introducir el modelo de regresión que puede usarse para predecir la respuesta en el intervalo empleado.

La Tabla 3 muestra el análisis ANOVA para el AH. Allí, el factor B (RAAC) es el único que tiene significancia estadística con un nivel de confianza del 95%. Por lo tanto, sí se considera

solo este factor, es posible maximizar el AH incrementando la RAAC.

Por otro lado, el factor A, (TC), este se encuentra en el límite de la prueba haciéndose necesario la elaboración de más experimentos para verificar su influencia. Las interacciones entre factores se muestran en la Fig. 3, el ANOVA indica que no tienen significancia estadística al nivel de confianza trabajado. En la Fig. 4 se muestra el diagrama de Pareto respectivo.

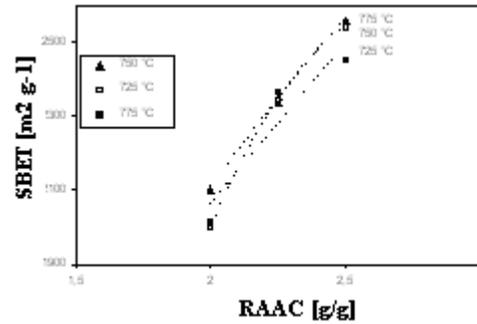


Fig. 1. Variación de la SBET con la RAAC

En la Fig. 5, se muestra el efecto de los factores sobre el AH, el otro factor se deja en su valor medio. Se observa la menor influencia de la TC. Por otra parte, la RAAC influye fuertemente el AH, aumentando este con una tendencia lineal.

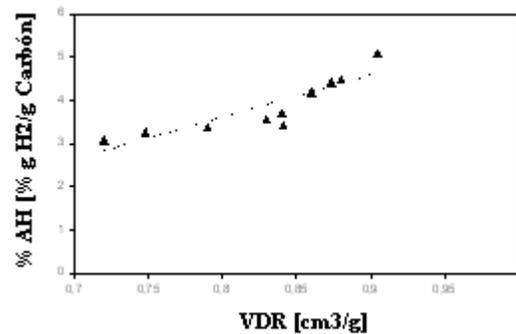


Fig. 2. Variación de la masa de hidrógeno almacenado con el volumen de poro DR

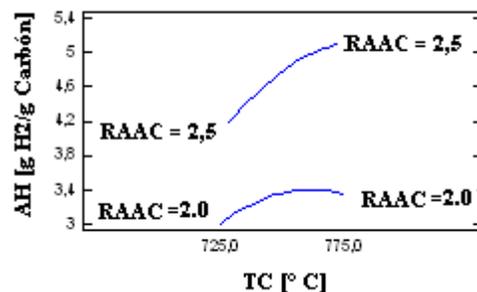


Fig. 3. Gráfico de interacción entre la TC y la RAAC.

Tabla 3. ANOVA para el AH

Factores	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Media Cuadrada	F ₀	Valor p
(AH R ² =0,889)					
A: TC	0,731001	1	0,731001	5,91	0,0719
B:RAAC	3,020810	1	3,020810	24,42	0,0078
AA	0,081594	1	0,081594	0,66	0,4623
AB	0,128737	1	0,128737	1,04	0,3653
BB	0,017793	1	0,017793	0,14	0,7238
Total error	0,494770	4	0,123692		

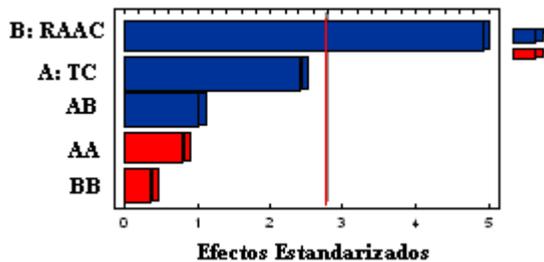


Fig. 4. Diagrama de Pareto para el AH

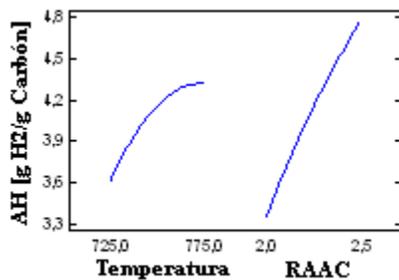


Fig. 5. Gráfico de efectos principales para el AH.

En la tabla ANEn la tabla ANOVA se ilustran los efectos e interacciones de los factores sobre el AH. Usando la metodología descrita en (Montgomery ,1997) y el Statgraphics Plus 5.0 para analizar los resultados; el modelo empírico final para el AH sobre carbones activados en polvo, despreciando el coeficiente A² por su baja contribución, se representa por la ecuación

$$\hat{y} = -139.636 - 0.398A - 12.402B + 0.028AB - 1.397B^2$$

siendo \hat{y} el AH y los coeficientes A, AB, B son la TC, la interacción entre TC- RAAC y RAAC, respectivamente. El coeficiente de determinación de éste modelo es del 89%. La ecuación puede usarse para predecir los perfiles del AH con la TC y la RAAC.

3.2 Modelo de regresión de un diseño 3²

La Fig. 6 muestra la gráfica de la distribución normal del error predicho por el modelo de regresión para el AH. Esta confirma la influencia del factor B (RAAC) al caer éste lejos de la línea de regresión

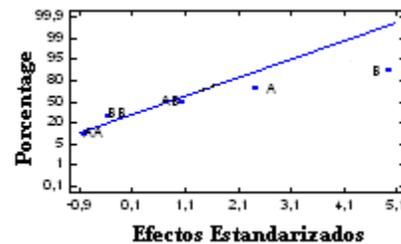


Fig. 6. Gráfico de la probabilidad Normal sobre el AH

4. CONCLUSIONES

Se realizaron una serie de experimentos, utilizando un diseño de experimentos factorial 3², variando la TC y la RAAC para estudiar el

efecto sobre el AH sobre carbones activados en polvo. De acuerdo con los resultados obtenidos y el análisis estadístico con un nivel de confianza del 95%, a RAAC altas (2.5) y TC de 775 °C en el proceso de carbonización favorecen una mayor cantidad de hidrógeno almacenado cuando se usa carbón activado en polvo.

Con los resultados estadísticos se concluye que la TC no afecta de manera significativa la cantidad de hidrógeno almacenado cuando se utilizan CAP.

Con los datos experimentales se ha encontrado un modelo de regresión empírico

$$\hat{y} = -139.636 - 0.398A - 12.402B + 0.028AB - 1.397B^2$$

que es de utilidad práctica para predecir el AH cuando se hace variar la TC y la RAAC dentro del intervalo que se ha analizado. Este modelo representa en un 89% de la variabilidad observada, siendo la RAAC el parámetro más importante y representativo dentro de este.

Para la obtención del valor óptimo en AH, experiencias con mayores valores de RAAC a las utilizadas en este estudio podrían ser necesarias.

El valor de AH (5,08 g de Hidrógeno/g de Carbón) obtenido con una TC de 775 °C, una RAAC de 2.5 y una temperatura de análisis de 298 K, es un resultado de gran importancia científica, ya que al ser comparado con trabajos científicos donde se utiliza CAP para el AH, reportan valores muy por debajo del valor logrado en esta investigación a temperaturas de análisis bastante bajas (77 K).

Por último, todos los artículos científicos que relaciona el AH sobre CAP con parámetros como los estudiados en el presente trabajo, realizan un estudio del efecto individual, sin tener en cuenta los efectos de los otros parámetros sobre la variable respuesta, por esta razón fue llevado a cabo esta investigación, considerándose como uno de los aportes más valiosos en la técnica del AH sobre CAP.

AGRADECIMIENTO

Los autores dan gracias al Proyecto Lignocarb (Alfa II 0412) por el soporte financiero del proyecto de investigación, al Laboratoire de Chimie du Solide Mineral, Université Henri Pontcaré, Nancy – France y al grupo de Pulpa y Papel, Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín, Colombia.

REFERENCIAS

- Comisión de las Comunidades Europeas (2001). Comunicación de la comisión al parlamento europeo, al consejo, al comité económico y social y al comité de las regiones. Bruselas.
- Demirbas A (2007). Progress and recent trends in biofuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, **33**: 1–18.
- D.K. Ross (2006). Hydrogen storage: The major technological barrier to the development of hydrogen fuel cell cars, *Vacuum*, **80**: 1084–1089.
- D. Lozano-Castelló, M.A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla- Amorós, A. Linares-Solano (2001a). Preparation of activated carbons from Spanish Anthracite I. Activation by KOH. *Carbón*, **39**: 704 – 49.
- D. Lozano-Castelló, M.A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla- Amorós, A. Linares-Solano (2001b). Preparation of activated carbons from Spanish Anthracite I. Activation by NaOH. *Carbon*, **39**: 751 – 59.
- D. Lozano-Castello, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, D.F. Quinn (2002). Activated carbon monoliths for methane storage: influence of Binder. *Carbon*, **40**: 2817– 25.
- D.C Montgomery (1997). Design and Analysis of Experiments, Wiley, New York.
- Fatima O. Erdogan, Turkan Kopac (2007). Dynamic analysis of sorption of hydrogen in activated carbon. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- G. Hermosilla-Lara, G. Momen, P.H. Marty, B. Le Neindre, K. Hassouni (2007). Hydrogen storage by adsorption on activated carbon:

Investigation of the thermal effects during the charging process. *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**: 1542 – 1553.

L'hydrogène : vecteur énergétique du futur?. Panorama 2004. Institut Français du Pétrole (IFP). Paris (France). Decembre 2003.

B. Eliasson, U. Bossel. The Future of the Hydrogen Economy: Bright or Bleak?, , Proceedings, THE FUEL CELL WORLD, Lucerne / Switzerland, July 2002.

Li Zhou (2005). Progress and problems in hydrogen storage methods. *Renewable and sustainable energy reviews*, **9**: 395 – 408.

M.A. de la Casa-lillo, F. Lamari-Darkrim, D. Cazorla- Amorós, A. Linares-Solano (2002). Hydrogen storage in activated carbons and activated carbon fibers. *J. Phys. Chem. B*, **106**: 10930 – 4.

M. Jordá-Beneyto, D. Lozano-Castelló, F. Suarez-García, D. Cazorla-Amorós, Á. Linares-Solano (2007). Advanced activated carbon monoliths and activated carbons for hydrogen storage, Microporous and Mesoporous Materials.

M. Armandi, B. Bonelli, I. Bottero, C. Otero Areán, E. Garrone (2007). Synthesis and characterization of ordered porous carbons with potential applications as hydrogen storage media. *Microporous and Mesoporous Materials*. **103** : 150–157.

Nor Hasridah Abu Hassan, Abdul Rahman Mohamed, Sharif Hussein Sharif Zein (2007). Study of hydrogen storage by carbonaceous material at room temperature. *Diamond & Related Materials*, **16**: 1517–23.

Pierre Bernard, Richard Chahine (2007). Storage of hydrogen by physisorption on carbon and nanostructured materials. *Scripta materialia*, **56**: 803 – 8.

W.-C. Xua,, K. Takahashia,Y. Matsuo,Y. Hattori, M. Kumagai, S. Ishiyama, K. Kaneko, S. Iijima (2007). Investigation of hydrogen storage capacity of various carbon

materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**: 2504 – 2512.

SOBRE LOS AUTORES

Gabriel Cano

Aspirante a Ph-D en Ingeniería en la Universidad Pontificia Bolivariana, Diplome Supérieur de L'Université de Nancy I en Physique & Chimie de la Matière et des Matériaux con mención Honorable de la Université Henri Poincaré (Nancy – Francia), Especialista en Ingeniería Ambiental de la Universidad Pontificia Bolivariana, Ingeniero Químico de la Universidad Nacional de Colombia. Área de interés investigativo: Biocombustibles y Medio Ambiente.

Jorge Velásquez

Investigador del Grupo Pulpa y Papel de la Universidad Pontificia Bolivariana. Ph.D. en Ingeniería Química de la Universitat Rovira i Virgili (Tarragona-España). Maestro en Ciencias de Productos Forestales de la Universidad de Guadalajara (Guadalajara-Mexico). Ingeniero Químico de la Universidad Pontificia Bolivariana (Medellín-Colombia). Principales áreas de interés investigativo: Aprovechamiento de Residuos Lignocelulósicos y Simulación de Procesos Químicos.

Vanessa Fierro

Investigador del CNRS. PhD en Ingeniería Química de la Universitat Rovira i Virgili (Tarragona-España). Principales áreas de interés investigativo: Catálisis y Carbón activado