



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

LICENCIATURA EN CIENCIA DE MATERIALES SUSTENTABLES

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES,
UNIDAD MORELIA

Producción de $NaAlH_4$ por molienda mecánica
de los precursores NaH y Al proveniente del
reciclaje de latas de refresco

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

LICENCIADO EN CIENCIA DE MATERIALES
SUSTENTABLES

P R E S E N T A

RICARDO GUERRERO ORTIZ

DIRECTOR DEL TRABAJO: DRA. KARINA SUÁREZ
ALCÁNTARA

MORELIA, MICHOACÁN

OCTUBRE, 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES, UNIDAD MORELIA
SECRETARÍA GENERAL
SERVICIOS ESCOLARES

LIC. IVONNE RAMÍREZ WENCE

DIRECTORA

DIRECCIÓN GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR

PRESENTE

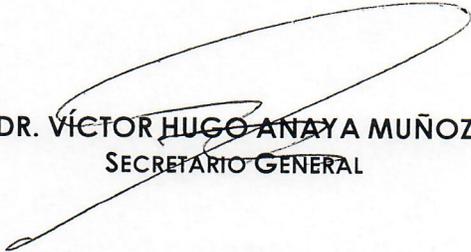
Por medio de la presente me permito informar a usted que en la **sesión ordinaria 08** del **H. Consejo Técnico** de la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES) Unidad Morelia celebrada el día **24 de agosto del 2018**, acordó poner a su consideración el siguiente jurado para la presentación del Trabajo Profesional del alumno **Ricardo Guerrero Ortiz** de la Licenciatura en **Ciencia de Materiales Sustentables**, con número de cuenta **415070115**, con la tesis titulada: "Producción de NaAlH_4 por molienda mecánica de los precursores NaH y Al proveniente de reciclaje de latas de refresco", bajo la dirección como **tutor** de la Dra. Karina Suárez Alcántara.

El jurado queda integrado de la siguiente manera:

Presidente: Dr. Oracio Navarro Chávez
Vocal: Dra. Yesenia Arredondo León
Secretario: Dra. Karina Suárez Alcántara
Suplente: Dr. Rigoberto López Juárez
Suplente: Dr. José Núñez González

Sin otro particular, quedo de usted.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Morelia, Michoacán a, 18 de septiembre del 2018.



DR. VÍCTOR HUGO ANAYA MUÑOZ
SECRETARIO GENERAL

CAMPUS MORELIA

Antigua Carretera a Pátzcuaro N° 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta
58190, Morelia, Michoacán, México. Tel: (443)689.3500 y (55)56.23.73.00, Extensión Red UNAM: 80614
www.enesmorelia.unam.mx

Agradecimientos Institucionales

Agradezco a la UNAM, mi alma mater y a la ENES Morelia, las cuales me formaron durante toda la carrera, a la Licenciatura en Ciencia de Materiales Sustentables por todas las experiencias que me ha dado, los amigos que me dio, las risas, los llantos y las buenas aventuras que viví.

Trabajo realizado en la Unidad Morelia del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM y al financiamiento UNAM - DGAPA - PAPIIT IA100817/28: Estudio del comportamiento masivo de NaAlH_4 como material de almacenamiento de hidrógeno a partir de Al reciclado.

A la Dra. Karina Suárez Alcántara, por permitirme participar en este proyecto, que me permitió aprender mucho y genera conciencia sobre el futuro de nuestro país.

Al departamento de servicios escolares, que pese al trabajo administrativo, siempre respondían mis dudas y me ayudaban con mis trámites.

A mi jurado conformado por:

Dr. Oracio Navarro Chávez

Dra. Karina Suárez Alcántara

Dra. Yesenia Arredondo León

Dr. Rigoberto López Juárez

Dr. José Núñez González

Agradecimientos Personales

Al Dr. Alejandro Ibarra y la Dra. Yesenia Arredondo, por ser las personas que me guiaron durante toda la licenciatura, que me apoyaron cuando me quise dar por vencido y abandonar todo, por ser mis mentores, amigos, más allá de ser mis profesores.

Al Mtro. Rogelio Tena, por el refinamiento Rietveld de las muestras hidrogenadas.

A la profesora Samira, por ser una gran amiga, con la cual aprendí inglés más allá del salón.

A la Dra. Criseida, por motivarme a buscar afuera de la escuela, conocer que hay aparte del salón de clases y aprender de otra manera.

A mis amigas Mariana, Nefer y Tania, que estuvieron conmigo desde el inicio de la carrera, que me hicieron vivir buenas aventuras como roomies, que son amigos que se quedan para toda la vida.

A mi amiga Ana Brenda, con quien inicié la carrera y que me apoyó en todo, que me aguantó en mis buenos y malos momentos, y que pese a la distancia siempre estará conmigo donde sea.

A mi amiga Vianey, que juntos comenzamos esta aventura y juntos la terminamos, por todo el apoyo que me brindó.

Finalmente, agradezco a mi amiga Fátima, con quien inicié la vida de independencia, comenzar juntos la vida de un estudiante foráneo, perdernos en el transporte y quejarnos de lo triste que era vivir solos.

Dedicatoria

A mis padres dedico este trabajo, ya que sin su ayuda y su apoyo incondicional, jamas habría podido llegar hasta esta parte de mi vida, pese a los problemas, jamás me dejaron solo y sé que jamás lo harán.

A mis hermanos, para que se motiven y vean que si yo lo logre, ellos también pueden hacerlo.

Resumen

El presente trabajo se centra en la síntesis y caracterización de $NaAlH_4$ para su uso como material de almacenamiento de Hidrógeno. Este estudio plantea realizar esta síntesis ($NaAlH_4$) mediante el reciclaje de latas de aluminio.

En el primer capítulo se describe un panorama actual de la sociedad, respecto a estados de salud humana y ambiental, así como los cambios en el sector automotriz, que tratan de mitigar el cambio climático.

En el capítulo 2, el objetivo principal y los específicos de esta investigación están formalizados. Mientras tanto, el capítulo tres describe los antecedentes del presente trabajo: el hidrógeno como un vector de energía, el aluminio a nivel industrial y su reciclaje, y todos los materiales utilizados para almacenar el hidrógeno.

En el capítulo cuatro, se describen la metodología experimental de síntesis y la caracterización utilizada. En el capítulo cinco, se presentan los resultados de la investigación. En el capítulo seis, los resultados se comparan con los obtenidos en estudios similares. El capítulo siete aborda las pruebas de hidrogenación y deshidrogenación, a mayor escala, para equiparar las operaciones en una etapa industrial. Finalmente, el capítulo ocho presenta las conclusiones de la investigación.

Abstract

The present work is focused on synthesis and characterization of $NaAlH_4$, as Hydrogen storage material. This study proposes the synthesis of $NaAlH_4$ by using aluminum cans, i.e. recycling Al-cans.

In the first chapter gives a current overview of society, regarding human and environmental health states, as well as changes in the automotive sector, which seek to mitigate climate change.

In chapter two, the main goal and the specific objectives of this investigation are formalized. Meanwhile, chapter three describes the background that substantiates the present work: Hydrogen as an energy vector, Aluminum to the industry level and its recycling, and all the materials used to store the Hydrogen.

In chapter four, experimental methodology of synthesis and the characterization used are described. In chapter five the results of the research are presented. In chapter six the results are compared to those obtained in similar studies. Chapter seven addresses Hydrogenation and Dehydrogenation tests, in a larger scale, in order to equate the operations in an industrial stage. Finally, chapter eight presents the conclusions of the investigation.

Índice general

Resumen	VI
Abstract	VII
Introducción	1
Descripción del problema	4
Justificación	4
Objetivos	6
Objetivo general	6
Objetivo específicos	6
1 Marco teórico	7
1.1 El hidrógeno como vector energético	7
1.1.1 Economía del hidrógeno	9
1.1.2 Producción de hidrógeno	11
1.1.3 Aspectos ambientales del hidrógeno	17
1.1.4 Aplicaciones del hidrógeno	20
1.2 El aluminio a nivel industrial y su reciclaje	26
1.2.1 Producción de aluminio	27
1.2.2 Aplicaciones del aluminio	29
1.2.3 Reciclaje del aluminio	34
1.3 Materiales para almacenamiento de hidrógeno	39
1.3.1 Almacenamiento de hidrógeno	39
1.3.2 NaAlH_4 como material almacenador de hidrógeno	46

1.3.3	Aspectos termodinámicos del almacenamiento de hidrógeno	49
1.3.4	Aspectos cinéticos del almacenamiento de hidrógeno	50
2	Metodología	52
2.1	Materiales de Partida	52
2.2	Preparación de muestras	54
2.3	La molienda mecánica	54
2.4	Difracción de rayos X (DRX)	56
2.5	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	57
2.6	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)	58
2.7	Curvas isotermas de presión-composición (PCI) de reacciones de Hidrogenación / Dehidrogenación	59
2.8	Análisis térmico por desorción/adsorción programada por temperatura (TPD/TPA)	59
3	Resultados y Discusión	61
3.1	Caracterización de los materiales molidos	61
3.1.1	Microscopía electrónica de barrido	61
3.1.2	Difracción de rayos X (DRX)	64
3.2	Reacciones de hidrogenación / dehidrogenación, curvas pseudo-cinéticas	65
3.2.1	Activación y primera hidrogenación	65
3.2.2	Primera dehidrogenación	67
3.2.3	Segunda y tercera hidrogenación / dehidrogenación	68
3.3	Reacciones de hidrogenación / dehidrogenación, curvas PCT	70
3.4	Caracterización de los materiales hidrogenados	73
3.4.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	73
3.4.2	Difracción de rayos X (DRX)	75
3.4.3	Espectroscopia de Infrarrojo (FT - IR)	77
4	El tanque de almacenamiento de hidrógeno	78
4.1	Diseño mecánico de un tanque de almacenamiento de hidrógeno con 300g de NaAlH_4	79

4.2	Construcción de un tanque de almacenamiento de hidrógeno con 300g de mezcla precursora NaH + Al/5 % peso TiF_3 / 1 % peso nanotubos de carbono	82
4.3	Operación de un tanque de almacenamiento de hidrógeno	85
5	Conclusiones y perspectivas	87
	Bibliografía	89

Índice de tablas

Tabla 1.1.1	Celdas de combustible. Tabla tomada de [21]	22
Tabla 1.3.1	Materiales Hidrurados. Tabla tomada de [44]	45
Tabla 1.3.2	Alanatos para almacenamiento de hidrógeno. Tabla tomada de [44]	46
Tabla 1.3.3	Costo. Tabla tomada de [50]	48
Tabla 2.1.1	Composición de la aleación 6061. Tabla tomada de [54]	53
Tabla 3.3.1	Almacenamiento de H_2	72
Tabla 4.1.1	Características del Tanque. Tabla tomada de [62]	81
Tabla 4.2.1	Acero inoxidable 316L. Tabla tomada de [66]	82

Índice de figuras

1.1.1	Transición Energética. Tomada de [16]	12
1.1.2	Rutas de producción de hidrógeno. Tomada y editada de [5]	14
1.1.3	Energía Eólica. Tomada y editada de [5]	15
1.1.4	Energía Solar - Electrólisis. Tomada y editada de [5]	15
1.1.5	Energía Solar - Fotocatálisis. Tomada y editada de [5]	16
1.1.6	Energía Solar - Termoquímica. Tomada y editada de [5]	16
1.1.7	Tendencia Energética. Tomada y editada de [15]	18
1.1.8	Producción, almacenaje y aplicaciones. Tomada de [20]	21
1.1.9	Celdas de combustible portátil comercial. Tomada de [22]	24
1.1.10	Celda de combustible estacionaria. Tomada de [22]	24
1.1.11	Vehículo de H_2 comercial. Tomada de [22]	25
1.1.12	Transbordadores de combustible H_2 . Tomada de [22]	26
1.2.1	Latas de aluminio. Tomada de [27]	30
1.2.2	Aplicaciones del aluminio. Tomada de [29]	31
1.2.3	Diferentes aleaciones para rines. Tomada de [32]	33
1.2.4	Color dorado del bronce de aluminio. Tomada de [33]	34
1.2.5	Reciclaje de aluminio. Tomada de [35]	35
1.2.6	Agentes del reciclaje. Adaptado de [41]	37
1.3.1	Aplicaciones automovilísticas. Tomada de [45]	40
1.3.2	Tanque a alta presión. Tomada de [47]	41
1.3.3	Tanque criogénico. Tomada de [48]	43
1.3.4	Estructura cristalina de $NaAlH_4$ y Na_3AlH_6 . Tomada de [49]	47
1.3.5	Síntesis de $NaAlH_4$	48

1.3.6	Diagrama de presión y temperatura para el sistema $NaAlH_4 / Na_3AlH_6 / NaH + Al$	50
2.0.1	Síntesis de $NaAlH_4$	53
2.2.1	Aluminio recortado	54
2.3.1	Vial de molienda construido en acero inoxidable 316L	55
2.3.2	Cámara de guantes, donde se preparan las muestras.	55
2.3.3	Molino planetario PQ-N04 Ball Mill	56
2.4.1	Equipo de rayos X BRUKER D2 Phaser.	56
2.5.1	Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-IT300	57
2.6.1	Equipo de infrarrojo NICOLET iS10	58
2.7.1	IsobHP-100	60
2.8.1	Franky	60
3.1.1	Nanotubos de carbono	62
3.1.2	Molienda de NaH + Al con catalizador y nanotubos - 3,000 X	62
3.1.3	Molienda de NaH + Al con catalizador y nanotubos - 7,000 X	63
3.1.4	DRX de los precursores y la molienda	64
3.2.1	Curva de activación del NaH + Al (latas)	66
3.2.2	Primera dehidrogenación y punto de liberación de H_2	67
3.2.3	Segunda hidrogenación	68
3.2.4	Segunda dehidrogenación	69
3.2.5	Tercera hidrogenación	69
3.2.6	Tercera dehidrogenación	70
3.3.1	Curva PCT para $NaAlH_4$ a diferentes temperaturas	73
3.4.1	SEM - Hidrogenación (Franky)	74
3.4.2	SEM - Hidrogenación (Isorb)	75
3.4.3	DRX de la molienda e hidrogenación	76
3.4.4	Infrarrojo de la molienda hidrogenada a diversas temperaturas	77
4.1.1	Interrelación de las distintas propiedades y las variables de diseño. Tomada de [63]	80

4.1.2	Partes del tanque. Tomada y editada de [62]	80
4.2.1	Cuerpo del tanque	83
4.2.2	Filtro	83
4.2.3	Accesorios	84
4.3.1	Equipo de pruebas	86

Introducción

La sociedad en la cual vivimos actualmente sufre de diversos problemas complejos. Uno de muy importante que nos afecta es el ambiental. Informes de la Organización Mundial de la Salud indican que en el año 2012 se produjeron cerca de 3.7 millones de muertes imputables a los problemas ambientales ocasionados por los gases de efecto invernadero. También se reporta que el sistema de transporte, en sus diversas vertientes, ocasiona entre el 15 % y 70 % de la contaminación en grandes ciudades [1].

El transporte automotriz es uno de los múltiples factores que contribuyen al problema del calentamiento global. En México, la rama industrial del sector automotriz ha crecido de tal manera que compañías como Nissan, Honda, Volkswagen y Mazda han decidido invertir en el territorio mexicano. Con una suma de inversión del orden de 19,000 millones de dólares, se generó en 2014 la producción interna de automóviles del orden de 3.2 millones de unidades [2].

El mayor problema es que todos los vehículos producidos requieren energía para su funcionamiento, la cual se obtiene a partir de hidrocarburos. Lo anterior nos genera dos problemas directamente: el primero es que los hidrocarburos son un recurso energético que se está terminando, lo cual tiene el potencial de generar crisis económicas y problemas políticos. El segundo problema es que el consumo desmedido de los hidrocarburos genera gases de efecto invernadero, los cuales dan soporte al cambio climático. En México, con sólo el 20 % para consumo interno de la producción automotriz, se generan alrededor de 148 millones de toneladas de dióxido de carbono (CO_2) (cifras estimadas por el Panel Intergubernamental en Cambio Climático (IPCC) para 2011) [3]. Por tal motivo, se deben buscar alternativas a este problema en particular.

Entre las varias propuestas para intentar solucionar este problema, se han diseñado autos eléctricos, de los cuales se han visualizado rápidamente sus limitantes. Los automóviles eléctricos conforman un nuevo sector industrial que crece anualmente a un ritmo acelerado apoyado por programas intergubernamentales. Otros programas comerciales disponibles para la adquisición de los vehículos son ofrecidos por instituciones bancarias (como BBVA) o programas gubernamentales. Gracias a todo ello empresas como Tesla tiene previsto para 2018 una producción de 500 mil unidades [4].

Sin embargo, la compra de un vehículo de este tipo representa una inversión entre 20,000 y 100,000 USD dependiendo del modelo y la marca. Esto lo convierte en una alternativa costosa en comparación de los automóviles con motor de combustión a gasolina o diesel, además de que requiere de una instalación especializada en el hogar para poder recargar el vehículo. Su costo oscila entre los 1,100 y 1,200 USD, incluyendo la instalación [4], lo que lo hace poco práctico para una familia promedio de México, ya que la batería requiere ser recargada alrededor de 8 horas o más.

El hacer uso del hidrógeno como vector energético de alto impacto tiene sus ventajas y desventajas como los sistemas actuales, pero tiene una mayor ventaja competitiva, ya que nos da una mayor autonomía y seguridad ambiental. En este caso, sería necesario cambiar los sistemas actuales de combustión por celdas electroquímicas. La combustión que genera tiene sólo como subproducto agua, que puede ser recuperada y utilizada en algún otro proceso del mecanismo del vehículo o solamente se deja escapar al ambiente.

La producción de hidrógeno requiere de un consumo energético que hoy en día proviene de una fuente fósil. Son dos los procesos que nos permiten su producción hoy en día: la hidrólisis del agua o el reformado de catalítico de metano. Ambos procesos son muy contaminantes; el primero hace uso de electricidad que proviene de la quema de combustibles fósiles en centrales eléctricas. El segundo genera como subproducto CO o CO_2 . Por lo anterior, se buscan alternativas como la energía solar, que al producir una corriente eléctrica limpia puede producir una electrólisis limpia, con lo cual, el ciclo de producción de H_2 es más limpio y a un menor costo

productivo a largo plazo [5]. La fermentación, por otro lado es una técnica que permite obtener H_2 de manera ambientalmente amigable, ya que se parte de materia orgánica en descomposición por una metodología natural [6]. Por otro lado, el almacenamiento del hidrógeno es otro problema igual de complejo que su producción. Existen en la actualidad 3 maneras de almacenarlo [6][7]:

- Almacenamiento a alta presión (70MPa).
- Almacenamiento a bajas temperaturas (-252.8 °C).
- Almacenamiento por absorción y desorción en algún compuesto químico, también conocido como almacenamiento *sólido*.

De las tres, se ha demostrado que la última es la más viable, ya que permite trabajar en condiciones más favorables de presión y temperatura. Compuestos como los alanatos o los borohidruros son buenos candidatos para tal finalidad. Un compuesto representativo es el alanato de sodio ($NaAlH_4$) el cual puede ser producido a partir de hidruro de sodio (NaH) y aluminio (Al), sin solventes contaminantes como el tetrahidrofurano (THF). De manera convencional, el $NaAlH_4$ se produce por medio de una reacción entre NaH y tricloruro de aluminio ($AlCl_3$), hidruro de aluminio (AlH_3) o Al en presencia de un disolvente como THF y a presión de hidrógeno. El THF es un solvente orgánico peligroso que se caracteriza por generar peróxidos explosivos; además de que requieren condiciones precisas como lo son: una temperatura que oscile entre 100 °C y 200 °C y una presión de 10 a 20 MPa de H_2 . Por lo anterior, a escala industrial no se ha podido llevar acabo la producción de $NaAlH_4$ [8][9]. Una alternativa de síntesis implica hacer uso de la molienda mecánica. La molienda mecánica (MM) conlleva un gran ahorro en múltiples aspectos, entre ellos, los energéticos y ambientales, ya que no se requiere el uso de disolventes orgánicos como el THF, para producir un material de ingeniería, además de que el tiempo de síntesis es menor.

El hacer uso de un material reciclado (latas de aluminio) para producir un material de aplicaciones energéticas vuelve nuestro proceso sustentable y ayuda a la solución del cambio climático.

Descripción del problema

Una manera de mitigar este problema (la generación de grandes cantidades de gases de efecto invernadero) es hacer uso de otros combustibles alternativos como el hidrógeno, el cual, al realizar una oxidación electroquímica, libera energía que puede ser transformada en energía eléctrica. La energía eléctrica a su vez puede ser transformada en energía mecánica, permitiendo mover los automóviles de manera independiente de los hidrocarburos. El único residuo generado de este proceso es el agua.

Una complicación para el uso masivo de pilas de combustible es el almacenamiento de hidrógeno. Ya que son pocas las maneras en las que se puede almacenar: como gas a altas presiones o como líquido bajo condiciones criogénicas. Ambos métodos requieren de un consumo energético muy alto. La mejor forma de almacenar el hidrógeno es en un compuesto sólido, generalmente nano - micro cristalino.

Investigaciones actuales, han demostrado que la síntesis del compuesto $NaAlH_4$ por molienda mecánica es viable partiendo de los precursores: NaH y Al. Una de las alternativas de producción del $NaAlH_4$ es hacer uso de Al reciclado, bajo el entendido de que no se le dará un tratamiento previo, solo una limpieza en caso de contener algún residuo orgánico con agua y jabón. De esta manera, se vuelve una alternativa sustentable, más eficiente, barata y sin generar tantos contaminantes.

Justificación

El uso del hidrógeno como alternativa energética a los hidrocarburos un salto enorme en cuestiones ambientales y energéticas. Los beneficios que se obtienen de ello son significativos, simplemente el no generar gases de efecto invernadero lo hace una alternativa atractiva a corto plazo. De lo contrario, continuar con una dependencia tan intensa de los hidrocarburos nos puede llevar a un punto de colapso económico y social. Sin embargo, las tecnologías del hidrógeno

tienen varias problemáticas que se deben solucionar, previamente como lo son su producción y almacenamiento sustentable.

En un escenario energético basado en el uso del hidrógeno, existen múltiples alternativas para la producción, como son la hidrólisis o fermentación, las cuales son complejas cada una a su manera. El almacenamiento es el otro gran problema. El hidrógeno es un gas complicado de manejar, ya que tiende a comportarse de forma violenta bajo ciertas condiciones. Por ello, el hacer uso de materiales porosos, son una mejor alternativa en comparación de la alta presión y la forma líquida, respecto a seguridad.

La producción de compuestos como $NaAlH_4$, tiene dos variantes, una química en solvente orgánico y otra química en reacción sólido – gas. La primera es compleja, ya que requiere de compuestos altamente contaminantes, peligrosos y potencialmente cancerígenos. La mejor alternativa es por reacción sólido - gas, ya que no implica el hacer uso de disolventes peligrosos, además de que el tiempo de reacción, es mucho menor.

Se ha comprobado que el alanato de sodio puede absorber y liberar hidrógeno de forma reversible. Los estudios básicos ya reportados han hecho uso de materiales puros, como aluminio granular. Pero se deben buscar alternativas. En el presente trabajo se comprobó que, haciendo uso de materiales como aluminio proveniente de las latas de refresco o cerveza, se puede producir un material almacenador de hidrógeno, sin que esté presente alguna reacción secundaria, tanto al producir el compuesto, como al absorber y liberar hidrógeno.

Objetivos

Objetivo general

Producir por molienda mecánica y posterior hidrogenación $NaAlH_4$ para almacenamiento de hidrógeno a partir de NaH y Al proveniente del reciclaje de latas de Al.

Objetivos específicos

Los objetivos específicos que contribuirán a desarrollar el *objetivo general* del trabajo son los siguientes:

- Producir la mezcla precursora de $NaAlH_4$ por molienda mecánica a partir de NaH y Al reciclado.
- Caracterización fisicoquímica de la mezcla precursora de $NaAlH_4$ por infrarrojo, rayos X de polvos y microscopía electrónica de barrido.
- Establecer las condiciones adecuadas de hidrogenación (formación de $NaAlH_4$) y deshidrogenación (regresar a NaH y Al).
- Caracterizar los materiales hidrogenados y deshidrogenados por infrarrojo, rayos X de polvos y microscopía electrónica de barrido.
- Producir 300 gramos de mezcla precursora y aplicarlo en un tanque de almacenamiento.

Capítulo 1

Marco teórico

1.1. El hidrógeno como vector energético

En la actualidad, toda sociedad necesita de sistemas energéticos para poder funcionar de una manera eficiente y tener un desarrollo adecuado para todos sus miembros.

El sistema de energía debe ser capaz de extraer energía de una fuente inicial, preferentemente de una fuente renovable, para posteriormente ser transferido a un medio de almacenamiento, por ejemplo el hidrógeno. Por medio del hidrógeno, es posible almacenar grandes cantidades de energía, con la posibilidad de realizarse de forma limpia, que a diferencia de otros procesos y sistemas, no genera residuos. [10].

La ruta actual de energía, desde el recurso energético primario hasta el uso final, tiene varias necesidades que pueden ser vistas como fuentes de oportunidad para realizar cambios o mejoras. En primer lugar, los recursos primarios están generalmente disponibles en un lugar diferente del lugar de demanda de energía. Ejemplo de ello puede ser México, donde sus grandes ciudades requieren de un consumo elevado de energía, mismo que no producen, dado que no se tienen los recursos a la mano. Por tal motivo lo importan de otras zonas. Esto implica, en la casi totalidad de los casos, la necesidad de transporte de energía. Existen dos sistemas principales de

transporte (todo depende del tipo de energía): cableado eléctrico o tubería para hidrocarburos [11]. Aunado a ello, la necesidad de satisfacer de forma continua la demanda de energía hace necesario un almacenamiento constante.

Una herramienta que permite el transporte y almacenamiento de energía se llama vector energético, el cual se puede definir de la siguiente manera [10]:

“Un vector energético permite transferir, en espacio y tiempo, una cantidad de energía”

Por lo tanto, los vectores energéticos permiten que la energía esté disponible para su uso a una distancia de tiempo y espacio de la fuente de producción o transformación de la misma, siendo los principales vectores de energía de acuerdo a su uso [10]:

- Gasolina
- Electricidad
- Hidrógeno y fuentes sintéticas
- Radiación

Los cuales son primero transportados de a los sitios donde se les necesita. Después estos vectores son transformados a otras formas de energía, por ejemplo:

- Gasolina → Energía Química (Combustión) → Energía Mecánica o Eléctrica
- Electricidad → Energía Mecánica o Luminosa
- Hidrógeno y fuentes sintéticas → Energía Química o Eléctrica
- Radiación → Energía Térmica

Por otro lado, el consumo inmoderado de materias primas energéticas nos puede llevar a un colapso social. Por lo cual se deben buscar alternativas a la demanda energética sin verse afectado

el medio ambiente. Sustituir millones de barriles diarios de petróleo con su elevada densidad energética, hace necesario el uso de tecnologías de punta. Existen múltiples alternativas, pero se deben tener en cuenta el impacto ambiental, la generación de mano de obra y la disponibilidad de materias primas locales. Entre las soluciones, se encuentra el hidrógeno, el cual permite alcanzar el objetivo de “cero emisiones contaminantes por monóxido de carbono y CO_2 ” haciendo referencia al nulo consumo de recursos petroleros y sus derivados para satisfacer las demandas de la sociedad [10] [12].

1.1.1. Economía del hidrógeno

El suministro de energía a la humanidad en los últimos dos siglos se ha basado exclusivamente en combustibles fósiles como el carbón durante el siglo XIX, así como petróleo crudo y el gas natural en el siglo XX. Lamentablemente, esta economía basada en los combustibles fósiles ha dado lugar a una serie de nuevos desafíos que se enfrentan desde el siglo XIX, pero que han tenido una gran repercusión en la actualidad. Ejemplo de ello, son el calentamiento global, cambios climáticos debidos a la liberación de cantidades crecientes de CO_2 , aire urbano de pobre calidad, enfermedades crónicas y la reducción en el suministro mundial de petróleo crudo, que podría alcanzar el denominado pico de Hubbert alrededor del año 2011-2020 [13].

En 1874, el escritor de ciencia ficción Julio Verne publicó un libro titulado “*La isla misteriosa*”, donde narra la aventura de cinco soldados que durante la guerra civil estadounidense trataban de huir por globo. Pero fueron desviados de su camino hasta terminar en una isla a 11 000 kilómetros de su punto de partida. Durante su estancia en la isla, un marino llamado Pencroft le realiza una pregunta al ingeniero Cyrus Smith, sobre el futuro de la nación si el carbón se termina, a lo cual Smith responde con «Agua». Explica que gracias a los avances de la tecnología, es posible descomponer el agua en sus partes elementales, que son hidrógeno y oxígeno, permitiendo ser usados nuevamente como combustible para generar energía, proporcionando una fuente cíclica de energía limpia [14]. Verne no estaba tan alejado de la realidad en sus libros de ciencia ficción, dado que el hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, constituyendo el 75 % de la masa del universo y el 90 % de sus moléculas, y puede ser usado como combustible.

Desde mediados de la década de 1970, nace el concepto de la *Economía del Hidrógeno*, ecológicamente limpia. Este concepto ha ganado ímpetu como el único remedio viable para los crecientes problemas energéticos mundiales. La economía del hidrógeno ofrece una solución potencial para satisfacer las necesidades energéticas mundiales a la vez que reduciría gradualmente el CO_2 y otras emisiones de gases de efecto invernadero, al tiempo de garantizar la seguridad energética. El hidrógeno es un vector de energía alternativa muy atractivo. Es ubicuo, limpio, eficiente y puede ser producido directamente por la luz solar y el agua por organismos biológicos o utilizando sistemas basados en semiconductores similares a los fotovoltaicos [13]. El hidrógeno, representa el 75 % de la masa del sol. Es la materia energética mas ligera de todas las fuentes de materia energía y de igual manera, la mas eficiente cuando es oxidada en un medio electroquímico (Pila de combustible), ya que tiene una eficiencia entre el 50 % y 70 %, superando a un motor de combustión interna de gasolina, el cual tiene entre 15 % y 17 % de eficiencia [13] [14]. A la par, también aparece el termino de *descarbonización*, el cual hace referencia a la:

“Progresiva sustitución de átomos de carbono por átomos de hidrógeno con cada nueva fuente de energía”

Sin embargo, la descarbonización no solo representa el cambio de átomos dentro de la estructura de los combustibles, sino también el cambio en el estado de agregación de los combustibles, pasando de un estado solido a uno líquido (carbón a petróleo) y después de liquido a gas (petróleo a metano y finalmente hidrógeno), esto implica cambios en los sistemas de distribución de los combustibles. [14].

Los enormes beneficios potenciales de la *Economía del Hidrógeno* han desencadenado en los últimos 15 años actividades intensas en el desarrollo de tecnologías relacionadas con el hidrógeno. Sin embargo, existen tres grandes obstáculos tecnológicos para la plena implementación de la *Economía del Hidrógeno* en las próximas décadas [13]:

- **Producción:** A pesar de que el hidrógeno es un vector energético limpio e innovador, su origen se remonta principalmente a fuentes fósiles, ya que el 48 % proviene del reformado de metano, el 30 % de reformado de petróleo, el 18 % de la gasificación del carbón y solo

el 3.9% de la electrólisis del agua. Por lo que hoy en día, su producción implica una elevada generación de CO_2 [5][13].

- La pila de combustible: La celda se centra en la combustión y producción de energía eléctrica a partir del hidrógeno, sin embargo su mayor problema es el costo, así como su periodo de vida [13].
- Almacenamiento: En la actualidad existen tecnologías que permiten el almacenamiento de hidrógeno. Sin embargo, estas tecnologías aun son costosas; dentro de estas tecnologías destacan 3 tipos, el almacenamiento en cilindros de gas comprimido, tanques de hidrógeno líquido e hidruros metálicos [6] [7] [13].

A pesar de todo ello, se ve como una gran alternativa al hidrógeno, ya que si se produce a partir de fuentes de energía renovables, permitirá almacenar la energía eólica, hidráulica, solar y geotérmica de forma concentrada, para un posterior uso donde sea y cuando sea necesario, sin emitir CO_2 . Por otra parte, estudios demuestran que el hidrógeno no es más peligroso que otros combustibles, por el contrario puede ser mas seguro, ya que cuando presenta alguna fuga o es liberado, se dispersa o diluye de manera rápida en lugar de impregnar, como la gasolina, la superficie de los materiales con que entra en contacto [14].

Es necesario no postergar la transición a nuevas fuentes limpias, no se debe llegar a un colapso energético que conlleve a conflictos en varios ámbitos, como políticos o militares.

1.1.2. Producción de hidrógeno

En un periodo de tiempo tan corto como 200 años, la civilización ha pasado de la madera, el estiércol y el carbón a una variedad de sistemas modernos que involucran combustibles fósiles como el carbón, el petróleo y el gas natural. Estos cambios en las materias primas, han demostrado que en cada paso de un material a otra, la cantidad de carbono va disminuyendo. En un futuro, se prevé que el contenido de carbón se vuelva nulo. Este es un desarrollo a largo plazo para reducir la contaminación. Sin embargo, reemplazar una fuente de energía con otro requiere el desarrollo de una nueva tecnología y el cambio total o parcial de la infraestructura energética

en todas sus variantes. Lo anterior implica cambiar la producción, el procesamiento, almacenamiento y la asignación de las fuentes de energía (Figura 1.1.1). Las principales fuentes de energía se extraen, tratan y transportan a través de estructuras complejas que requieren inversiones significativas. Las instalaciones energéticas suelen funcionar durante 30 ó 50 años, por lo que no es factible alterar las fuentes de energía o las tecnologías de procesamiento al instante. Reemplazar las plantas tradicionales basadas en combustibles con fuentes de energía alternativas generalmente es muy costoso [15].



Figura 1.1.1: Transición Energética. Tomada de [16]

La innovación en la producción de H_2 es críticamente necesaria para abordar los desafíos energéticos y ambientales de una manera limpia, eficiente, efectiva, confiable y asequible. Se espera que las soluciones innovadoras mejoren, a saber [15]:

1. Eficiencias: Tener una mayor producción de H_2 con la misma cantidad de materia prima.
2. Utilización de recursos: Buscar fuentes de producción de H_2 que sean más amigables con el ambiente, dando a entender que la generación de residuos sea poca o nula.
3. Asequibilidad: Los precios de producción disminuyan y se vuelvan competitivos con los precios de las fuentes energéticas actuales.
4. Protección ambiental: Que la forma de producción y utilización, sea segura para los operadores y el ambiente que los rodea.
5. Seguridad energética: Establecer un marco que permita asegurar un desarrollo energético

a tal grado que se pueda hacer la transición energética.

6. Diseño de sistemas y análisis de desempeño: Sistemas que permitan monitorear el estado actual del H_2 y establecer metas de desarrollo.

En la literatura, hay una gran cantidad de trabajo en investigación científica, desarrollo tecnológico e innovación en la producción de H_2 . Esto nos dice que no es un tema relativamente nuevo, sino que ya existe un gran antecedente en la materia.

Existen múltiples materias primas y tecnologías para la producción Hidrógeno. Entre ellas destacan fuentes orgánicas como los hidrocarburos, por ejemplo metano y etano, por ser los mas utilizados. Por otro lado, en la parte inorgánica, resalta como materia prima por excelencia el agua, dado que nuestro planeta se compone en un 71 % de agua. Es mas factible obtener Hidrógeno a partir de agua que de otras fuentes de carácter orgánicas; para obtener hidrógeno a partir de agua, se sigue la reacción:



Los principales procesos de producción de hidrógeno se pueden clasificar en: electrólisis, fotólisis y termólisis (Figura 1.1.2). Los procesos de producción de hidrógeno electrolítico implican el uso de energía eléctrica para desencadenar una reacción electroquímica para separar las moléculas de agua en hidrógeno y oxígeno. Los procesos fotolíticos implican tecnologías que utilizan la energía de la luz. La producción de hidrógeno a través de procesos termoquímicos a partir de metano, calor y catalizadores (reformado catalítico) es más ampliamente utilizado en comparación con otros procesos de separacion de agua [17].

Fuentes sustentables de energía para la producción de hidrógeno

La fuentes sustentables o energía renovable hace referencia a la energía colectada de alguna fuente renovable, que no genera algún impacto ambiental severo, por ejemplo la energía solar, eólica, bioenergía, etc. Estas energías han tenido un rápido crecimiento, aunque aun son

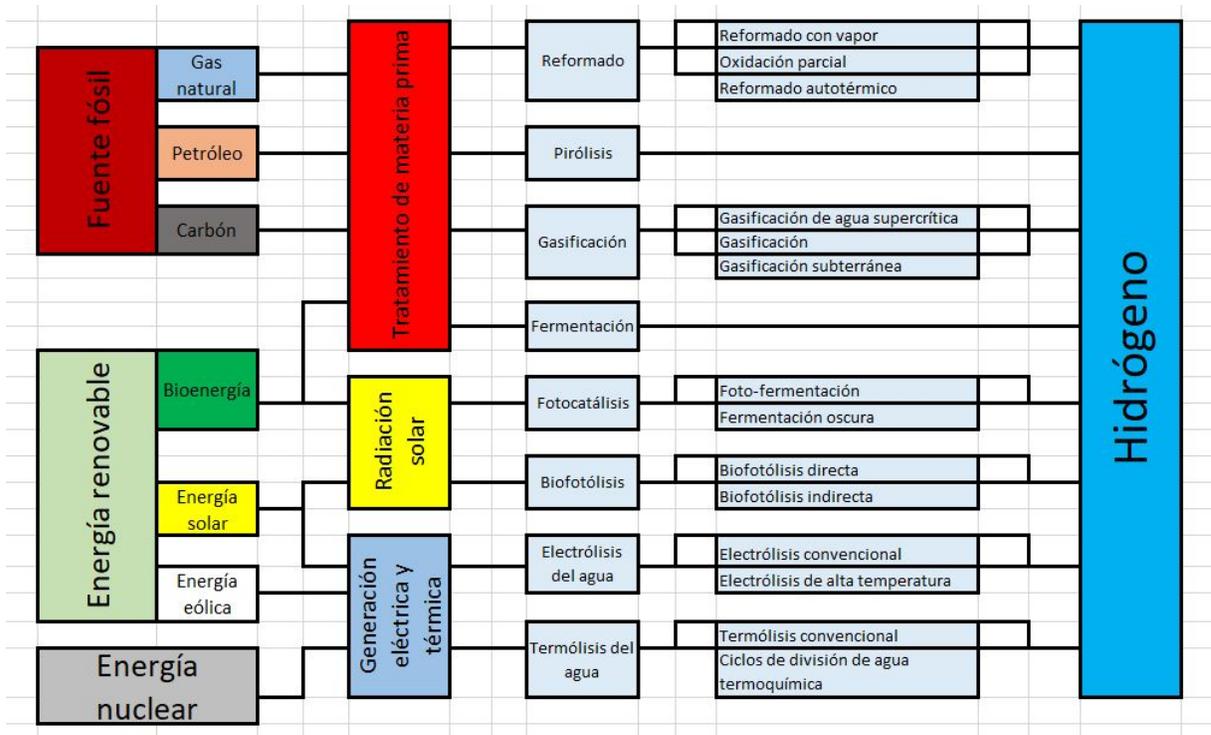


Figura 1.1.2: Rutas de producción de hidrógeno. Tomada y editada de [5]

insuficientes en términos de capacidad instalada para combatir la contaminación ambiental y el cambio climático. Una de las grandes desventajas que manifiestan este tipo de energías, es que no están presentes todo el tiempo, es decir son temporales. Por ello es necesario que cierta cantidad de energía sea almacenada en algún medio. El medio ideal de almacenamiento es el H_2 . Esto da la capacidad de utilizar la energía almacenada en algún otro momento o lugar, en el cual no se disponga de la energía primaria. El ejemplo mas claro es la energía solar, dado que cada zona geográfica dispone de ciertas horas de insolación (tiempo e intensidad). De igual manera, dependiendo del tipo de energía utilizada para la producción de H_2 , la ruta de trabajo es diferente, clasificándose de la siguiente manera:

- Energía del Viento: Se refiere al uso de turbinas eólicas para convertir la energía cinética del flujo de aire en energía eléctrica, mediante la cual se realiza la división del agua en sus partes fundamentales mediante electrolisis.

De todas las energías renovables, se considera que la electricidad proveniente de la energía eólica (Figura 1.1.3) tiene el mayor potencial económico para la descomposición del agua

en hidrógeno y oxígeno sin contaminación tanto público como privado [5].

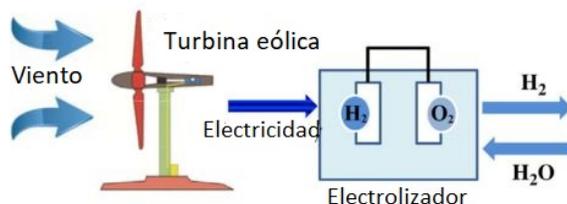


Figura 1.1.3: Energía Eólica. Tomada y editada de [5]

- Energía Solar: La energía solar comprende la luz radiante y la energía térmica que se puede utilizar mediante el uso de diferentes técnicas: paneles fotovoltaicos, colectores solares térmicos y la fotosíntesis artificial. Como energía renovable más abundante en el mundo, la energía solar puede producir suficiente de hidrógeno de una manera sostenible [5]:

 - *Electrólisis*: Al igual que la electrólisis del agua por energía eólica, el hidrógeno también puede generarse mediante el uso de la electricidad producida por los paneles fotovoltaicos (Figura 1.1.4).

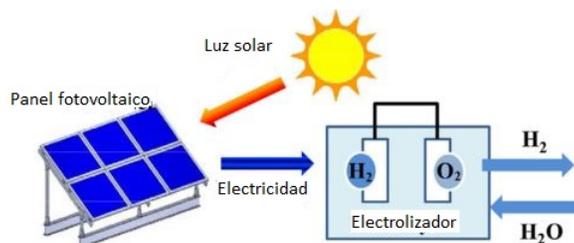


Figura 1.1.4: Energía Solar - Electrólisis. Tomada y editada de [5]

- *Fotocatálisis*: También conocida como "fotosíntesis artificial", es una tecnología para convertir energía fotónica (irradiación solar) en energía química mediante el uso de algunos semiconductores, por excelencia TiO_2 dopado con fotocatalizadores (Figura 1.1.5).

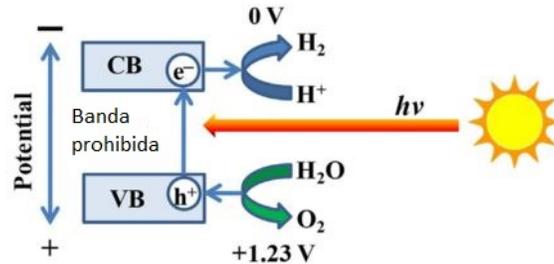


Figura 1.1.5: Energía Solar - Fotocatálisis. Tomada y editada de [5]

- *Termoquímica:* La división termoquímica del agua parece ser una vía simple para generar hidrógeno mediante el uso de radiación solar concentrada como fuente de calor de alta temperatura, en el que se requiere una fuente de calor solar de más de 2227 °C para lograr un grado razonable de disociación del agua (Figura 1.1.6).

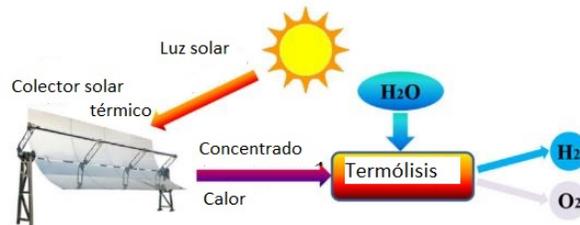


Figura 1.1.6: Energía Solar - Termoquímica. Tomada y editada de [5]

- *Fotobiológicas:* Se refiere a los bioprocesos impulsados por fotones para la producción de H_2 mediante el uso de energía solar y microorganismos sensibles a la luz, por ejemplo: algas, cianobacterias y bacterias fotosintéticas, todas ellas como convertidores biológicos.
- Bioenergía: Se refiere a la energía sostenible derivada de fuentes biológicas [5].
 - *Termoquímica:* Se refiere a los procesos que involucran biomasa que proviene de plantas o materiales vegetales, como algas, árboles, cultivos o incluso estiércol animal, que pueden utilizarse como fuente de energía sustituta de combustibles fósiles. Actualmente, están disponibles tres rutas principales para convertir materia prima de biomasa en hidrógeno mediante métodos termoquímicos, es decir, pirólisis, gasifica-

ción convencional y gasificación de agua supercrítica.

- *Biológica*: El concepto fundamental de las rutas biológicas es usar microalgas para catalizar la conversión de materia prima (que al igual que el caso anterior, puede ser materia vegetal, estiércol o agua) en hidrógeno y otras sustancias. Los métodos biológicos realizan la producción de biohidrógeno a temperatura y presión ambiente con menos consumo de energía y menor emisión de contaminantes, que pueden clasificarse en rutas de biofólisis y de fermentación.

Independientemente de las rutas a utilizar para la producción de H_2 , siempre se deben de tener en cuenta el aspecto ambiental y económico para optar por la mejor opción dependiendo de las condiciones del lugar.

1.1.3. Aspectos ambientales del hidrógeno

El consumo mundial de energía es actualmente de aproximadamente $445 \times 10^{18} \text{J}$ [18] anuales y se espera que continúe aumentando a medida que la población crezca, especialmente a medida que aumenta el nivel de vida dentro de las grandes ciudades, así como a sus alrededores. El estilo de vida se convierte en un elemento importante a considerar cuando se analiza el consumo de energía: el mayor consumo de energía per cápita en el sector residencial ocurre en los países europeos y América del Norte, asociado a un mayor nivel de vida.

La demanda de energía aumenta a tal ritmo que se deben buscar alternativas de producción, que sean amigables con el medio ambiente.

Uno de los factores más inmediatos a considerar al comparar alternativas de combustibles es su potencial para reducir los niveles de gases de efecto invernadero y otras emisiones peligrosas para el medio ambiente y la salud. Existe una relación carbono-hidrógeno de varios combustibles utilizados para el transporte, como se muestra en la gráfica (Figura 1.1.7). La gráfica muestra una ruta para la descarbonización del suministro de energía del mundo, desde uno basado principalmente en el carbono hasta uno basado en el hidrógeno. Esto refleja una tendencia en la

dirección de la "hidrogenación", que es una evolución hacia el uso global del hidrógeno como un portador de energía.

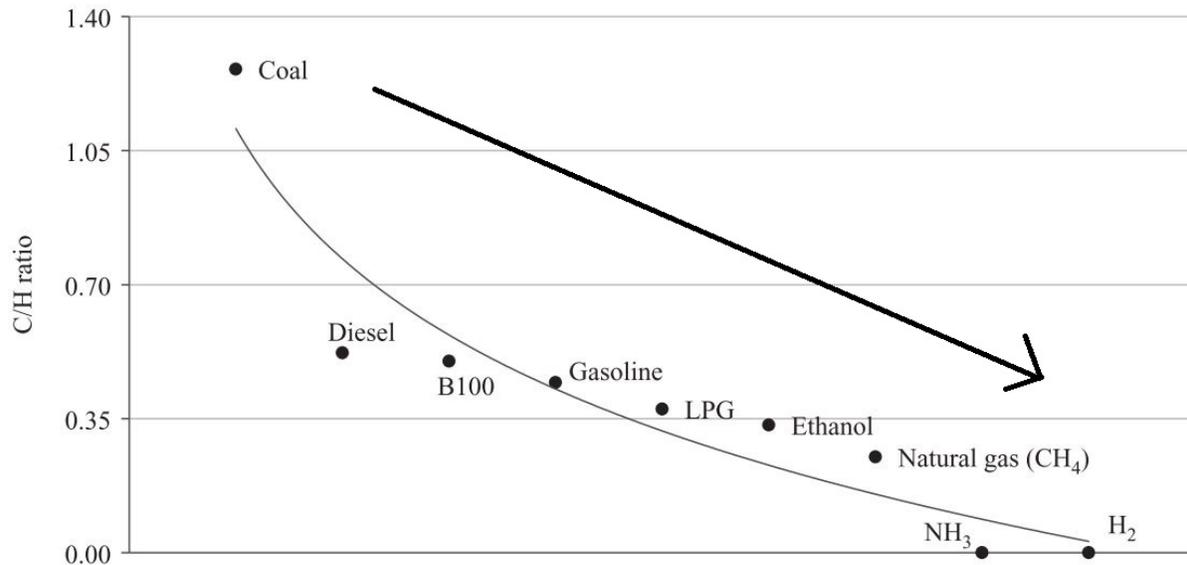


Figura 1.1.7: Tendencia Energética. Tomada y editada de [15]

En una economía de hidrógeno, las fuentes de energía sustentable como la hidráulica, la eólica, la solar, la biomasa, la geotérmica, la térmica oceánica y la nuclear se utilizan para extraer hidrógeno del agua o algún otro material portador del mismo. El hidrógeno se utiliza como un portador de energía que por la reacción con oxígeno del aire retorna a agua, liberando energía. El transporte del hidrógeno puede hacerse casi cero contaminante de usarse hidrógeno y/o combustibles sintéticos a base de hidrógeno. El termino "cero contaminante" o "carbono neutro", se refiere a que las emisiones de CO o CO₂ (de carbono) es nulo o en una cantidad tan baja, que no representa una problemática ambiental.

El hidrógeno tiene la capacidad de satisfacer una demanda triple, es decir, la de energía, calefacción y una gran variedad de productos químicos y materiales, todos producidos con alta eficiencia. Por otro lado, la variedad de tecnologías de celdas de combustible y de hidrógeno ofrece varias opciones para su uso en diversas aplicaciones con un impacto ambiental reducido y una mayor eficiencia. El hidrógeno favorece la descentralización de la generación de energía

(la actualidad todo se centra en un sistema monopólico), proporcionando así más seguridad energética. Incluso cuando los combustibles fósiles se utilizan para producir hidrógeno, es casi seguro que los sistemas de hidrógeno y pilas de combustible son más efectivos que los sistemas convencionales, lo que lleva a un consumo de recursos reducido. Por lo tanto, los sistemas de hidrógeno y pilas de combustible son una parte importante de la solución global para la generación de energía sostenible a nivel mundial.

El hidrógeno es una fuente de energía secundaria, entendiéndose por ello, que es portador, dado que no se encuentra de manera natural en el ambiente, por lo cual debe producirse a partir de una fuente de energía primaria. Por razones termodinámicas, hace que la decisión para la introducción de hidrógeno sea extremadamente compleja.

Algunos desafíos actuales, científicos y técnicos para generar una economía del hidrógeno funcional, se pueden resumir de la siguiente manera [18]:

- Reducir el costo de producción del H_2 a un nivel comparable o menor al costo de producción de la gasolina.
- Desarrollo de una ruta libre de CO_2 para la producción en masa de hidrógeno sostenible a un costo competitivo.
- Desarrollo de una infraestructura nacional o individual segura y eficiente para la entrega y distribución de H_2 .
- Desarrollo de sistemas de almacenamiento de hidrógeno viables y seguras para aplicaciones tanto estacionarias como móviles.

Por otro lado, las ventajas del hidrógeno son [18]:

- El hidrógeno es el mejor combustible para el transporte en comparación con los combustibles como la gasolina, turbosina y los alcoholes, dado que tiene una mayor cantidad de energía interna por unidad de masa que puede ser aprovechada.
- El hidrógeno tiene la mayor eficiencia de utilización cuando se trata de la conversión a otras formas de energía útil. En general, el hidrógeno es un 39 % más eficiente que los

combustibles fósiles como la gasolina.

- Cuando se tienen en cuenta los riesgos de incendio y la toxicidad, el hidrógeno se convierte en el combustible más seguro.

Por estas razones, se deben de pensar en una nueva infraestructura energética, que sea más amigable con el ambiente y que sea de fácil comercialización, para ello se debe seguir trabajando en las diversas problemáticas que presenta el H_2 .

1.1.4. Aplicaciones del hidrógeno

El hidrógeno es un elemento químico esencial que se utiliza en muchos procesos industriales en la industria química y petroquímica, producción de fertilizantes, producción de vidrio, refinación de petróleo y procesos metalúrgicos (Figura 1.1.8). Entre los que destacan [18]:

- Producción de amoníaco.
- Producción de metanol y procesamiento de petróleo.
- Eliminador de oxígeno en el recocido, la sinterización y la soldadura en la industria metalúrgica.
- Eliminador de oxígeno, contra la posible corrosión que puede producir en reactores nucleares.

Es importante mencionar que la producción de H_2 se distribuye acorde a las siguientes aplicaciones: producción de amoníaco 40.3 %, refinado de petróleo 37.3 %, metanol 10.0 % y el restante 12.4 % en otras aplicaciones industriales [19].

Sin embargo, se puede establecer una clasificación diferente, dependiendo de la utilidad que se le otorgue, como el sector energético, el cual se establece de la siguiente manera [19]:

- Aplicaciones portátiles
- Aplicaciones estacionarias

- Aplicaciones en transporte
- Aplicaciones espaciales
- Aplicaciones militares

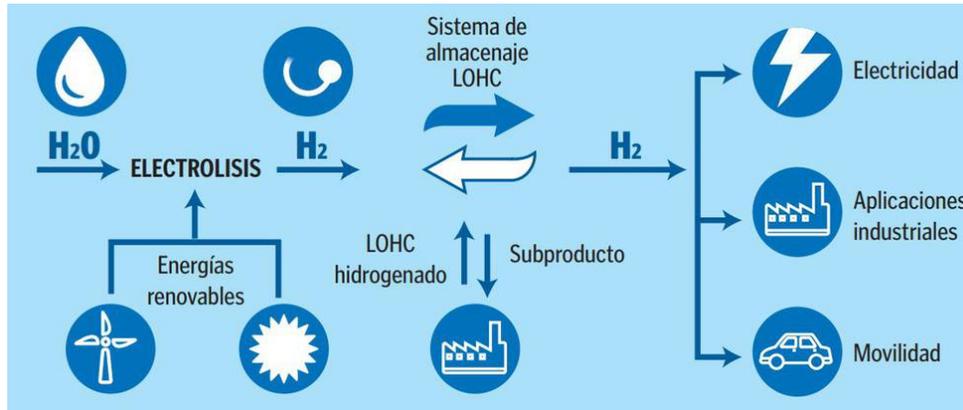


Figura 1.1.8: Producción, almacenaje y aplicaciones. Tomada de [20]

Aplicaciones portátiles

Las aplicaciones portátiles estarían dominadas por las pilas de combustible, las cuales son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de una reacción directamente en energía eléctrica. A diferencia de una batería, las pilas de combustible no se agotan y desechan, ya que producen energía eléctrica y calor mientras se les suministra un combustible. La tecnología que utilizan estas celdas, se basa en la oxidación del hidrógeno para producir agua, calor y una corriente eléctrica [21].

Actualmente existen diversos tipos de pilas de combustible entre las que destacan las mostradas en la Tabla 1.1.1, principalmente se clasifican por el electrólito que usan [21]:

Pila (Siglas en inglés)	Electrolito	Aplicación	Potencia (MW)	Disponible	Eficiencia	Temperatura de operación (°C)
PEM	Membra de intercambio protónico	Generación distribuida, transporte y aplicaciones móviles	< 0.25	1997	> 40 %	80
PAFC	Ácido fosfórico	Generación distribuida, transporte y cogeneración	0.2 - 10	1992	40 %	200
MCFC	Carbonato fundido	Generación distribuida y cogeneración	0.25 - 100	1997	45 %	650
SOFC	Oxido solido	Generación distribuida y cogeneración	1 - 10	2000	> 50 %	1000

Tabla 1.1.1: Celdas de combustible. Tabla tomada de [21]

- PAFC (Pila de combustible de ácido fosfórico): Es la pila con mas desarrollo comercial dado que tiene una amplia gama de aplicaciones como lo son: clínicas y hospitales, hoteles, edificios de oficina, escuela, plantas eléctricas, terminales aeroportuarias, autobuses.
- MCFC (Pila de combustible de carbonatos fundidos): utilizan sales fundidas como electrólito y tienen altas eficiencias electricidad / combustible, pueden consumir materiales con carbón como CO, además de que permite la recuperación de hidrógeno contenido en los hidrocarburos.
- SOFC (Pila de combustible de óxido sólido): Pila que tiene un bajo costo de producción, lo que las hace competitivas en el mercado. Pueden ser utilizadas para estaciones de generación de energía eléctrica a escala industrial, lo que las vuelve atractivas. Además tienen la capacidad de usar mezclas de hidrógeno con hidrocarburos.
- PEM (Pila de combustible de intercambio protónico): Estas celdas utilizan como electrólito una membrana polimérica conductora de protones. La ventaja que presenta frente a otras opciones, es que utiliza como combustible hidrógeno.

Originalmente las celdas de combustible estaban diseñadas o se habían planteado para el sector automotriz, sin embargo, gracias a su diseño, se pueden producir a escalas menores (Figura 1.1.9). Esto le abre las puertas a una nueva industria: las celdas portátiles, por ejemplo en teléfonos móviles, radios, computadoras portátiles, tablets, herramientas electrónicas, etcétera [19].

Aplicaciones estacionarias

Debido a que las energías renovables como la solar o eólica, presentan una gran intermitencia, es necesario que en los sitios generadores de energía, se pueda almacenar los excedentes de la misma. Ejemplo de ello son las casas con instalaciones para captar energía solar o eólica que durante el transcurso del día se quedan solas. Por lo cual toda esa energía se puede almacenar y ser aprovechada más tarde. También pueden ser capaces de alimentar lugares como hospitales o zonas bancarias, donde, ante cualquier situación, puedan laborar de manera normal (Figura 1.1.10) [19].



Figura 1.1.9: Celdas de combustible portátil comercial. Tomada de [22]



Figura 1.1.10: Celda de combustible estacionaria. Tomada de [22]

Aplicaciones de transporte

La aplicación estrella del H_2 es en el sector del transporte, tiene la capacidad de alimentar sistemas como: vehículos de carretera (Figura 1.1.11), locomotoras y barcos, ya que puede impulsarlos por medio de motores de combustión interna o idealmente turbinas de gas, pilas de

combustible. Aunque todavía presentan desventajas económicas respecto a un vehículo de gasolina o diesel, se tienen algunas ventajas frente a un vehículo de baterías (eléctrico). Entre las más representativas destacan la autonomía energética, ya que el H_2 tiene una mayor densidad energética respecto a una batería.

Sin embargo, la principal limitante, es la capacidad de almacenamiento de H_2 . La baja densidad que tiene el H_2 dificulta su almacenamiento en una cantidad suficiente para otorgar la autonomía objetivo del DOE (Departamento de energía de EU, por sus siglas en inglés) y que pueda ser rentable en el futuro.



Figura 1.1.11: Vehículo de H_2 comercial. Tomada de [22]

Aplicaciones espaciales

El transporte aeroespacial (Figura 1.1.12), es el mayor consumidor de H_2 líquido, ya que se ha utilizado con oxígeno como un combustible de alta energía durante el despegue, combinado con otros componentes para formar el llamado combustible espacial, y durante el viaje espacial moverse por medio de las pilas de combustible. Entre las ventajas que destacan en esta industria están [19]:

- Eficiencia y seguridad altas.
- Menor contaminación.
- Ligero y silencioso.
- Bajo costo de operación y mantenimiento.



Figura 1.1.12: Transbordadores de combustible H_2 . Tomada de [22]

Aplicaciones militares

Los aspectos militares se consideran como otro punto de aplicación, ya que el ejército es de las organizaciones que tiene mayor consumo de fuentes fósiles. El ejército (USA) también tiene investigaciones sobre el uso de energías alternativas, renovables e hidrógeno para cambiar todo su sistema y dejar de depender de recursos que se terminaran en un futuro. Ejemplo de ello fue el bombardero B-57 [19] que fue modificado para utilizar H_2 líquido, así como las celdas de combustible portátiles, que por ser silenciosas, dan una gran ventaja en cuestiones de guerra.

1.2. El aluminio a nivel industrial y su reciclaje

El aluminio es un elemento que se encuentra presente en la corteza terrestre, que representa el 8 % de la misma, siendo el tercer elemento más abundante después del silicio y el oxígeno. Sin embargo, no se encuentra de manera pura, siempre aparece en combinación con otros elementos, formando silicatos u óxidos, que son muy estables, lo cual dificulta el obtenerlo en estados altamente puros [23].

El aluminio es un elemento que tiene una amplia gama de aplicaciones gracias a sus propiedades. Es muy útil en ingeniería de materiales, teniendo su principal aporte en los usos industriales, por ejemplo en industrias de construcción, metalúrgica, aeroespacial, alimenticia, etc. Sin embargo existen otras áreas como medicina, donde, de acuerdo al compuesto que forme puede ser utilizado de diferentes maneras. El uso del aluminio se remonta a los orígenes del hombre, donde utilizaban el aluminio para la creación de cerámicas y colorantes [24].

Las propiedades más destacadas del Al son [24]:

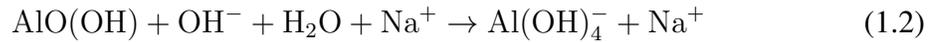
- Metal ligero.
- Metal muy electropositivo y extremadamente reactivo.
- En presencia de oxígeno, forma una capa dura y transparente de óxido, que lo hace resistente a la corrosión.
- Buen conductor de electricidad y calor.
- Propiedades mecánicas reducidas, pero que al estar en conjunto con otro elemento en forma de aleación, se potencializan.
- Maleable y dúctil.

1.2.1. Producción de aluminio

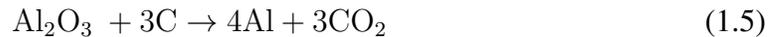
Dado que el aluminio no se encuentra puro en el medio ambiente, es necesario utilizar ciertos procesos físicos y químicos para obtenerlo en forma pura. En general se pueden clasificar en dos partes, la parte fisicoquímica y la parte química. La parte fisicoquímica se dedica extraer de la bauxita (mineral del que se extrae [23][24]) la Alúmina (Al_2O_3) y la segunda parte, la parte química, que se caracteriza por una reducción electrolítica de la Alúmina.

- Extracción de Al_2O_3 : La Al_2O_3 se obtiene a partir de un proceso físico, que consiste en extracción de la bauxita ($AlO_x(OH)_{3-2x}$, $x = [0,1]$), la cual, posteriormente se tritura con sosa cáustica líquida para tener una mezcla más homogénea y con tamaño de grano menor (Eq. 1.2). Por medio de un decantador y uso de filtros, se separan los restos de la bauxita

que no se disolvieron en la sosa. Por medio de precipitación, se separa el compuesto hidróxido de aluminio ($Al(OH)_3$) de la disolución con sosa (Eq. 1.3), para una posterior calcinación (Eq. 1.4), y obtener Al_2O_3 , en forma de un polvo blanco [24].



- Reducción de Al_2O_3 : Se realiza una disolución de Alúmina con Criolita (Na_3AlF_6) a la temperatura de fusión de la Criolita (950°C) en una celda electrolítica, revestida en su interior de carbón, donde al pasar una corriente eléctrica, precipita el Aluminio en forma líquida y el oxígeno reacciona con el carbón, formando CO_2 (Eq. 1.5).



Para dicho proceso, se requieren ciertos parámetros específicos de la celda:

- Voltaje: 5V - 6V.
- Densidad de corriente: 1.5 - 3 A/cm^2 .
- La proporción de alúmina debe ser constante.

Aunque se obtienen buenas eficiencias, realmente la cantidad de aluminio obtenido puro, es poco en comparación de la cantidad de materia prima necesaria, ya que se requieren cinco toneladas de bauxita para producir dos toneladas de alúmina y posteriormente, producir 1 tonelada de Al. Además se tiene un consumo energético alto [24].

El aluminio es segundo metal mas utilizado en el mundo, por la amplia gama de aplicaciones que tiene, lo que lo convierte en un insumo estratégico en la fabricación de equipos de transporte, en el sector de la construcción y en la elaboración de envases y empaques. A nivel global, China es el país que más producción y consumo tiene de Al, representando el 47 % de producción y

el 45 % del consumo global. Por otra parte, países como Rusia, Canadá y Australia son parte de los grandes productores del planeta, de igual manera en la parte de demanda, aparecen Estados Unidos, Japón y la Unión Europea. [25].

Por otra parte, México es un país que requiere del uso del *Al*, aunque su industria aún es pequeña, representando solo el 0.04 % del PIB para el segundo trimestre del 2015. Esto se debe a que México no es un país extractor de bauxita, por lo cual su relación entre la capacidad de producción y la demanda requerida para la industria, representa números negativos. Para satisfacer esa demanda, se debe importar el aluminio. Sin embargo, el reciclaje del mismo en el país puede permitir equilibrar la oferta y la demanda [25].

1.2.2. Aplicaciones del aluminio

El aluminio es el metal no ferroso más utilizado, el aluminio casi siempre está aleado, lo que mejora notablemente sus propiedades mecánicas, especialmente cuando está templado. Ejemplo de ello son latas de aluminio (Figura 1.2.1), las cuales, dependiendo de la finalidad será la cantidad de aluminio. Por lo general la cantidad de *Al* esta en el rango del 92 % al 99 %, siendo el resto uno o varios metales como cobre, zinc, magnesio y silicio [26].

El aluminio para sus aplicaciones se puede clasificar en dos grandes vertientes, aplicaciones generales y aplicaciones especiales de acuerdo al estado en el que se encuentra, por ejemplo, aleación o sal.

Aplicaciones generales

Las aplicaciones generales se clasifican de acuerdo a su uso (Figura 1.2.2)[28].

- *Transporte*: Automóviles, aeronaves, camionetas, vehículos marinos, naves espaciales, etc. en los cuales se utiliza en diferentes partes del vehículo, ya sea como tubos, chapas, etc.
- *Embalaje*: Latas, papel aluminio, etc.



Figura 1.2.1: Latas de aluminio. Tomada de [27]

- *Envases de alimentos y bebidas:* Debido a la resistencia a la corrosión.
- *Construcción:* Ventanas, puertas, techado, revestimiento
- *Artículos para el hogar, utensilios de cocina, instrumentos musicales*
- *Postes de alumbrado público, monedas de ciertos países*
- *Líneas de transmisión eléctrica para la distribución de energía*
- *Imanes de acero MKM, disipadores de calor para transistores*
- *Superficies y pintura reflectantes de luz*
- *Pirotecnia, combustibles sólidos para cohetes y explosivos*
- *Producción de gas de hidrógeno por reacción con agua o hidróxido de sodio*

Aplicaciones especiales, compuestos de aluminio metálico puro

En muchas de las aplicaciones que requieren aluminio, es más conveniente el uso de sales o compuestos de aluminio, algunos ejemplos son [28]:



Figura 1.2.2: Aplicaciones del aluminio. Tomada de [29]

- *Alumina*: Descarta su uso para la eliminación de agua, de procesos donde se estima que es un contaminante. Por ejemplo, en algunos procesos en los hidrocarburos, ya que en ciertas reacciones el agua puede envenenar el proceso [30].

Por otra parte, la alúmina funciona como catalizador en ciertos procesos como el proceso Claus, el cual consiste en convertir el sulfuro de hidrógeno en azufre en las refinerías. Muchos otros catalizadores utilizan alúmina como soporte para mejorar sus propiedades catalíticas. Finalmente, al ser altamente inerte y muy duro en la escala de Mohs, es utilizado como abrasivo [30].

- *Sulfatos*: Los sulfatos de aluminio como $Al_2(SO_4)_3$, destacan por su aplicación en el tratamiento de aguas, por otra parte, se utilizan en la fabricación de papel, así como parte del compuesto de los extintores clase A, B, C, D [31].
- *Cloruros*: El cloruro de aluminio ($AlCl_3$) se utiliza en la refinación de petróleo y en la producción de caucho sintético y polímeros. Aunque tiene un nombre similar, el clorhidrato de aluminio ($Al_2Cl(OH)_5$) tiene menos y muy diferentes aplicaciones, particularmente como agente coloidal en la purificación del agua y un antitranspirante [30].
- *Nicho*: Muchos compuestos de aluminio tienen aplicaciones de nicho.

- El acetato de aluminio ($C_6H_9AlO_6$) en solución se usa como astringente.
- El borato de aluminio ($Al_2O_3 \cdot B_2O_3$) y el fluorosilicato de aluminio ($Al_2(SiF_6)_3$) se utilizan en la producción de vidrio, cerámica y piedras preciosas sintéticas.
- Fosfato de aluminio ($AlPO_4$) utilizado en la fabricación de productos de vidrio, cerámica, pulpa y papel, cosméticos, pinturas, barnices y cemento dental.
- El hidróxido de aluminio ($Al(OH)_3$) se usa como un antiácido y mordente; se usa también en la purificación del agua, la fabricación de vidrio y cerámica, y en las telas impermeables.

Aplicaciones especiales de aleaciones de aluminio

Las aleaciones de aluminio tienen una amplia gama de propiedades que se utilizan en estructuras de ingeniería. Los sistemas de aleación se clasifican por sistemas dependiendo de la región: Norteamérica - ANSI (American National Standards Institute), Alemania/Europa - DIN (Deutsches Institut für Normung) e Internacional - ISO (International Organization for Standardization)[28][31].

La resistencia y la durabilidad de las aleaciones de aluminio varían ampliamente, no solo como resultado de los componentes de la aleación específica, sino también como resultado de los tratamientos térmicos y los procesos de fabricación, ya que de esos tres constituyentes dependerá la funcionalidad de la pieza. La falta de conocimiento de estos aspectos ha llevado de vez en cuando a estructuras mal diseñadas y el aluminio ha ganado una mala reputación. Por lo cual se opta por otro tipo de aleaciones para sustituir al aluminio en ciertas funcionalidades, sobre todo estructurales [28].

Una limitación estructural importante de las aleaciones de aluminio es su resistencia a la fatiga. A diferencia de los aceros, las aleaciones de aluminio no tienen un límite de fatiga bien definido, lo que significa que la falla por fatiga ocurre eventualmente, incluso con cargas cíclicas muy pequeñas. Por ende, los ingenieros deben evaluar las aplicaciones y el diseño para una vida fija y finita de la estructura, en lugar de una vida infinita. Otra propiedad importante de las aleaciones

de aluminio es su sensibilidad al calor. Los procedimientos del taller se complican por el hecho de que el aluminio, a diferencia del acero, se funde sin primero brillar al rojo. Es por ello que las operaciones manuales de soplete requieren habilidades y experiencia adicionales. Las aleaciones de aluminio, al igual que todas las aleaciones estructurales, están sujetas a tensiones internas después de las operaciones de calentamiento como la soldadura y el moldeo. Los puntos de fusión bajos de las aleaciones de aluminio los hacen más susceptibles a las distorsiones del alivio de tensión inducido térmicamente. El estrés se puede aliviar y controlar durante la fabricación mediante el tratamiento térmico de las piezas en un horno, seguido de un enfriamiento gradual [28].

Otra aleación de cierto valor es el bronce de aluminio (aleación de Cu-Al). El bronce de aluminio es un tipo de bronce en el cual el aluminio es el principal metal de aleación agregado al cobre, en contraste con el bronce estándar (Cu-Sn) o latón (Cu-Zn). Una variedad de bronce de aluminio de diferentes composiciones ha encontrado uso industrial, con la mayoría variando del 5 % al 11 % de aluminio en peso, siendo la masa restante cobre. Otros agentes de aleación como hierro, níquel, manganeso y silicio también se añaden a veces a los bronce de aluminio [28]. Algunas de las aplicaciones mas comunes de las aleaciones de aluminio son en los rines, que le confiere la posibilidad de mejorar ciertas propiedades (Figura 1.2.3).



Figura 1.2.3: Diferentes aleaciones para rines. Tomada de [32]

Los bronce de aluminio son valorados por su mayor resistencia y resistencia a la corrosión en comparación con otras aleaciones de bronce. Estas aleaciones son resistentes al deslustre y muestran bajas tasas de corrosión en condiciones atmosféricas, bajas tasas de oxidación a

altas temperaturas, y baja reactividad con compuestos sulfurosos y otros productos de escape de la combustión. También son resistentes a la corrosión en el agua de mar. La resistencia a la corrosión de los bronce de aluminio es consecuencia del aluminio en las aleaciones, que reacciona con el oxígeno atmosférico para formar una capa delgada y dura de alúmina que actúa como una barrera a la corrosión de la aleación rica en cobre [28].

Otra propiedad notable de los bronce de aluminio son sus efectos bioestáticos. El componente de cobre de la aleación impide la colonización por organismos marinos, incluidas algas, líquenes, percebes y mejillones. Por lo tanto puede ser preferible al acero inoxidable u otras aleaciones no cúpricas en aplicaciones donde dicha colonización no sería deseada [28]. Los bronce de aluminio tienden a tener un color dorado (Figura 1.2.4).



Figura 1.2.4: Color dorado del bronce de aluminio. Tomada de [33]

1.2.3. Reciclaje del aluminio

Dada la gran cantidad de producción de aluminio anual, se deben de buscar alternativas para cambiar el método de producción: la manera actual de producción es mediante la minería. Esta genera un gran impacto ambiental, dadas las condiciones destructivas de la extracción. Por ello se deben de buscar opciones de reciclaje (Figura 1.2.5), es decir generar vías ambientalmente sustentables para seguir con el ciclo de producción, pero mitigando la huella ecológica que se

genera.

Las investigaciones actuales, resaltan la importancia de los beneficios del reciclaje de aluminio, el cual puede proteger al medio ambiente y reducir el consumo de energía. Además, una gran cantidad de huella de carbono también se puede reducir. En la producción secundaria de aluminio (reciclaje), se necesita energía de aproximadamente 10 GJ / tonelada del material, que representa entre el 5 y el 10 % de la energía en la producción primaria de aluminio. La tendencia del reciclaje va en aumento en los años inmediatos anteriores. De seguir esta tendencia para el 2030, se espera una tasa de reciclaje del 50 % [34].



Figura 1.2.5: Reciclaje de aluminio. Tomada de [35]

Se espera que la producción respecto a la demanda se pueda cubrir con el reciclaje. Por ejemplo en Estados Unidos: en el año de 1985 la producción primaria de aluminio satisfacía el 66 % de la demanda, el resto se cubría con importaciones. Para el año de 1992, la producción cubrió el

50 % de la demanda, 30 % se cubrió con importaciones y 20 % con reciclaje. Esto representa una gran ventaja, ya que la cantidad recuperada de aluminio mediante reciclaje fue de 895,895 toneladas. Esto representa 57 mil millones de latas de bebidas, las cuales fueron recicladas, lo cual, da pie a comenzar un nuevo modelo económico de desarrollo [36].

El reciclaje del aluminio es un proceso largo, inicia con la separación en origen (en Alemania, Suecia y otros países del Norte de Europa, tienen máquinas que reciben las latas y otorgan céntimos de euro de acuerdo al material, ya que no solo recibe latas de aluminio, sino también de vidrio y plástico [37]) y de una selección previa. Este es llevado a una planta de clasificación. Aquí es separado del resto de materiales mediante un Separador de Foucault, sistema que utiliza campos magnéticos opuestos y desvía el aluminio aparte de los otros tipos de envases [38].

Desde este punto, el aluminio se empaqueta y es transportado a un centro de reciclado, en el cual se realizan una serie de procesos destinados a conseguir que el aluminio pueda ser devuelto al ciclo del mercado, que se establece de la siguiente manera:

1. Triturado y eliminación de impurezas.
2. Lavado y secado para eliminar restos orgánicos y humedad.
3. Se introducen las virutas de aluminio en un horno donde se funde y se forman lingotes o láminas.
4. Fabricación de nuevos productos.

Gracias al reciclado del aluminio, el material puede ser reutilizado tantas veces como sea necesario y con óptimas cualidades. El ciclo del reciclado empieza justo después de su producción ya que los recortes y restos de este proceso industrial se recuperan y reciclan directamente. En el caso de los productos adquiridos por los consumidores, el ciclo del reciclado se inicia al final de su vida útil cuando, a través de diversos canales, llega a la planta de reciclado. Aunque el proceso ya llevado a nivel industrial es sencillo, en él intervienen varios agentes, como se pueden apreciar en la Figura 1.2.6.

El ciclo de vida del aluminio varía de acuerdo a cada producto. Por ejemplo, en el caso de las

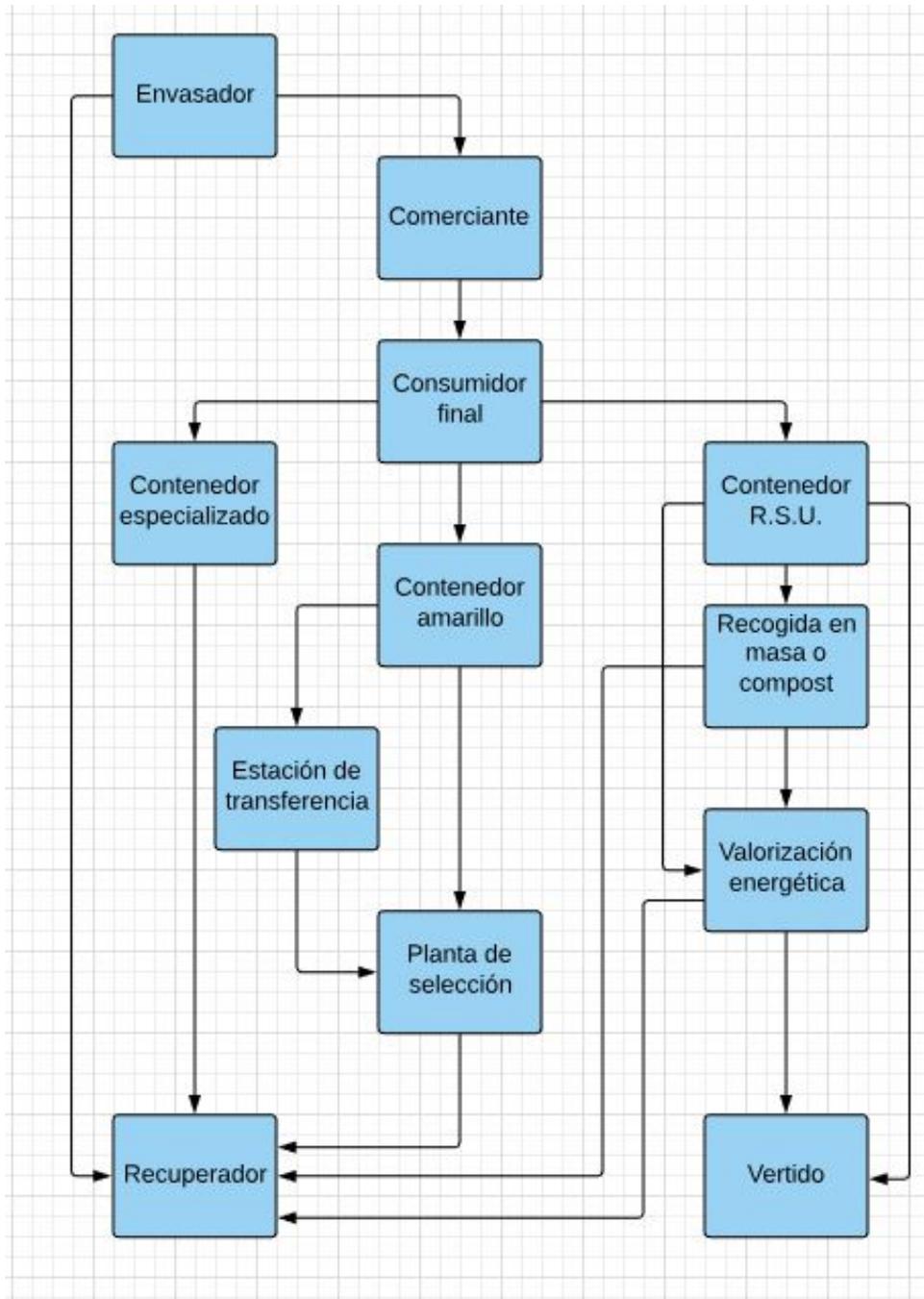


Figura 1.2.6: Agentes del reciclaje. Adaptado de [41]

latas de aluminio utilizadas para envasar bebidas, la vida media es de 45 días aproximadamente. En cambio, la del aluminio utilizado en cables para el sector eléctrico es de 40 años [39], por tal motivo, se deben de buscar maneras de cambiar la producción y huella ecológica.

Dado todos estos antecedentes, México tiene una gran oportunidad de desarrollo ya que al año se importan 2 millones toneladas de aluminio, mismas que se pueden extraer de los basureros y tiraderos del país, mismas que pueden ser procesadas y vendidas. Sin embargo todo se ve limitado a la tecnología de recuperación que se tiene, ya que la forma mas efectiva de recuperación es por fundición. La cantidad de energía que requiere este proceso puede limitar el desarrollo del mismo por los altos costos que conlleva [40].

Información del Instituto Internacional del Aluminio (IAI, por sus siglas en inglés) revela que el reciclaje del material genera ahorros de 95 por ciento de la energía necesaria para producir el aluminio a partir del mineral de bauxita. El reciclaje representa un menor costo de producción, lo cual se ve reflejado en un costo menor por lo menos entre 25 y el 30 %, y ambientalmente un menor grado de contaminación [40]. Sin embargo, todo lo recuperado en México se manda a Estados Unidos para su reciclaje. En México, el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) revelan que al día se consumen 15 millones 400 mil latas, esto significa que al año se utilizan 10 mil 348.8 millones de latas que pesan 80 mil 640 toneladas [40][42], mismas que son recicladas en su gran mayoría, pero que deben ser nuevamente incorporadas al país, bajo un nuevo régimen. El problema de ello es que se vende a un bajo costo y se reincorpora al mercado a un costo elevado de venta.

Como se presenó anteriormente, convertir Bauxita en aluminio requiere una gran cantidad de energía y tiene una variedad de impactos ambientales. Tanto las minas abiertas como las subterráneas afectan la vida vegetal y animal del área en cuestión, en el presente y durante varias generaciones a futuro. La extracción del mineral, provoca pérdida del hábitat, emisiones de carbono y erosión, las aguas residuales de la extracción que se vuelven muy básicas. Las operaciones mineras han tomado en cuenta este daño cada vez más en los últimos años, incorporando planes para restaurar y regenerar los hábitats naturales una vez que se complete la actividad minera, aunque ello conlleve un largo periodo de restauración [43], por ello se deben no solo cambiar los modos de producción primario, sino también partir de una nueva ideología de reciclaje.

1.3. Materiales para almacenamiento de hidrógeno

Las investigaciones sobre el almacenamiento de hidrógeno tienen un crecimiento a una escala cada vez mayor para desarrollar materiales seguros, confiables, compactos y rentables que puedan usarse para almacenar hidrógeno. Al igual que cualquier otro producto, el hidrógeno debe ser envasado, transportado, almacenado y transferido, para llevarlo desde la zona de producción hasta el usuario final. El principal problema tecnológico de una economía de hidrógeno viable es su almacenamiento y, hasta el momento, encontrar un método rentable de almacenamiento de hidrógeno sigue siendo un desafío indomable, dadas las tecnologías actuales que son muy pobres o inseguras. Sin embargo, las soluciones al problema del almacenamiento de hidrógeno están emergiendo a un ritmo rápido. Los científicos están investigando formas innovadoras de almacenar hidrógeno, que impliquen menores costos tanto económicos como energéticos.

1.3.1. Almacenamiento de hidrógeno

El almacenamiento de hidrógeno es un componente importante en la economía del hidrógeno, y uno de los problemas más urgentes y desafiantes, ya que requiere desarrollar mecanismos de almacenamiento seguros, confiables, eficientes y efectivos. En su forma natural, el hidrógeno tiene una alta densidad de energía gravimétrica mientras que la densidad de energía volumétrica es baja. Se sabe que bajo temperatura y presión ambiente, 5 kg de H_2 llenarían una esfera de 5m de diámetro que es similar a un globo de aire caliente inflado [44], este gran volumen es impráctico.

Dependiendo de la aplicación, el énfasis del almacenamiento de hidrógeno es diferente. Por ejemplo, para aplicaciones automovilísticas (Figura 1.3.1), la densidad gravimétrica es el factor más importante ya que el sistema de almacenamiento de hidrógeno debe adecuarse al tamaño del vehículo sin agregar demasiado peso mientras proporciona un rango razonable de manejo. En otras palabras, en el sector del transporte, es preferible almacenar H_2 en un contenedor ligero y seguro con alta densidad. Por otro lado, en aplicaciones estacionarias, es preferible una alta densidad volumétrica, ya que el peso no es el factor dominante que afectará la eficiencia del

sistema.



Figura 1.3.1: Aplicaciones automovilísticas. Tomada de [45]

Como se ha mencionado con anterioridad, el almacenamiento de hidrógeno se divide en 3 categorías, las cuales se caracterizan por ciertas condiciones y parámetros:

- Almacenamiento físico como gas comprimido
- Almacenamiento físico como hidrógeno líquido criogénico
- Almacenamiento basado en materiales o almacenamiento en estado sólido

Los primeros dos métodos, es decir, almacenar hidrógeno como gas comprimido y en su forma líquida, son los métodos más maduros y ampliamente utilizados en la industria, pero no adecuados para un automóvil o casa-habitación. El último método aún se encuentra en gran medida en investigación y desarrollo, y depende en gran medida del desarrollo de materiales avanzados.

Los objetivos técnicos y económicos para el almacenamiento de hidrógeno son periódicamente establecidos y revisados por el Departamento de Energía de EE. UU. El objetivo final para el sistema de almacenamiento de hidrógeno es lograr 7.5 % en peso de densidad gravimétrica y 7.0 % en peso de densidad volumétrica, mientras que el costo de hidrógeno debe reducirse de \$ 266 por kilogramo a un costo más asequible [44].

Almacenamiento de H₂ como gas comprimido

El hidrógeno se puede comprimir y almacenar como gas presurizado en los cilindros, contenedores o incluso en las cavernas subterráneas, con una presión de hasta 700 bar en los cilindros adecuados (Figura 1.3.2). El almacenamiento de hidrógeno gaseoso a alta presión es actualmente el método más popular y ampliamente adoptado. Desde octubre de 2010, más del 80 % de las 215 estaciones de almacenamiento de hidrógeno en operación en todo el mundo adoptan este método de almacenamiento gaseoso de alta presión [44].



Figura 1.3.2: Tanque a alta presión. Tomada de [47]

Actualmente existen tres tipos principales de recipientes de almacenamiento de hidrógeno a alta presión de acuerdo al volumen almacenado: el transporte estacionario, vehicular y a granel [46][44].

- Almacenamiento estacionario: se utiliza principalmente en estaciones de recarga de hidrógeno, lo que requiere una gran escala y un bajo costo para que sea rentable.
- Aplicaciones de vehículos: es deseable que el sistema de almacenamiento tenga peso liviano y un bajo costo que sea adecuado para el sistema de suministro de hidrógeno a bordo.

- Transporte a granel: distribuye el hidrógeno desde el productor hasta los usuarios finales, es ideal que los recipientes de almacenamiento tengan una gran capacidad y peso ligero para reducir el costo de entrega.

Las principales ventajas de almacenar hidrógeno como gas a alta presión son la simplicidad de la tecnología y una velocidad de llenado y liberación rápida. Esta tecnologías no es exclusiva del hidrógeno, sino que se aplica para cualquier gas. Sin embargo, el mayor inconveniente para dicho método de almacenamiento es que la densidad volumétrica no aumenta proporcionalmente a la presión como resultado del comportamiento del gas real del hidrógeno, por lo cual se deben buscar otras alternativas en relación a contenido - seguridad - precio.

Almacenamiento de H₂ en estado líquido

El hidrógeno líquido, no es corrosivo, además es incoloro a $-253.15\text{ }^{\circ}\text{C}$. El hidrógeno líquido (que requiere almacenamiento criogénico) se usa a menudo como una forma concentrada de almacenamiento de hidrógeno, para aplicaciones muy específicas, por ejemplo en las naves espaciales. En forma líquida, el hidrógeno puede almacenar 0.070 kgL^{-1} en comparación a los 0.03 kgL^{-1} en forma de gas comprimido. Esta metodología actualmente se centra en desarrollar tecnologías para tanques (Figura 1.3.3) más ligeros y resistentes. Aunque la tecnología parece ser muy prometedora, ya que es gravimétrica y volumétricamente eficiente, es necesario llevar a cabo investigaciones adicionales para superar los problemas relacionados con la absorción y liberación de hidrógeno, la alta tasa de licuefacción de hidrógeno que causa una gran pérdida de energía, costo del tanque y la evaporación del hidrógeno. Debido a la entrada de calor inevitable en el recipiente de almacenamiento, se sabe que el 2-3 % de hidrógeno por evaporación se perderá por día. Para aplicaciones vehiculares, la pérdida de hidrógeno debido a la evaporación debe minimizarse o eliminarse. Esto no es solo para lograr el máximo rango de conducción, para reducir la frecuencia y el costo de reabastecimiento de combustible, sino también para mejorar la eficiencia energética y la seguridad, especialmente para vehículos estacionados en espacios confinados, como garajes [46].

Sin embargo, investigaciones recientes indican que incorporando una opción de alta presión en el diseño del tanque, es decir, el tanque se llena con hidrógeno líquido y posteriormente se presuriza a 275 bar o incluso 350 bar puede reducir la pérdida por ebullición, el cual cumple con



Figura 1.3.3: Tanque criogénico. Tomada de [48]

el objetivo de eficiencia volumétrica de la DOE [44].

Almacenamiento de H₂ en materiales

En este método, los átomos o moléculas de hidrógeno están estrechamente unidos con otros elementos, es quizás el método de almacenamiento de hidrógeno más prometedor, ya que es posible almacenar una gran cantidad de hidrógeno dentro de un volumen relativamente pequeño. Existen dos mecanismos básicos de unión para dicho almacenamiento en estado sólido en materiales [44]:

- Quimisorción (absorción): las moléculas de hidrógeno se disocian en átomos de hidrógeno y se integran en la red de los materiales. Este método permite almacenar grandes cantidades de hidrógeno en pequeños volúmenes a temperaturas y presiones moderadas.

Los materiales absorbentes de alta área superficial ofrecen las ventajas de la cinética rápida de hidrógeno y las energías de baja unión de hidrógeno. En este proceso de fisorción, la molécula de gas de hidrógeno interactúa con los átomos en la superficie del material y la distancia entre la molécula de gas y la superficie disminuye. Por lo tanto, potencialmente reduce los problemas de gestión térmica durante la carga y descarga de hidrógeno. Debido a tal interacción débil, la adsorción solo se observa a baja temperatura. Dentro de los materiales más representativos, destacan [44]:

- Grafito
- Nanotubos de carbono
- Zeolitas
- Estructuras metálicas orgánicas

Sin embargo, su mayor problema es proporcionar materiales ligeros con la suficiente cantidad de sitios de unión, además de requerir de baja temperatura y alta presión para almacenar hidrógeno, junto con baja densidad de hidrógeno gravimétrico y volumétrico.

El hidrógeno puede reaccionar con metales como litio, sodio, magnesio, titanio, aleaciones o compuestos intermetálicos para formar hidruros metálicos simples o complejos (Tabla 1.3.1).

- Fisorción (adsorción): moléculas de hidrógeno que se unen a la superficie de los materiales.

Es preferible que el material de almacenamiento tenga alta capacidad volumétrica y gravimétrica, reversibilidad de etapas de hidruración y dehidruración, características favorables de temperatura y presión de equilibrio, estabilidad adecuada del hidruro formado y baja sensibilidad a las impurezas. Sin embargo, después de años de investigación, un único material que posee todas esas características sigue sin identificarse.

Dentro de estos materiales destacan los hidruros metálicos complejos. La principal diferencia entre el hidruro de metal complejo y simple es la formación de un compuesto iónico y covalente

Material	Máximo hidrógeno contenido (% wt)	Temperatura de descomposición (°C)
<i>NaH</i>	4.2	425
<i>MgH₂</i>	7.6	330
<i>LiH</i>	12.6	727
<i>CaH₂</i>	4.8	600
<i>AlH₃</i>	10.0	145

Tabla 1.3.1: Materiales Hidrurados. Tabla tomada de [44]

durante la absorción de hidrógeno. Los metales como el sodio, el litio y el magnesio pueden formar hidruros complejos con aluminio e hidrógeno. Tienen el potencial de mayores capacidades de hidrógeno gravimétrico debido a su peso ligero y número de átomos de hidrógeno por átomo de metal. También existe un intenso interés de investigación en el desarrollo de otros hidruros complejos de bajo peso como alanatos, amidas, imidas y borohidruros.

Los alanatos son una familia de compuestos que consta de hidrógeno, aluminio y un metal alcalino, alcalinoterreo o de transición. También se conoce como “aluminohidruros”. Este grupo consta de alanato de sodio, alanato de litio, alanato de magnesio, alanato de potasio, alanato de calcio y otros bicaciones o tricaciones como Na_2LiAlH_6 , K_2NaAlH_6 , K_2LiAlH_6 , $LiMg(AlH_4)_3$ y $LiMgAlH_6$ (Tabla 1.3.2). Entre ellos, el $NaAlH_4$ es el material más popular.

Pese a que los alanatos son buenos materiales de absorción, presentan ciertas complicaciones que deben solucionarse a futuro, como:

- Reducir el costo y mejorar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno a baja temperatura y presión.
- Nuevas rutas de procesamiento novedosas para reemplazar el actual y costoso proceso de producción de material.
- Lograr una cinética y reversibilidad razonables de hidruros complejos a baja temperatura.

Material	Capacidad de hidrógeno (%wt)	Temperatura de deshidrogenación (°C)
$NaAlH_4$	5.6	210 - 220
$LiAlH_4$	7.9	160 - 180
$Mg(AlH_4)_2$	9.3	110 - 200
$KAlH_4$	5.7	300
$Ca(AlH_4)_2$	5.9	127
Na_2LiAlH_6	3.2	245
K_2NaAlH_6	2.8	325

Tabla 1.3.2: Alanatos para almacenamiento de hidrógeno. Tabla tomada de [44]

1.3.2. $NaAlH_4$ como material almacenador de hidrógeno

Hidruro de sodio y aluminio o alanato de sodio es un compuesto inorgánico con la fórmula química $NaAlH_4$ y estructura tetragonal (Figura 1.3.4(a)). Es un sólido pirofórico blanco que se disuelve en tetrahidrofurano (THF), pero no en dietil éter o hidrocarburos. Ha sido evaluado como un agente para el almacenamiento reversible de hidrógeno y se utiliza como un reactivo para la síntesis química de compuestos orgánicos. Es una sal que consiste en cationes de Na^+ separados y aniones de AlH_4^- , el compuesto Na_3AlH_6 tiene una estructura monoclinica, como se aprecia en la figura 1.3.4(b).

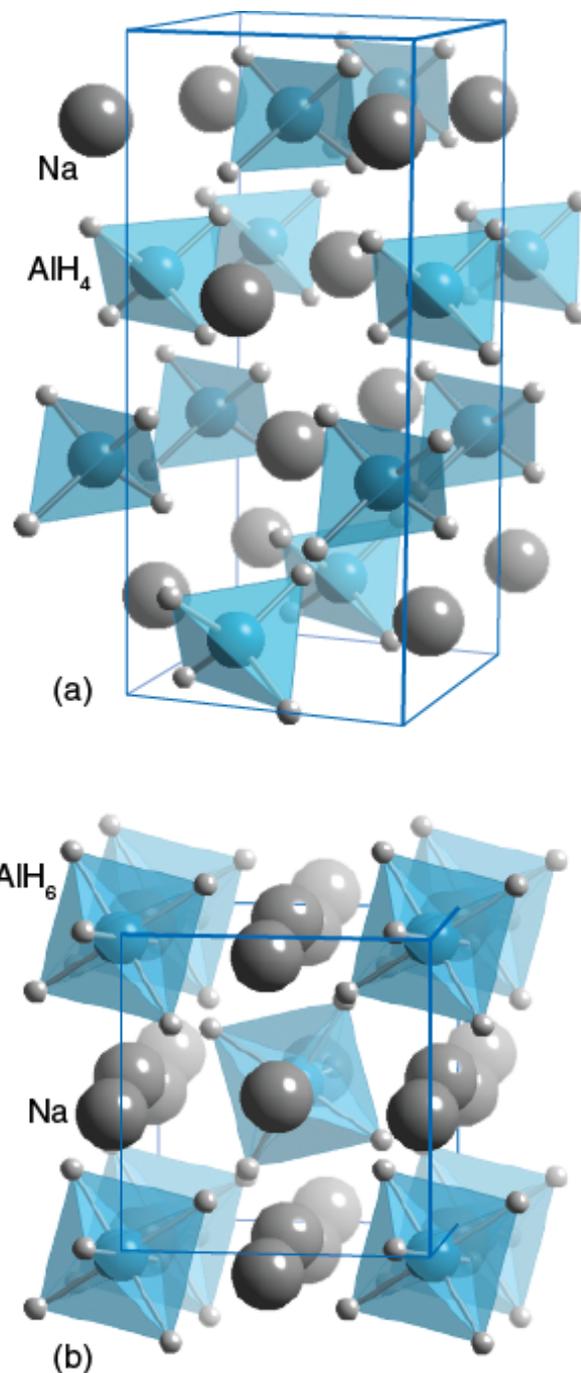


Figura 1.3.4: Estructura cristalina de $NaAlH_4$ y Na_3AlH_6 . Tomada de [49]

Desde que se descubrió el compuesto $NaAlH_4$ se ha sintetizado de diversas maneras; primero en disolventes orgánicos. En la actualidad esta es la forma más común de síntesis y comercialización. El precio (Sigma-Aldrich) varía de acuerdo al estado y pureza (Tabla 1.3.3). El $NaAlH_4$ en disoluciones en THF es más económico, pero esto se traduce en un impacto ambiental enorme,

ya que el disolvente THF cuando se libera, causa problemas al medio ambiente. Por ello se opta por otras alternativas de producción, como lo es la molienda mecánica, la cual, ambientalmente es mas amigable, como se puede ver en la figura 1.3.5.

Producto	Pureza	Presentación	Precio (MXN)	Precio gramo (MXN)
$NaAlH_4$	1M (THF)	Líquida	51,957.00	57.41
$NaAlH_4$	90 %	Polvo	1,856	74.24
$NaAlH_4$	93 %	Polvo	1,856	185.60

Tabla 1.3.3: Costo. Tabla tomada de [50]

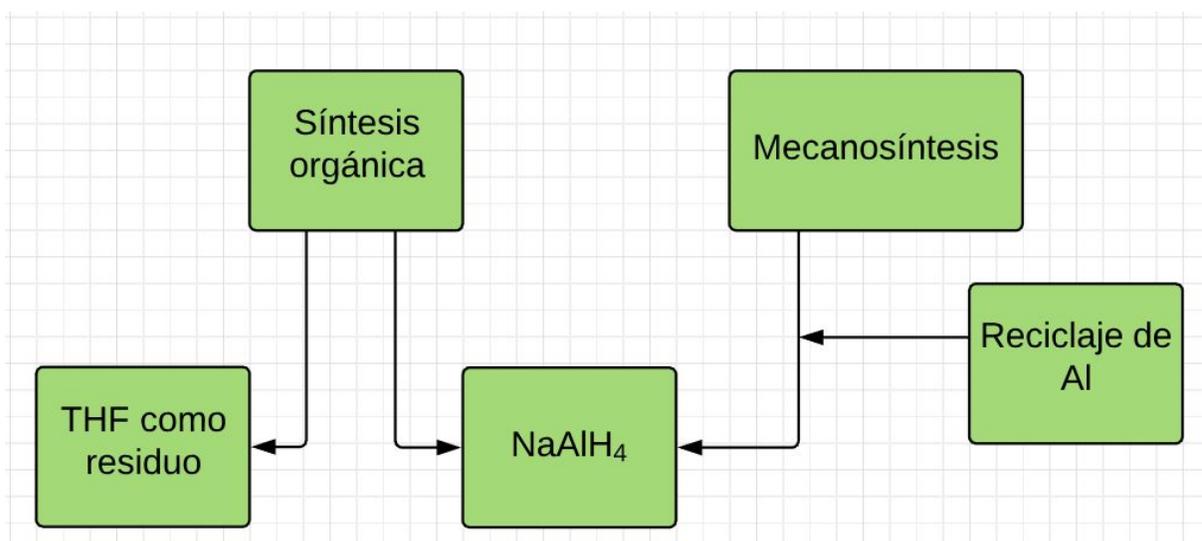
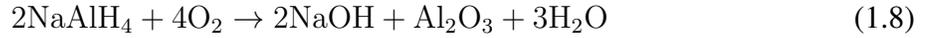
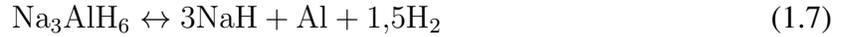
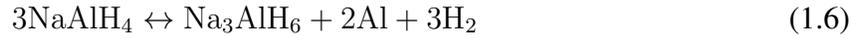


Figura 1.3.5: Síntesis de $NaAlH_4$

El compuesto $NaAlH_4$ ha sido de los más estudiados a lo largo de la historia, como agente capaz de absorber y liberar H_2 . El compuesto presenta dos pasos para absorber y liberar H_2 , reacciones (1.6) y (1.7). Por otra parte el compuesto presenta cierta afinidad por el O_2 , lo que puede generar una reacción violenta de oxidación, ya que se libera una gran cantidad de energía. Los productos de esta reacción son óxidos que ambientalmente no dañan, ya que se encuentran de manera natural, reacción (1.8). Esto facilita el desecho del material, ya que se puede depositar en el medio ambiente sin peligro alguno.



1.3.3. Aspectos termodinámicos del almacenamiento de hidrógeno

La termodinámica puede resolver el problema de la posibilidad de reacción para el compuesto NaAlH_4 . En 1968, la termodinámica de la deshidrogenación de NaAlH_4 se estudió por primera vez, se obtuvieron las entalpías de deshidrogenación en las reacciones (1.6) y (1.7) las cuales son respectivamente 37 y 47 kJ / mol de H_2 [51], con las cuales se puede formular las ecuaciones 1.9 y 1.10, mediante las cuales, se puede obtener las condiciones teóricas de formación de NaAlH_4 , Na_3AlH_6 y $\text{NaH} + \text{Al}$ (Figura 1.3.6).

$$\ln \frac{P_{\text{eq},\text{S2} \leftrightarrow \text{S3}}}{1\text{bar}} = -\frac{37\text{kJmolH}_2^{-1}}{RT} + \frac{122\text{JmolH}_2^{-1}\text{K}^{-1}}{R} \quad (1.9)$$

$$\ln \frac{P_{\text{eq},\text{S1} \leftrightarrow \text{S2}}}{1\text{bar}} = -\frac{47\text{kJmolH}_2^{-1}}{RT} + \frac{126\text{JmolH}_2^{-1}\text{K}^{-1}}{R} \quad (1.10)$$

Para el primer paso de descomposición tiene una presión de equilibrio de 1 bar a alrededor de 30 °C, lo que significa que este material es comparable a un hidruro de metal complejo de baja temperatura típica. La presión de equilibrio de la segunda etapa de descomposición es de 1 bar a aproximadamente 100 °C, que es típica para un hidruro metálico complejo a temperatura media.

Desafortunadamente, la cinética de reacción hace que sea necesario aplicar una temperatura más alta, generalmente 150 °C. Por otro lado, la re-hidrogenación o hidrogenación directa de NaH y Al no es posible sin el uso de catalizador.

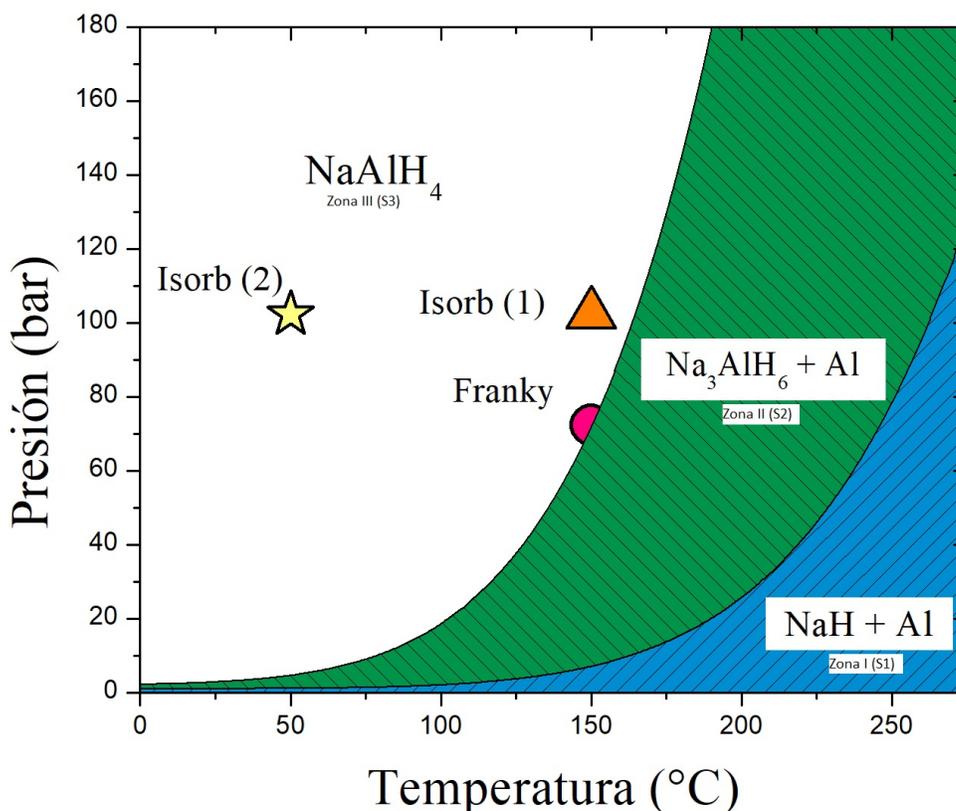


Figura 1.3.6: Diagrama de presión y temperatura para el sistema $\text{NaAlH}_4 / \text{Na}_3\text{AlH}_6 / \text{NaH} + \text{Al}$.

Los puntos indicados por \star , \bullet y \triangle indican las condiciones (P,T) probadas en el presente trabajo.

1.3.4. Aspectos cinéticos del almacenamiento de hidrógeno

Años más tarde, en 1997, Bogdanovič y Schwickardi reportaron que dopando el compuesto NaAlH_4 con Titanio (Ti), las energías de activación (E_a) disminuyen, facilitando la absorción de H_2 (hidrogenación y rehidrogenación de $\text{NaH} + \text{Al}$). La constante de velocidad tiene una dependencia con la presión y la temperatura del tipo de la ecuación 1.11.

$$k(T, p) = \left(A e^{\frac{-E_a}{RT}} \right) f(p, p_{\text{eq}}) \quad (1.11)$$

Adicionalmente se ha observado una relación como lo muestra la ecuación 1.12, donde α es la

fracción transformada, que corresponde a la relación de la masa de hidrógeno que ha sido desorbida (m_{H_2}) y la masa máxima de hidrógeno que podría ser desorbida ($m_{H_2;max}$), establecido por la ecuación 1.13. La función $g(\alpha)$ se determina de acuerdo a los resultados obtenidos de manera experimental, por lo general se adaptan a tres modelos cinéticos de nucleación y crecimiento de fases, los cuales pueden ser: *Superficie controlada*, *ecuación general Johnson-Mehl-Avrami* y *volumen de contracción* [52] [53]; la función $f(p, p_{eq})$ depende de la presión aplicada y la presión de equilibrio, donde los datos se adaptan a un modelo matemático, que puede ser una función *logarítmica* o una función en series de *Taylor*, todo depende del modelo que mejor se adapte; por último, los parámetros A y E_a se determinan por una correlación entre los modelos de $f(p, p_{eq})$ y $1/T$.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T, p)g(\alpha) \quad (1.12)$$

$$\alpha = \frac{m_{H_2}}{m_{H_2;max}} \quad (1.13)$$

En la práctica, no se libera hidrógeno a partir de $NaAlH_4$ en un rango de 30 a 100 °C debido a limitaciones cinéticas. La cinética de la deshidrogenación y la hidrogenación se puede mejorar mediante la adición de catalizadores como Ti o compuestos de Ti.

Adicionalmente y en particular, en un tanque de almacenamiento de hidrógeno se requiere un intercambio de calor eficiente. El uso de alano de sodio nanométrico conduce a tasas de deshidrogenación e hidrogenación mejoradas y a menores temperaturas de deshidrogenación e hidrogenación [51].

Capítulo 2

Metodología

La sección experimental se desarrolló de acuerdo a la figura 2.0.1, la cual consistió en la molienda mecánica de los precursores del alanoato de sodio. Se utilizó como fuente de Al, latas de aluminio. Después se realizó una caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y difracción de rayos X (DRX, por sus siglas en inglés). El siguiente paso fue realizar pruebas de hidrogenación y/o deshidrogenación. La capacidad de almacenamiento se mide en porcentaje en peso de hidrógeno absorbido con respecto a la presión, temperatura y tiempo. Las muestras hidrogenadas fueron caracterizadas por SEM, DRX y espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés).

2.1. Materiales de Partida

Las materias primas para la síntesis de $NaAlH_4$ son cuatro componentes:

- NaH con una pureza del 95 %, de la compañía Sigma-Aldrich.
- Al, proveniente del reciclaje de latas de refresco. Las latas de refresco están hechas con una aleación 6061, la cual presenta los componentes mostrados en la Tabla 2.1.1 [54].



Figura 2.0.1: Síntesis de $NaAlH_4$

Elemento	Mínimo (%)	Máximo (%)
Al	96	98.61
Si	0.4	0.8
Fe	0	0.7
Cu	0.15	0.4
Mn	0	0.15
Mg	0.8	1.2
Cr	0.04	0.35
Zn	0	0.25
Ti	0	0.15

Tabla 2.1.1: Composición de la aleación 6061. Tabla tomada de [54]

- El catalizador TiF_3 , de la compañía Sigma-Aldrich con una pureza del 99.9 %.
- Hidrógeno grado cromatográfico suministrado por INFRA.
- Nanotubos de carbono con una pureza de 95 % de la compañía Sigma-Aldrich.

2.2. Preparación de muestras

Las latas de aluminio, se recolectaron en el Campus Morelia de la UNAM y se realizó un lavado con agua para eliminar residuos orgánicos, sin embargo, la pintura y agentes propios de la lata, no se removieron, ya que actuaran como agentes lubricantes al lado de los nanotubos de carbono. Posteriormente las latas fueron recortadas en cuadros pequeños de aproximadamente 0.5 cm por lado, dando un área promedio de 0.25 cm^2 (Figura 2.2.1). De las latas solamente se utilizo el cuerpo, ya que al ser la parte mas delgada, es la mas fácil de recortar y procesar manualmente, aunque se pierde material. En caso de utilizar cortadores mecanizados, no existiría desperdicio de material.



Figura 2.2.1: Aluminio recortado

2.3. La molienda mecánica

Las condiciones de molienda fueron: bolas de $Y\text{ZrO}_2$ en una relación de 1:15 en un vial para molienda mecánica de acero inoxidable 316L (Figura 2.3.1). El vial se cargo con 2.8 g de Al (recortes de latas), 2.5 g de NaH , 0.25 g de catalizador TiF_3 y 0.05 g de nanotubos de carbono. Todo ello fue realizado dentro de una cámara de guantes (Figura 2.3.2 con atmósfera de argón de alta pureza, para evitar posibles oxidaciones de los precursores. El vial se transfirió al molino planetario (*PQ-N04 Ball Mill* (Figura 2.3.3)). El tiempo de molienda fue de 15 horas, con ciclos de 1 hora y 10 minutos de descanso.

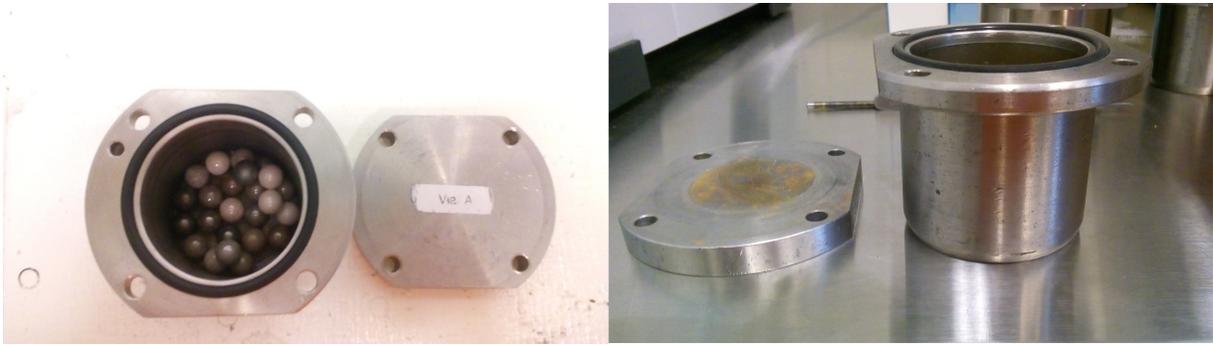


Figura 2.3.1: Vial de molienda construido en acero inoxidable 316L



Figura 2.3.2: Cámara de guantes, donde se preparan las muestras.

Se utilizó una frecuencia de rotación del plato principal de 40 Hz. El nombre del molino se debe al movimiento de los viales, el cual es similar al de los planetas alrededor del sol. La fuerza centrífuga generada por este tipo de movimiento, provoca un alto impacto entre las bolas de molienda, las paredes del vial y el material que se está moliendo, fracturando y soldando en frío el material, lo que promueve una mezcla de materiales con tamaños de partícula del orden de los micrómetros.



Figura 2.3.3: Molino planetario PQ-N04 Ball Mill

2.4. Difracción de rayos X (DRX)

Para la caracterización por DRX de la muestra, esta primero debe de ser compactada en un portamuestras de acrílico y cubierta con cinta Kapton para minimizar su contacto con el oxígeno y la humedad. La colección de datos de DRX fue realizado en un equipo *BRUKER D2 Phaser* (Figura 2.4.1) del Instituto de investigaciones en Materiales Unidad Morelia. Los difractogramas fueron tomados a 10 kV y 30 mA con lampara de Cu ($k\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$). Los análisis fueron realizados de $30\text{-}80^\circ$ en 2θ con tamaño de paso de 0.2° o 0.01° . La identificación de fases y el refinamiento Rietveld se realizaron con el software libre MAUD: Materials Analysis Using Diffraction [54] y la base de datos libre Crystallography Open Database o la base de datos ICSD - Karlsruhe.



Figura 2.4.1: Equipo de rayos X BRUKER D2 Phaser.

2.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Una pequeña muestra molida fue colocada sobre cinta de carbono y a su vez, esta cinta fue pegada sobre pequeños cilindros de cobre, los cuales se ajustaron al portamuestras del equipo SEM. Esta preparación de muestra fue llevada a cabo dentro de la cámara de guantes, posteriormente se transportaron al microscopio dentro de bolsas con sello, llenas de argón. Esto se realiza para evitar su reacción con el ambiente previo a la caracterización. La caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido de todas las muestras fue realizada en un equipo *JEOL JSM-IT300* (Figura 2.5.1) ubicado en la Escuela Nacional de Estudios Superiores de la UNAM Campus Morelia.

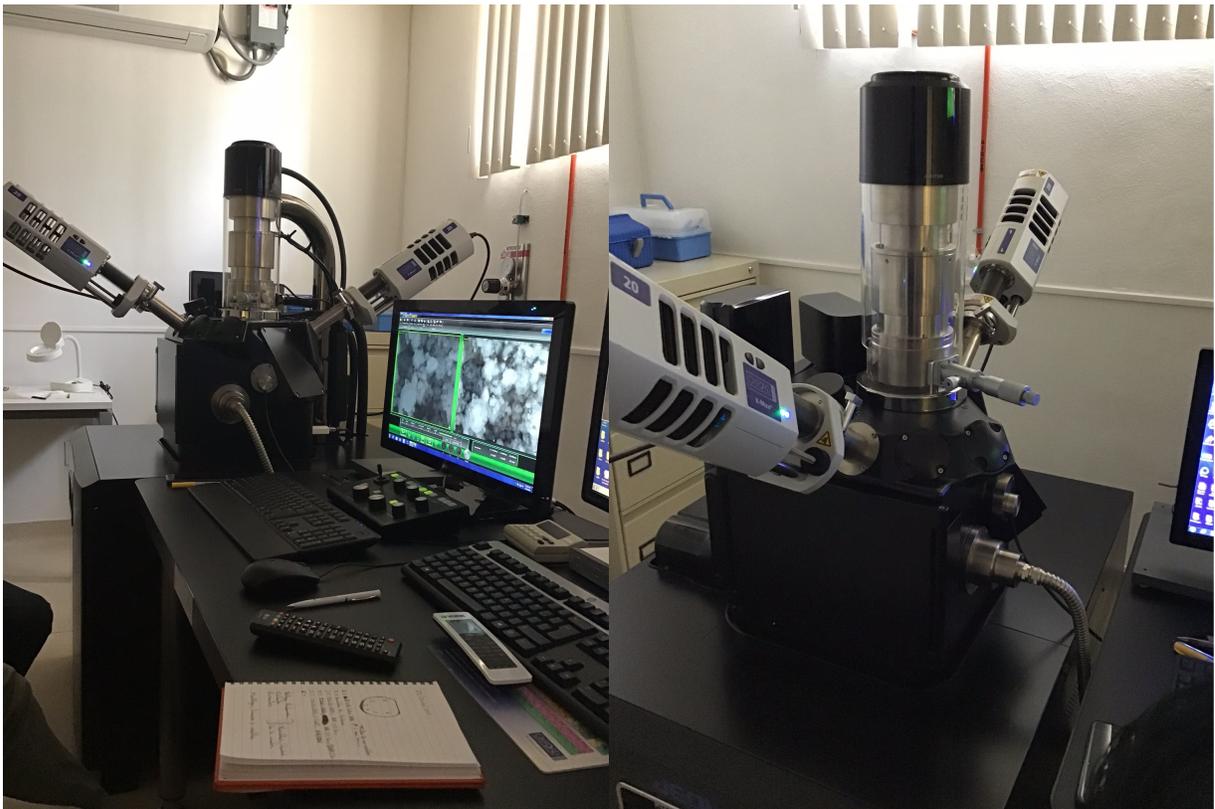


Figura 2.5.1: Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-IT300

Para obtener las imágenes se usaron detectores de electrones secundarios y electrones retrodispersados a diferentes aumentos, con voltajes de aceleración de 7.0 ó 20 kV en una cámara de alto

vacío. Las condiciones específicas de voltaje para la caracterización responden a las propiedades específicas de cada muestra.

2.6. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier fue hecha con un equipo *Thermo SCIENTIFIC* modelo *NICOLET iS10* (Figura 2.6.1) en el Instituto de Investigaciones en Materiales, Unidad Morelia. Las muestras fueron preparadas dentro de la cámara de guantes. Se mezclaron 2.5 mg de muestra con 50 mg de KBr seco en un mortero de ágata. Esta mezcla fue prensada para formar pastillas de 7.0 mm de diámetro. Las pastillas fueron guardadas en pequeños portamuestras de plástico y selladas para su traslado al equipo.



Figura 2.6.1: Equipo de infrarrojo NICOLET iS10

2.7. Curvas isotermas de presión-composición (PCI) de reacciones de Hidrogenación / Dehidrogenación

Las pruebas hidrogenación/dehidrogenación fueron realizadas en un equipo comercial *IsobHP-100* (Figura 2.7.1) de Quantachrome Instruments. Se colocó 1 g de muestra molida dentro de un portamuestras, el cual está conectado a una válvula que impide que el material tenga contacto con el aire, esto se realizó dentro de la cámara de guantes. Posteriormente el portamuestras fue conectado al equipo. La muestra fue desgasificada a vacío dinámico a 150 °C durante 12 horas para eliminar posibles impurezas. Posteriormente la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente y se calibró el volumen vacío con helio de ultra-alta pureza. Una vez calibrado el equipo, la absorción de hidrógeno se realizó a 150 °C con un aumento gradual de la presión de hidrógeno hasta llegar a 90 bares. Posteriormente, se redujo gradualmente la presión de hidrógeno a la misma temperatura, concluyendo un ciclo completo de hidrogenación/dehidrogenación. Posteriormente se hicieron otros dos ciclos completos de absorción y un medio ciclo adicional para caracterizar la muestra en estado hidrogenado y obtener las curvas PCI.

2.8. Análisis térmico por desorción/adsorción programada por temperatura (TPD/TPA)

La segunda prueba se realiza variando la temperatura en un equipo que se diseñó y construyó en el laboratorio, llamado *Franky* (Figura 2.8.1 [55]). Se coloca 1 g de muestra molida dentro de un portamuestras, el cual está conectado a una válvula que impide que el material tenga contacto con el aire. La muestra se lleva a una presión de 70 bar, generando rampas de calentamiento desde temperatura ambiente hasta la temperatura deseada, en este caso hasta 150 °C. Los tiempos de trabajo, a diferencia del Isorb varían, ya que los primeros ciclos requieren de periodos extensos para activar el material, pero conforme avanzan los ciclos, los tiempos van disminuyendo. Posteriormente se reduce la temperatura y la presión, hasta condiciones estándar para finalizar un ciclo y se repite; con ello se obtienen las curvas cinéticas.



Figura 2.7.1: IsobHP-100

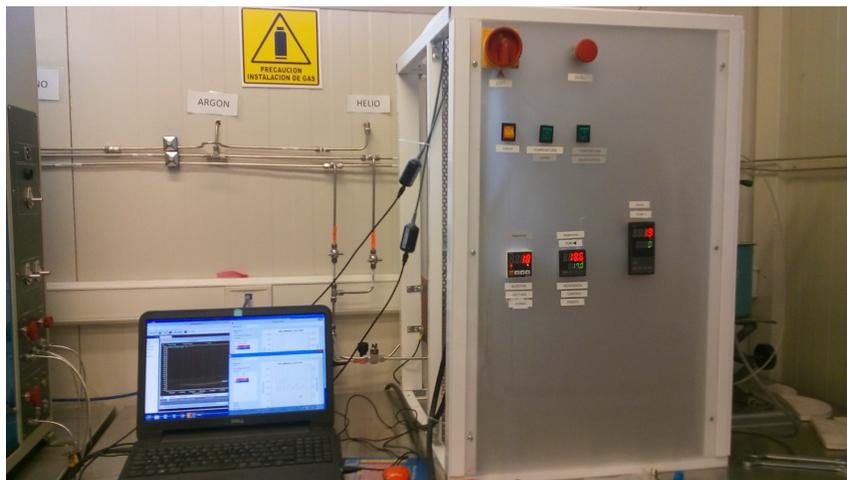


Figura 2.8.1: Franky

Capítulo 3

Resultados y Discusión

3.1. Caracterización de los materiales molidos

3.1.1. Microscopía electrónica de barrido

Para la formación de la mezcla precursora, se usaron nanotubos de carbono (Figura 3.1.1), el cual tiene la función de reducir la aglomeración de materiales en las paredes del vial; es decir, es un agente de control de la molienda mecánica. La imagen 3.1.1 muestra la estructura (longitud) de los nanotubos de carbono. Como se vera en posteriores imágenes SEM; después de la molienda mecánica ya no se aprecian los filamentos de los nanotubos de carbono, es posible que hayan sido destruidos. En la imagen 3.1.2 (Voltaje de 7.0kV y una magnificación de 3,000) se muestra el material $NaH + Al$ 5 % peso TiF_3 - 1 % peso nanotubos de carbono. El material presenta una superficie muy irregular, debido a la síntesis en el molino planetario. En el almacenamiento de hidrógeno se buscan superficies irregulares (defectos) que propician alta área expuesta para la difusión del hidrógeno gaseoso y en general, una mejor cinética de reacción. Por otra parte se aprecian aglomerados de $5 \mu m$ o mayores. Al cambiar los parámetros de voltaje a 20.0kV y una magnificación de 7,500 (Figura 3.1.3), el mismo material revela más peculiaridades, tales como una porosidad mayor, ya que la porosidad es otro factor clave en el almacenamiento de hidrógeno, pues facilita la llegada de este gas a todas las partículas presentes en la muestra.

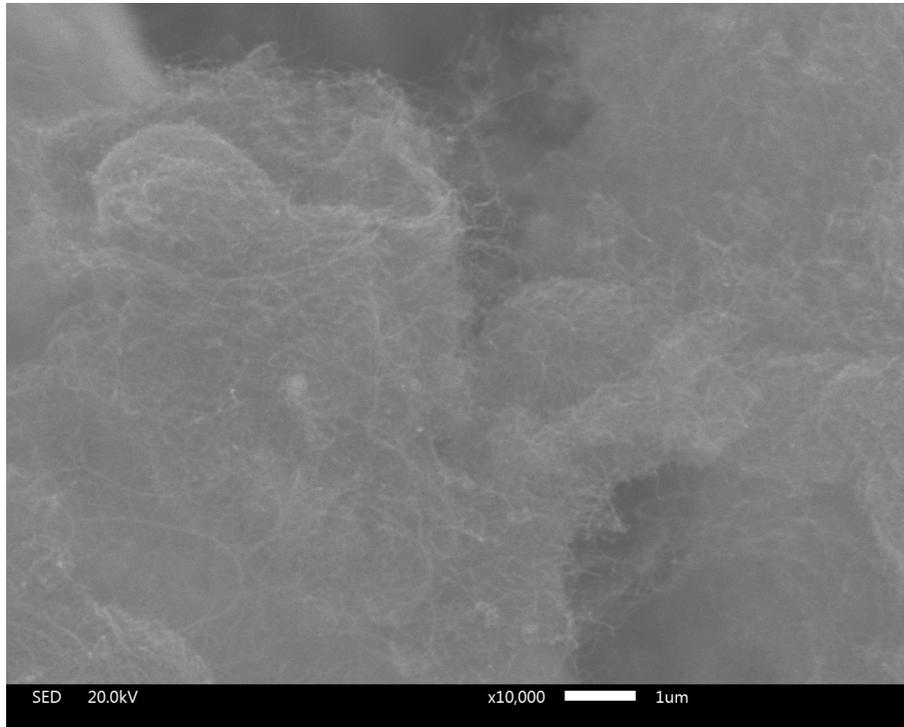


Figura 3.1.1: Nanotubos de carbono

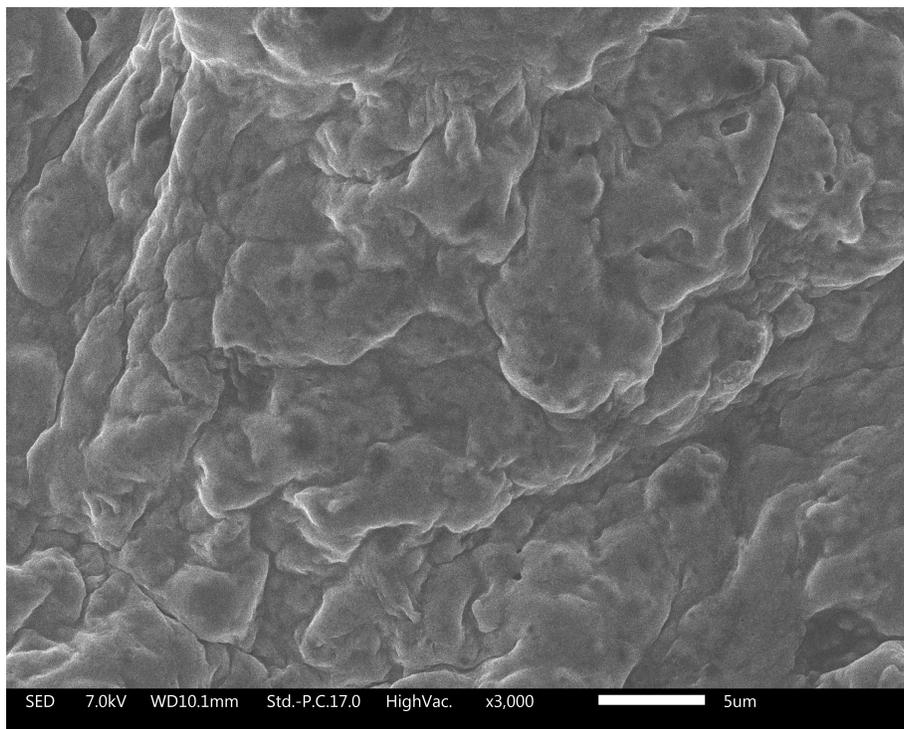


Figura 3.1.2: Molienda de NaH + Al con catalizador y nanotubos - 3,000 X

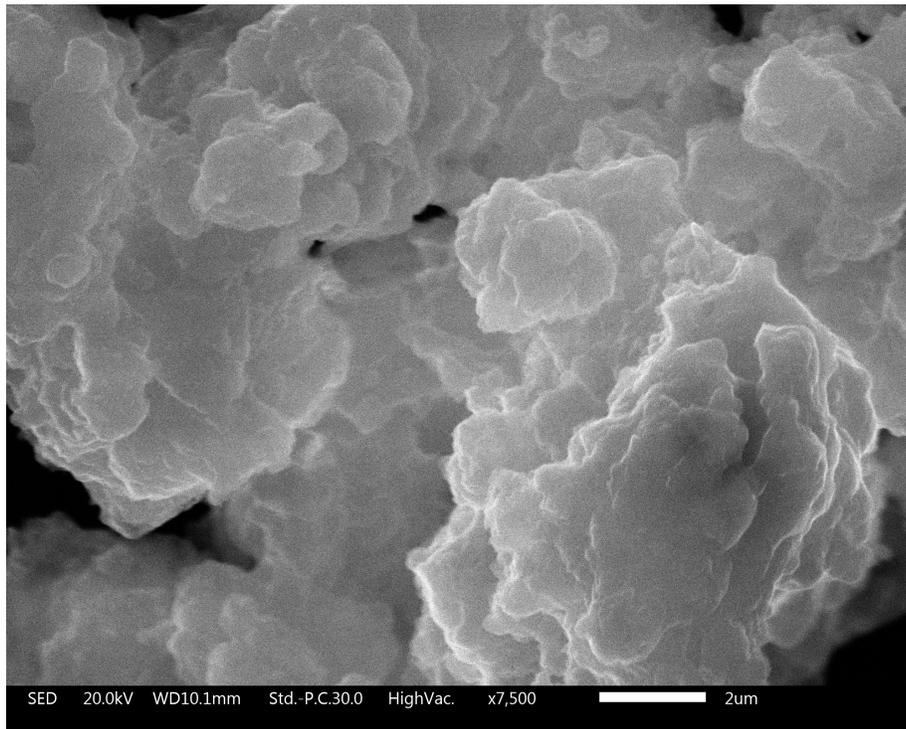


Figura 3.1.3: Molienda de NaH + Al con catalizador y nanotubos - 7,000 X

3.1.2. Difracción de rayos X (DRX)

Los resultados obtenidos por DRX muestran que después de la molienda mecánica se formó una mezcla homogénea entre el Al y el NaH (Figura 3.1.4). Los picos pese a la presencia del catalizador TiF_3 y el lubricante (Nanotubos de carbono), no aparecieron registrados en el difractograma. Un análisis Rietveld de los difractogramas del Al de latas y del Al de latas molido, revelan una notable disminución del tamaño de cristal y Al (Tabla ??), mientras que las dimensiones de celda fueron prácticamente constantes. Por otro lado, cuando el Al de latas y el NaH fueron molidos juntos, se observa que la disminución del tamaño de cristal de Al no fue tan eficiente como en el caso del Al puro. Al mismo tiempo el tamaño del cristal de NaH si se redujo notablemente. Se sabe que el Al experimenta una mayor tendencia al soldado en frío que a la fragmentación durante la molienda mecánica. La adición de NaH al Al de latas, puede modificar las condiciones energéticas del sistema, aumentando la tendencia del Al al soldado en frío.

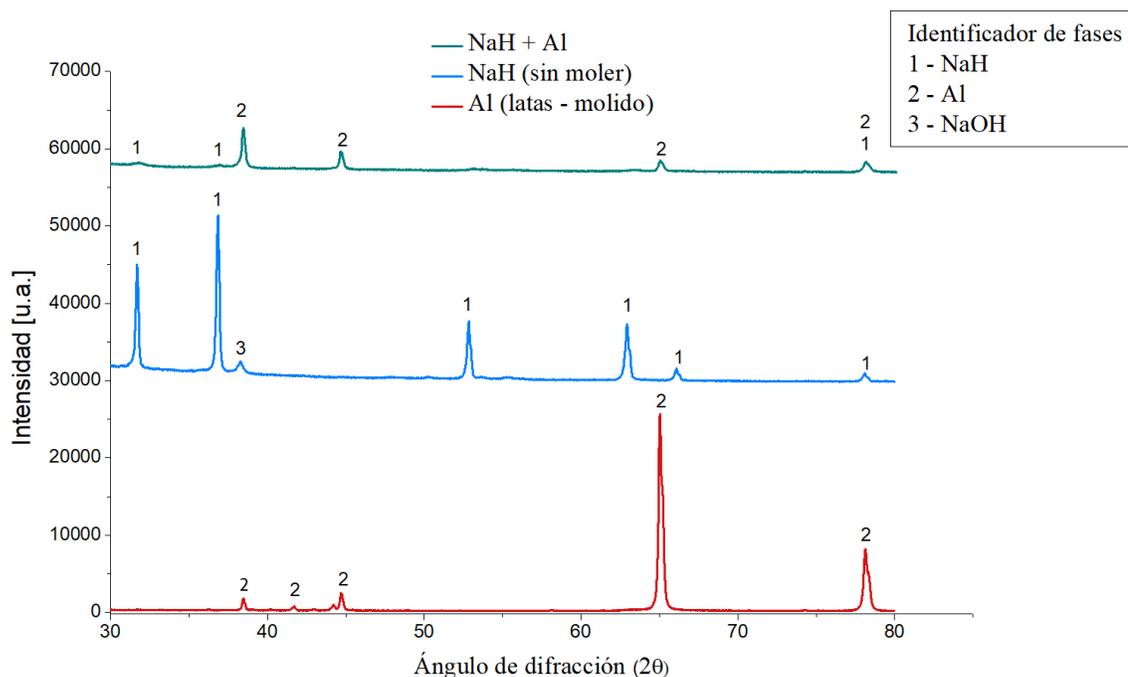


Figura 3.1.4: DRX de los precursores y la molienda

3.2. Reacciones de hidrogenación / dehidrogenación, curvas pseudo-cinéticas

Por medio de adsorción/desorción programada por temperatura (TDA/TPD, por sus siglas en inglés) se realizó la activación y los dos ciclos de hidrogenación/dehidrogenación (Figuras 3.2.1 - 3.2.6). En este modo de trabajo se realizó una rampa de calentamiento a baja presión para la dehidrogenación y a alta presión para la hidrogenación. Las curvas cinéticas, estrictamente hablando, deben tomarse a T y P constantes, sin embargo, ningún equipo puede hacer esto estrictamente. En el presente trabajo, al utilizarse rampas de calentamiento se obtienen velocidades de reacción dependiente de la velocidad de calentamiento, por tanto, a las curvas les llamamos pseudo-cinéticas.

3.2.1. Activación y primera hidrogenación

Los ciclos de hidrogenación presentaron ciertas peculiaridades, la figura 3.2.1 muestra la curva de activación, la cual tiene un tiempo de trabajo diferente al resto de las curvas obtenidas. Se puede apreciar que a la presión de hidrogenación (70 bar) y a temperatura ambiente, el material tiene una cierta afinidad por el H_2 (Activación), presentándose el fenómeno de fisisorción. Este fenómeno puede deberse a la gran cantidad de área expuesta, partículas pequeñas y rugosas, así como la porosidad del material, tal como fue observado en SEM. Sin embargo, al comenzar la rampa de calentamiento, se denota un pequeño decaimiento en la cantidad de hidrógeno almacenado, correspondiente a la liberación del hidrógeno fisisorbido activado por el incremento de temperatura. El fenómeno de quimisorción se presenta hasta llegar a una temperatura de aproximadamente 120 °C. Posteriormente se inicia la reacción química mejorando la cantidad de hidrógeno almacenado, denotando de esta manera el fenómeno de quimisorción, i.e. la formación de Na_3AlH_6 o $NaAlH_4$.

Debido a que el equipo utilizado está todavía en operación manual, el tiempo de prueba está limitado a la jornada laboral normal de una persona. Es por eso que aproximadamente a las

7.5 horas de comenzado el experimento, se comenzaron las actividades del cierre, es decir, la disminución de la temperatura. Pese a tener una rampa de enfriamiento, el material sigue absorbiendo hasta llegar a un contenido de 1.8 % en peso de H_2 . El hidrógeno almacenado por fisorción se libera con el simple hecho de disminuir la presión al finalizar el experimento, por lo que netamente se reconoce un almacenamiento del 1.6 %. En los posteriores ciclos de trabajo, el material ya no presento la misma tendencia que la curva de activación a temperatura ambiente.

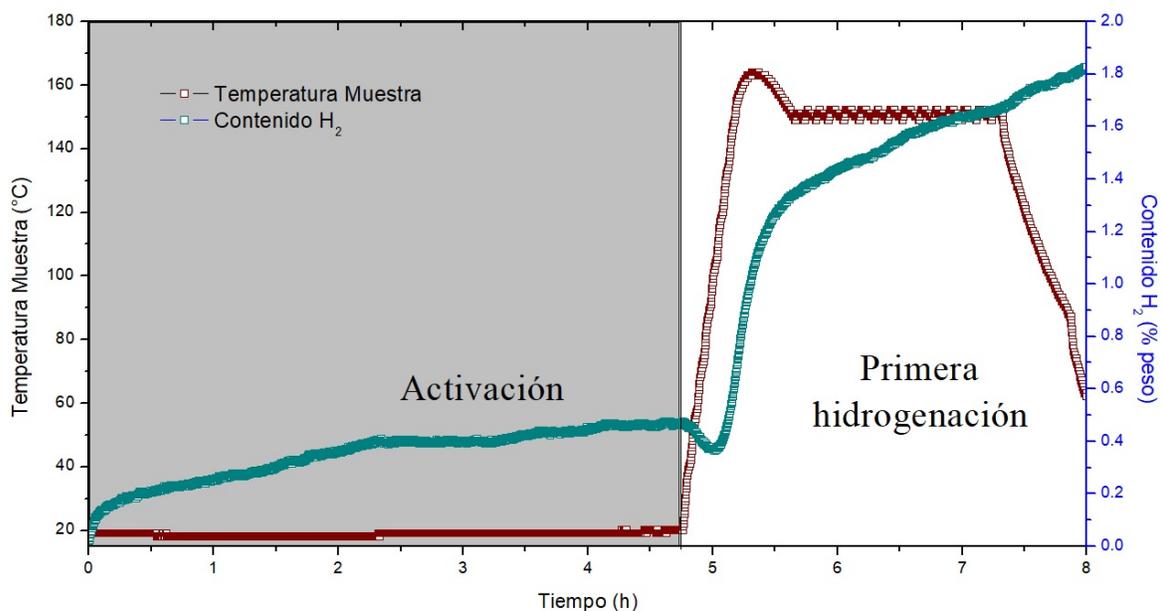


Figura 3.2.1: Curva de activación del NaH + Al (latas)

3.2.2. Primera dehidrogenación

Al comenzar la rampa de calentamiento, el material se mantiene estable. La liberación de pequeñas cantidades de H_2 comienza a 120 °C. Sin embargo a la temperatura de 170 °C, se aprecia un incremento en la velocidad de liberación del H_2 . Por otra parte, el tiempo de liberación es muy corto, lo que lo hace buen candidato a portador de H_2 (Figura 3.2.2).

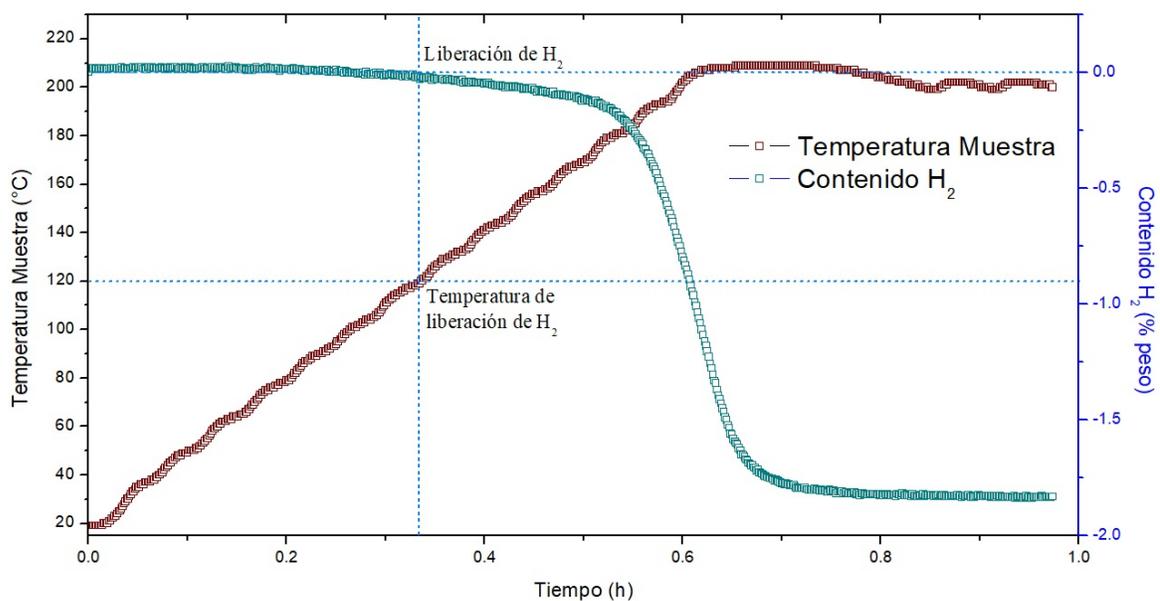


Figura 3.2.2: Primera dehidrogenación y punto de liberación de H_2

3.2.3. Segunda y tercera hidrogenación / dehidrogenación

En las figuras 3.2.3 a 3.2.6 se muestran las gráficas de hidrogenación/dehidrogenación para el segundo y tercer ciclo. Las gráficas de hidrogenación muestran una peculiaridad, la cantidad de H_2 absorbida disminuye, pero el tiempo para alcanzar ese punto de equilibrio disminuye de igual manera. Por otra parte, para las curvas de dehidrogenación, aumenta el tiempo de liberación de H_2 , indicando una mayor estabilidad en el compuesto $NaAlH_4$.

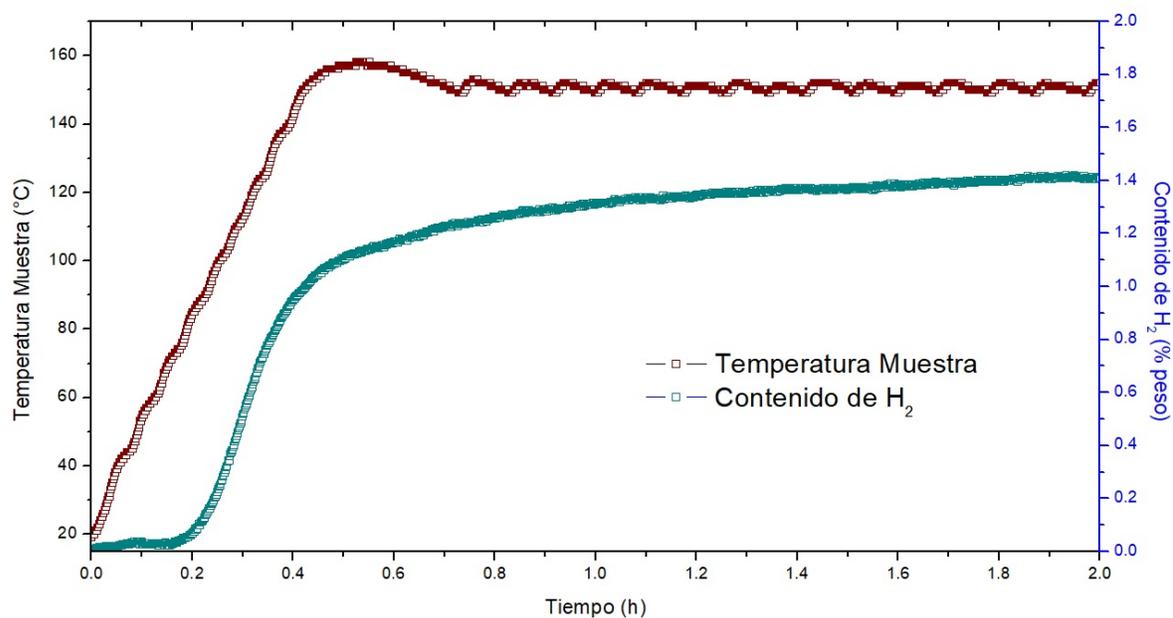


Figura 3.2.3: Segunda hidrogenación

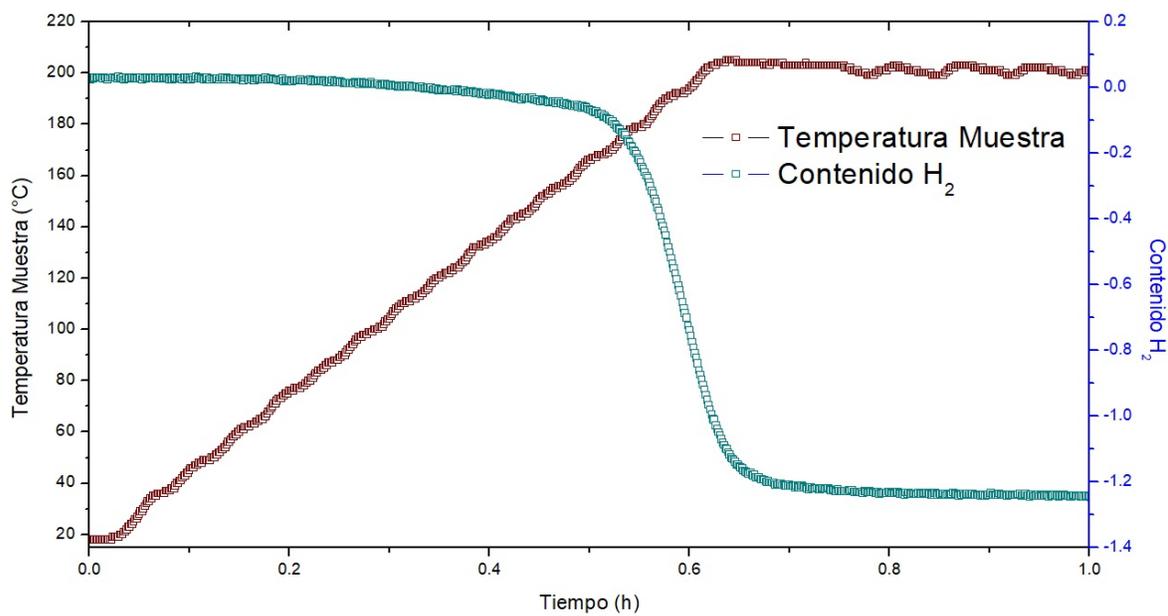


Figura 3.2.4: Segunda dehidrogenación

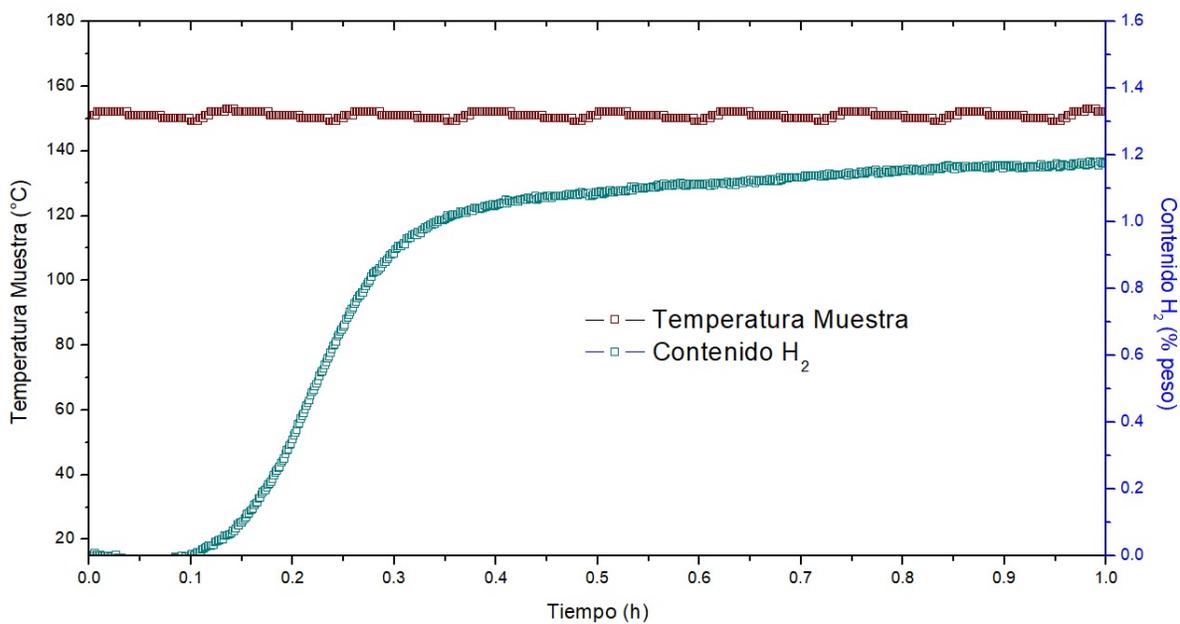


Figura 3.2.5: Tercera hidrogenación

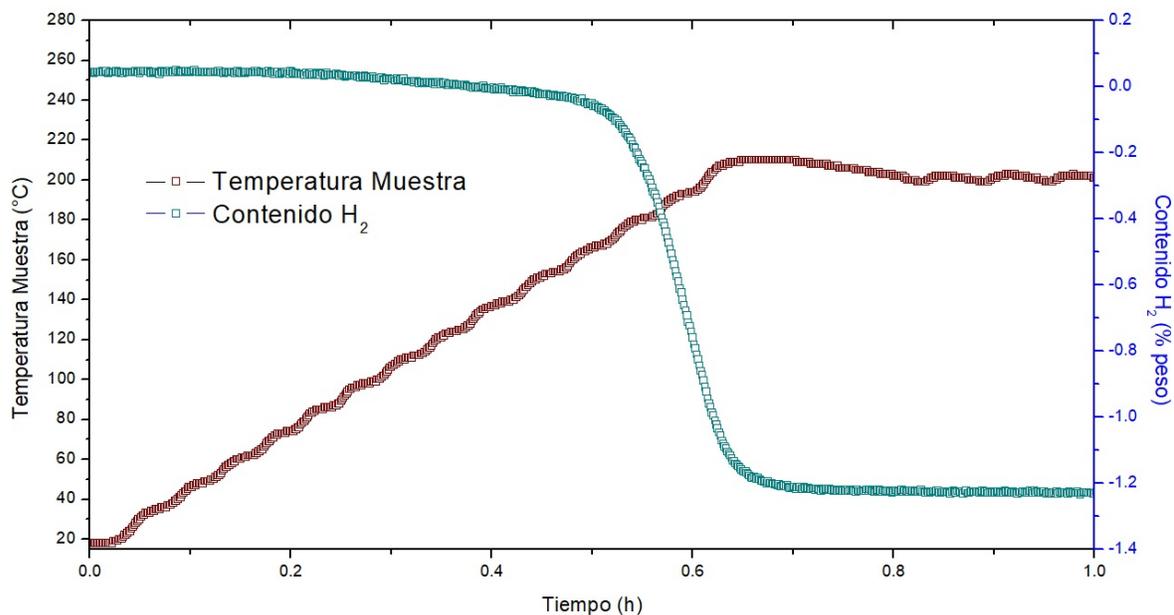


Figura 3.2.6: Tercera dehidrogenación

3.3. Reacciones de hidrogenación / dehidrogenación, curvas PCT

Antes de cualquier experimento de hidrogenación / dehidrogenación es necesario llevar a cabo un proceso de activación. Estos procesos tienen como fin eliminar impurezas adsorbidas en la superficie de los materiales, así como facilitar la posterior hidrogenación / dehidrogenación. La activación se puede llevar a cabo por medio de una exposición prolongada al hidrógeno o bien, una combinación de calentamiento a vacío. En esta sección se optó por la segunda opción, es decir, se utilizó un calentamiento a 150 °C y vacío dinámico por 12 horas continuas. Posteriormente se realizaron tres ciclos PCT, solo se muestra el tercero por considerarse el más estable.

La curva PCT, obtenidas en el tercer ciclo de hidrogenación se presentan en la Figura 3.3.1, estas curvas se desarrollaron a 50 °C y 150 °C (isotermas) varió la presión en el equipo. Los resultados generales son una capacidad de almacenamiento de 1.45 % a 50 °C y 2.8 % a 150 °C (ambas en % peso de hidrógeno).

Este valor de almacenamiento de hidrógeno (a 150 °C) es mayor en comparación con lo obtenido en la sección anterior debido a dos factores:

1. Se utilizó una presión de trabajo mayor: 70 bares (experimento anterior) vs 100 bares. Es decir, la presión juega un papel muy importante para el almacenamiento de hidrógeno.
2. El tiempo total de prueba es mayor en el presente experimento. Cabe recordar que el Isorb (presente experimento) es un equipo completamente automatizado, capaz de trabajar 24 horas, 7 días a la semana. Cada curva PCT tomó en promedio 10 días. Por otro lado, el tiempo de prueba en el experimento de TPA fue de unas cuantas horas.

Una capacidad de 2.8 % peso almacenado es un valor competitivo respecto a valores reportados en otros trabajos (Tabla 3.3.1); el valor obtenido se debe a un comportamiento exhibido por:

- Catalizador: Desde el descubrimiento de los materiales almacenadores de H_2 , estos se han dopado con diversos catalizadores, obteniendo mejoras en las propiedades del material respecto a la absorción y desorción, presentando una gran mejora aquellos catalizadores de Ti, lo cual manifiesta un mayor cantidad de H_2 almacenado en % peso.
- Presión: En trabajos reportados para diversos materiales, se han manejado presiones de trabajo. Por lo general superiores a los 100 bares.
- El $NaAlH_4$ trabaja mejor en un rango de temperatura de 125 °C - 175 °C.
- Pureza de los reactivos: La cantidad de H_2 que se puede almacenar, también se ve afectado por la pureza de los reactivos, en este caso, al hacer uso de Al reciclado de latas, estas no son 100 % puras, presentando agentes que pueden intervenir de dos maneras, modificando la cinética de reacción y disminuyendo la cantidad de gas absorbido. Un cálculo de la capacidad máxima de almacenamiento de hidrógeno (CMT) reversible para el $NaAlH_4$ producido con la pureza de reactivos y la pureza del Al de latas da un 4 % peso (ecuación 3.1).

$$CMT = 5.6 \%(0.95)(0.875)\left(\frac{1}{1.10}\right)\left(\frac{1}{1.05}\right)\left(\frac{1}{1.01}\right) = 4\% \quad (3.1)$$

Donde 0.95 es la pureza del NaH, 0.875 es la pureza del Al de latas, 1.10 exceso de Al,

1.05 peso catalizador y 1.01 peso de nanotubos de carbono.

Catalizador	Condiciones de Hidrogenación	H ₂ almacenado	Referencia
<i>LaH</i>	125 bares de H ₂ a 120 °C	4.78 %	[56]
<i>TiCl₃</i>	80 - 90 bares de H ₂ a 125 °C	4 %	[57]
<i>Zr</i>	100 bares de H ₂ a 125 °C	3.7 %	[58]
<i>CeH</i>	125 bares de H ₂ a 120 °C	2.85 %	[56]
<i>Ti</i>	100 bares de H ₂ a 120 °C	2.8 %	[59]

Tabla 3.3.1: Almacenamiento de H₂

La figura 3.3.1 muestra ciertas peculiaridades durante todo el tercer ciclo, ya que a una temperatura de trabajo de 50 °C, se aprecia una pseudomeseta, que comienza a formarse a una presión aproximada de 7 bar, indicando la presencia del compuesto Na_3AlH_6 , el cual se mantiene constante hasta llegar a una presión de 40 bar, donde el material comienza a cambiar de fase, formando el compuesto $NaAlH_4$, pero en una cantidad pequeña. Por otra parte, para la curva a 150 °C, tiene una tendencia similar, pero con diferencias notables, ejemplo de ello es que a una presión de 2 bar aproximadamente, se forma el compuesto Na_3AlH_6 , pero en una cantidad mínima, ya que al aumentar la presión, el material es forzado a la segunda reacción química, donde a una presión de 40 bar, se forma $NaAlH_4$, aumentando la cantidad de H₂ absorbida.

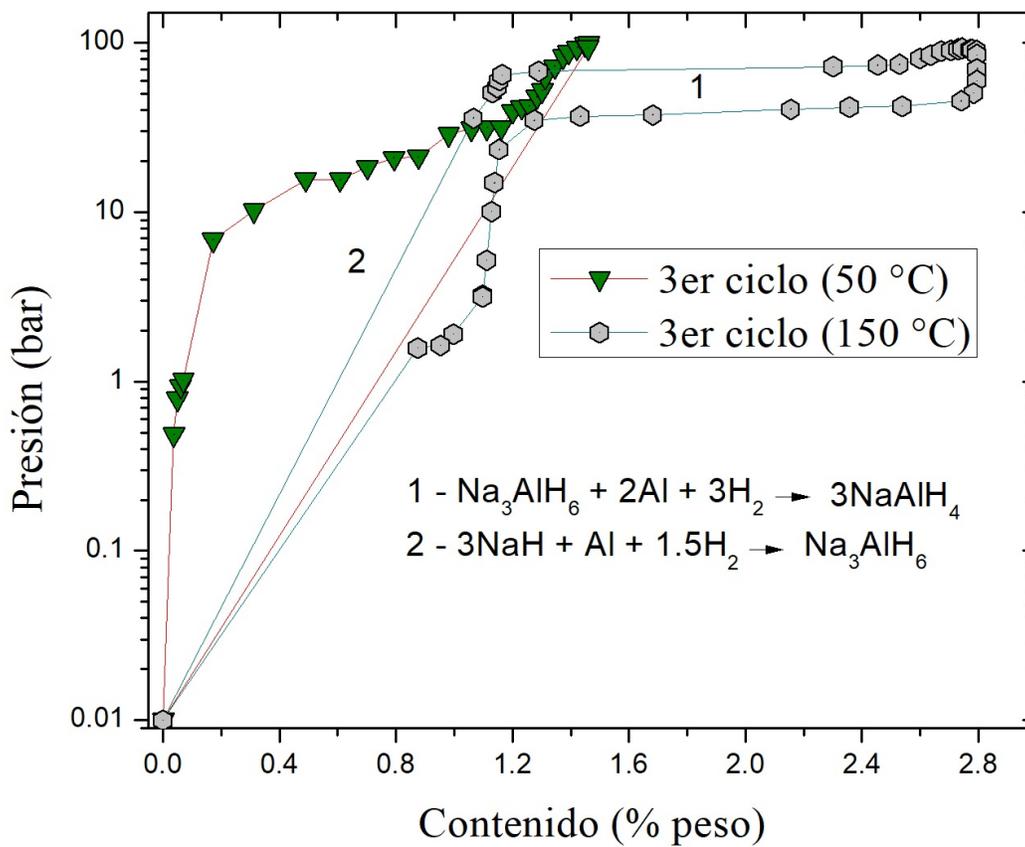


Figura 3.3.1: Curva PCT para NaAlH_4 a diferentes temperaturas

3.4. Caracterización de los materiales hidrogenados

Por fallas en el equipo Isorb, la caracterización solo se pudo realizar a las muestras de 100 bar - 150 °C y 70 bar - 150 °C, sin embargo se mostró la cantidad absorbida a 100 bar - 50 °C, como punto de comparación.

3.4.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes obtenidas por el SEM de los materiales hidrogenados se muestran en las figuras 3.4.1 y 3.4.2. Estas imágenes corresponden a las muestras a 150 °C de ambos equipos (Isorb y Franky), después de los tres ciclos de hidrogenación. Para ambas figuras se utilizó un voltaje de 20.0kV, pero a diversos aumentos para poder tener un punto de comparación más equitativo.

La figura 3.4.1 (a) presenta el material hidrogenado por el equipo Franky. Se observa un material con una superficie muy irregular. El tamaño de partícula tiene una gran variación de tamaño, en términos generales desde $50\ \mu\text{m}$ hasta $10\ \mu\text{m}$. Al hacer una mayor magnificación (2,000 aumentos) (3.4.1 (b)), se aprecia con mayor precisión la irregularidad en la superficie. La irregularidad se debe a la formación de NaAlH_4 o Na_3AlH_6 . Otros materiales p/e el Mg , muestran protuberancias (irregularidades) superficiales similares al formarse MgH_2 sobre su superficie. Un fenómeno similar puede llevarse a cabo en estos materiales; i.e. un crecimiento superficial del NaAlH_4 o Na_3AlH_6 sobre la superficie de las partículas de NaH / Al . Es posible que el lugar de crecimiento coincida con la existencia en ese punto del catalizador TiF_3 .

Por otra parte, la figura 3.4.2 (material hidrogenado por Isorb) muestra grandes diferencias respecto a la figura 3.4.1; primero, la figura 3.4.2 (a) presenta una superficie más uniforme, sin tantas protuberancias y una morfología porosa. La figura 3.4.2 (b) corrobora la tendencia sobre el uso de mayores presiones y tiempos de hidrogenación. Es decir, a mayor presión y tiempo de hidrogenación, mayor formación de Na_3AlH_6 y especialmente de NaAlH_4 , que morfológicamente se observan como protuberancias sobre la superficie de las partículas.

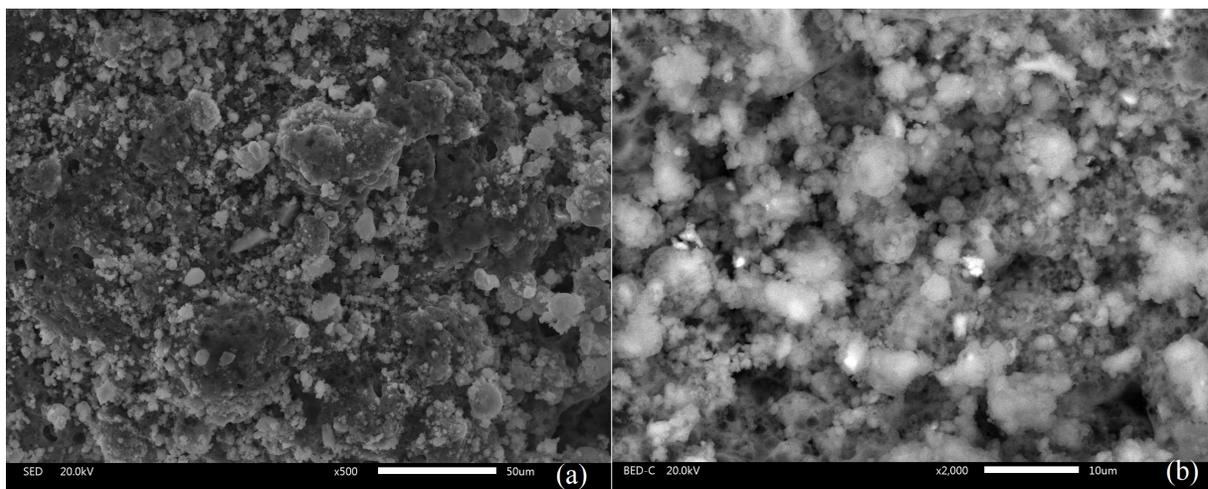


Figura 3.4.1: SEM - Hidrogenación (Franky)

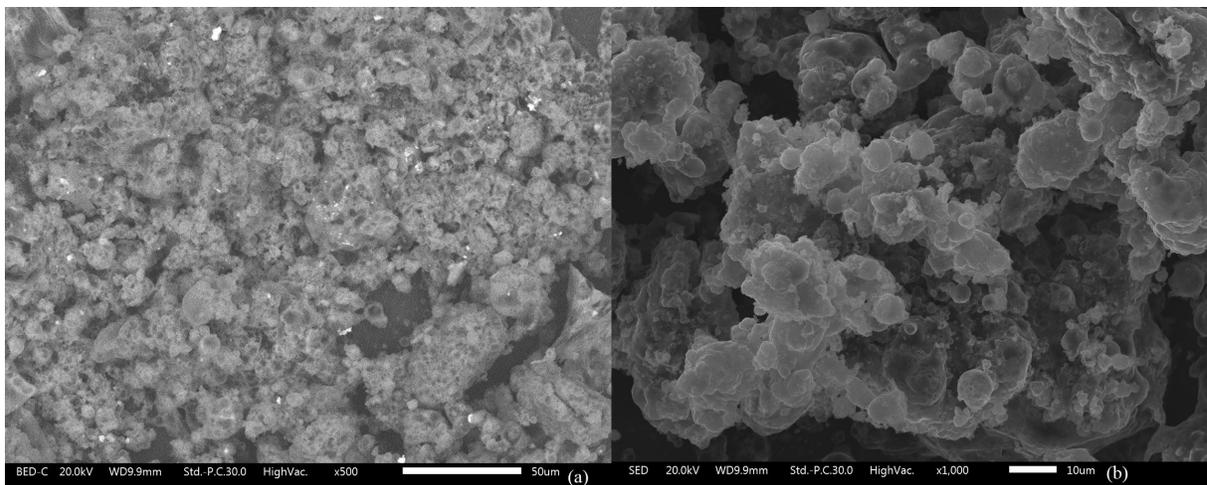


Figura 3.4.2: SEM - Hidrogenación (Isorb)

3.4.2. Difracción de rayos X (DRX)

La caracterización por DRX como se muestra en la figura 3.4.3, confirma los resultados obtenidos por las curvas PCT y TPA, y la caracterización por SEM. En ambos casos se demuestra la formación de $NaAlH_4$ y Na_3AlH_6 , pero la formación de $NaAlH_4$ se favorece con el uso de una temperatura y presión mayores. Sin embargo, después de la absorción de H_2 , aun se observa aluminio sin reaccionar, por lo que es posible buscar variantes en la condiciones de síntesis, activación y ciclos de hidrogenación del material para lograr un consumo completo de Al hacia la formación de $NaAlH_4$ y que la muestra pueda alcanzar la máxima absorción teórica. Sin embargo, es necesario mencionar que ningún grupo de investigación ha reportado una rehidrogenación completa a tal grado que desaparezcan los picos de NaH y Al, así como los compuestos intermediarios y que se forme 100% $NaAlH_4$. Tras un refinamiento Rietveld de la muestra que más absorbió hidrógeno, se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla ??

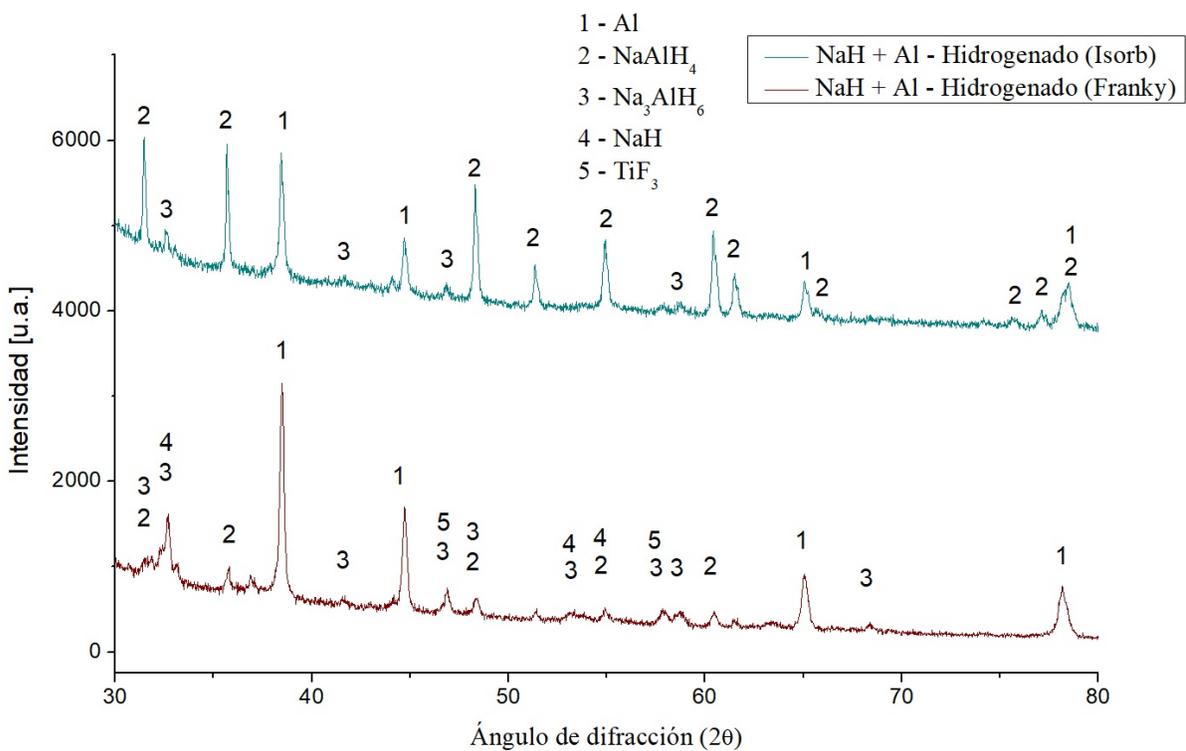


Figura 3.4.3: DRX de la molienda e hidrogenación

3.4.3. Espectroscopia de Infrarrojo (FT - IR)

El $NaAlH_4$ presenta dos modos de vibración respecto a los enlaces formados entre Al e H. El primero es un modo de estiramiento, que se presenta entre los enlaces Al-H, que corresponden a un número de onda 1670 cm^{-1} , por otra parte, tiene dos modos de flexión, determinado por el enlace H-Al-H determinado por los números de onda 690 y 900 cm^{-1} [60]. Estos 3 modos de vibración aparecen en los dos espectros tomados a las muestras, como se muestra en la figura 3.4.4., Sin embargo, aparece un cuarto pico a un número de onda 1440 cm^{-1} , que corresponde al compuesto Na_3AlH_6 [61]. Los picos en el infrarrojo también corroboran lo encontrado en los experimentos de PCT, PTA, SEM y DRX, es decir, una dependencia en la formación de $NaAlH_4$ vs Na_3AlH_6 con la temperatura y presión de trabajo.

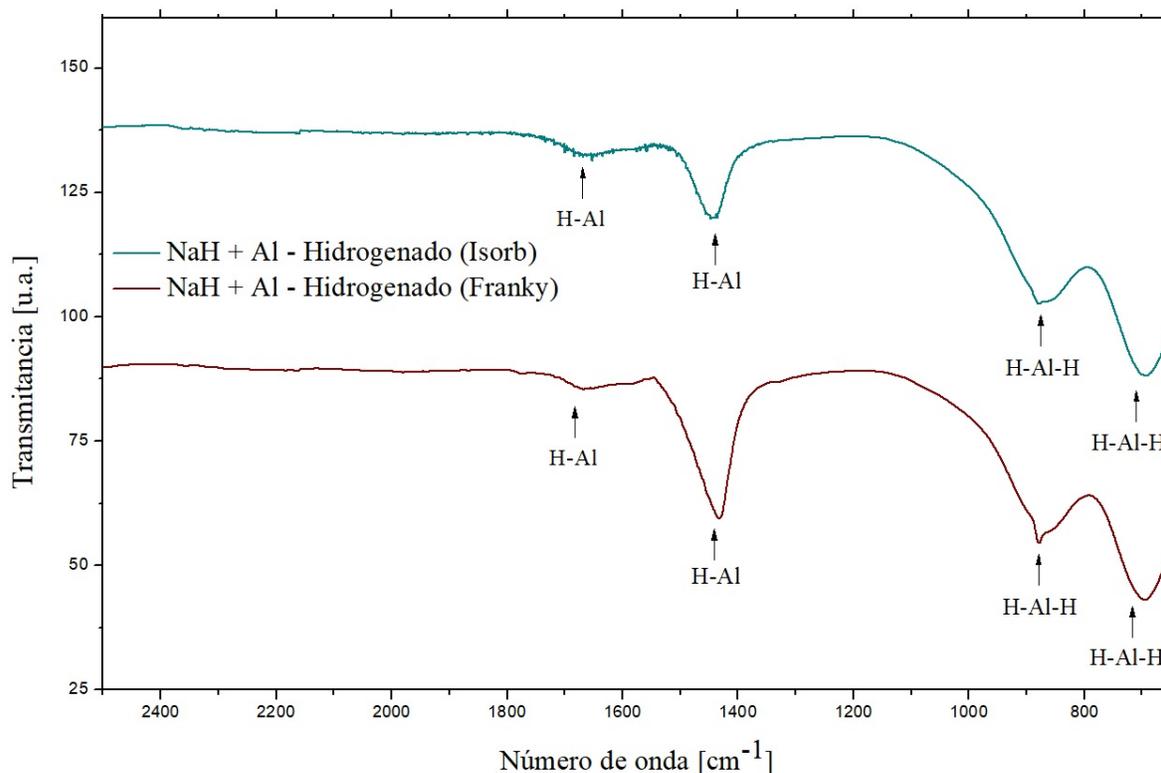


Figura 3.4.4: Infrarrojo de la molienda hidrogenada a diversas temperaturas

Capítulo 4

El tanque de almacenamiento de hidrógeno

El diseño de los sistemas de almacenamiento de hidrógeno tiene como objetivo minimizar el volumen y el peso total requeridos, cumpliendo al mismo tiempo los criterios de rendimiento tales como capacidades de almacenamiento total, tiempos de carga, tasas de entrega, etc. Llevar los materiales almacenadores de las investigaciones en escala de miligramos a aplicaciones a escala de kilogramos implica desafíos en la producción de material y en la realización de los procesos de hidrogenación/dehidrogenación, en particular del flujo de hidrógeno hacia/desde el tanque y del manejo de calor de reacción de forma adecuada. En general se producen tres subprocesos sucesivos: transporte de hidrógeno, reacción química y transferencia de calor [62].

Por otro lado, en los tanques de almacenamiento, la transferencia de calor suele ser el subproceso limitante de la velocidad de carga/descarga y, por lo tanto, el diseño de ingeniería del sistema de almacenamiento se orienta principalmente hacia los requisitos de transferencia de calor. El tanque tubular es el sistema más simple, por lo tanto, para propósitos de comparación, este sistema podría considerarse como el sistema estándar de almacenamiento.

Los objetivos finales de investigación y desarrollo del escalado de los tanques de almacenamiento se centran en aplicaciones de automóviles. Para aplicaciones automovilísticas, los objetivos de peso y volumen son: 1 % en peso y 29 kg de $H_2 m^{-3}$ [62]. Cabe mencionar que estos objetivos no se contraponen con los objetivos de la DOE mencionados anteriormente; ya que estos obje-

tivos incluyen tanto el peso y capacidad del material almacenador, así como el peso del tanque, tuberías, accesorios, etc. Es decir, aplican a todo el sistema de almacenamiento de hidrógeno.

4.1. Diseño mecánico de un tanque de almacenamiento de hidrógeno con 300g de NaAlH_4

El diseño de un sistema de almacenamiento depende de dos factores importantes: de su función objetivo definida y de las limitaciones que puede tener. Simultáneamente, se deben cumplir los criterios predefinidos de restricción y condiciones de operación, como se muestra en la tabla 4.1.1. Sin embargo, dentro de los parámetros del peso, se deben tomar en cuenta los pesos de accesorios necesarios, tales como filtros, válvulas e instrumentación, además del propio peso del H_2 , el alanato y el tanque (Figura 4.1.2 [62]). Con el peso teórico de H_2 necesario para cada sistema, se calcula la cantidad de material almacenado necesario. Con la densidad del material se calcula el volumen teórico necesario, con esto se dimensiona el diámetro y largo del tanque tubular (Figura 4.1.1). Para diferentes diámetros internos del tanque (D_i), se calcula la longitud total del tanque (ecuación 4.1). La ecuación requiere de varios parámetros para trabajar, los cuales son: el peso de H_2 a almacenar en un tiempo dado ($m_{\text{H}_2,t}$), la masa total del tanque, el alanato y el H_2 a almacenar ($m_{\text{H}_2,tot}$), el diámetro del filtro (D_{sf}), la relación de absorción de H_2 , determinado por la masa deseada a absorber, la masa del alanato y el tiempo deseado (ω_t), la capacidad total del material (ω_{tot}) y la densidad aparente (ρ_b). Los resultados de los cálculos se deben aproximar al inmediato superior dentro de las piezas de línea disponibles, i.e. selección de piezas.

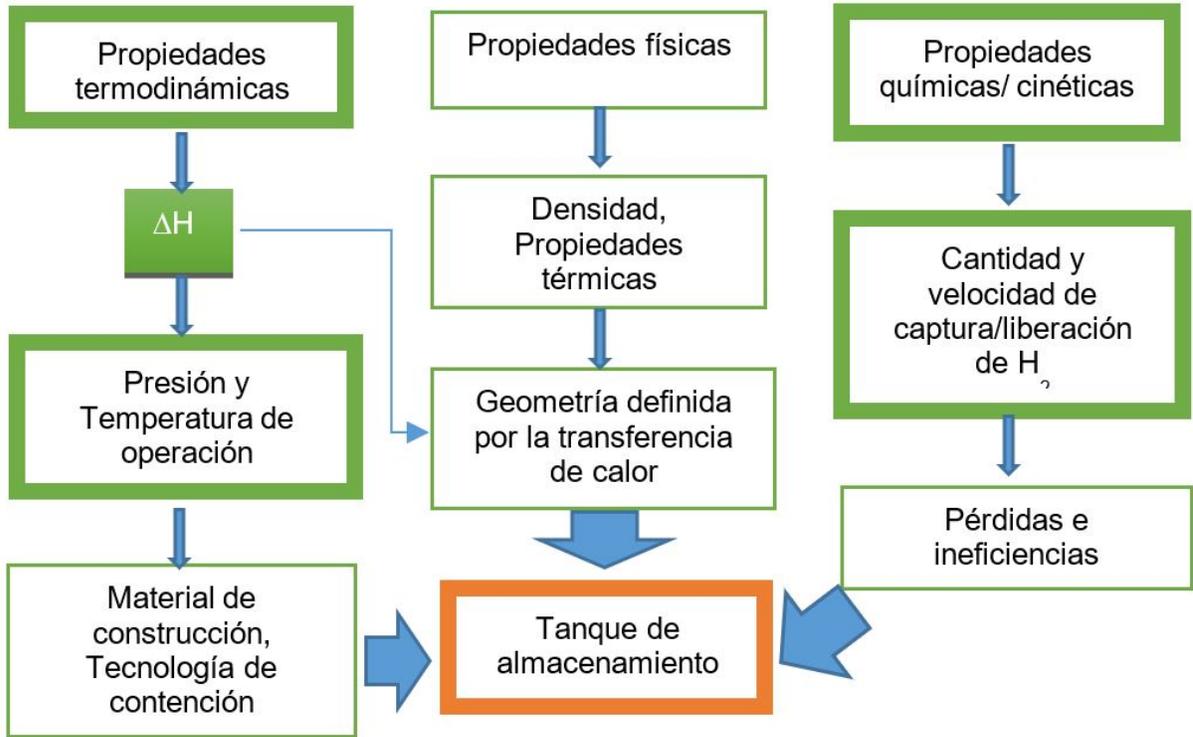


Figura 4.1.1: Interrelación de las distintas propiedades y las variables de diseño. Tomada de [63]

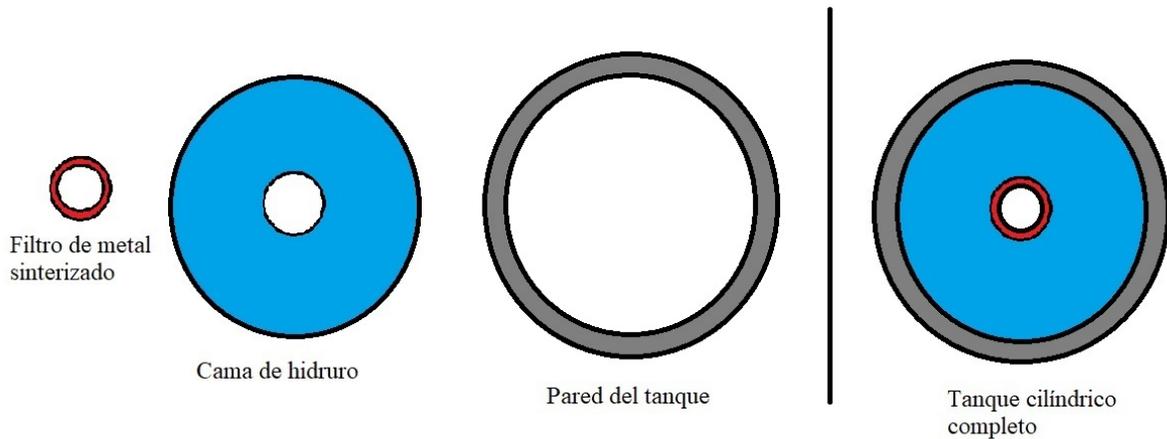


Figura 4.1.2: Partes del tanque. Tomada y editada de [62]

De igual manera, la ecuación 4.1 no solo se limita a un tanque, sino que la misma ecuación, da la opción de formar un arreglo de tanques, variando de esta manera el peso del sistema de almacenamiento, pero con el mismo contenido de H_2 [62].

Problema	Definición
Función a ser minimizada	Peso del sistema de almacenamiento
Variables	Diámetro interno del tanque
	Nivel de compactación
	Adición de carbono
Condiciones y limitaciones	Configuración básica del tanque como la figura 4.1.2
	Sistema de almacenamiento
	Tiempo de carga de H_2 t.
	Capacidad de almacenamiento de H_2
	Material de fabricación del tanque
	Presión de absorción
	La presión en la pared interna del tanque
La temperatura en la pared interna del tanque	

Tabla 4.1.1: Características del Tanque. Tabla tomada de [62]

$$L = \max\left(\frac{10^6 m_{H_2,t}}{\rho_b \omega_t \frac{\pi}{4} (D_i^2 - D_{sf}^2)}, \frac{10^6 m_{H_2,tot}}{\rho_b \omega_{tot} \frac{\pi}{4} (D_i^2 - D_{sf}^2)}\right) \quad (4.1)$$

Por otra parte, aunque la ecuación 4.1 nos da las condiciones optimizadas para el diseño del tanque, se deben seguir ciertos lineamientos de seguridad, en este caso las normatividad estipulada por la asociación americana de ingeniería mecánica (ASME, por sus siglas en inglés)[64], la cual estipula las condiciones de construcción de tanques de trabajo a alta presión, así como el material, las dimensiones, etc; todo ello se tomo en cuenta para ajustar los parámetros del grosor del tanque y poder adquirirlo a la empresa Swagelok, ya que sus productos se rigen bajo esta normatividad.

4.2. Construcción de un tanque de almacenamiento de hidrógeno con 300g de mezcla precursora NaH + Al/5 % peso TiF₃/ 1 % peso nanotubos de carbono

Para el tanque de almacenamiento se tomo como referencia, lo reportado en la literatura [62], determinando un peso de trabajo de 300g y una longitud de 15cm. El tanque usado (figura 4.2.1), esta construido en acero inoxidable 316L. Cabe mencionar que este tipo de acero es el único recomendado para el manejo de hidrógeno [65]. El acero inoxidable 316L es una aleación de hierro con varios elementos, como se muestra en la tabla 4.2.1, es un acero inoxidable de cromo níquel austenítico que contiene molibdeno, lo cual aumenta la resistencia a la corrosión general, mejora la resistencia a picaduras de soluciones de iones de cloruro y proporciona mayor resistencia a temperaturas elevadas (900 °C). Las propiedades son similares a las del Tipo 304, excepto que la aleación 316L es un poco más resistente en temperaturas elevadas. La resistencia a la corrosión es mejor, particularmente contra ácidos sulfúrico, hidrociorhídrico, acético, fórmico y tartárico; sulfatos ácidos y cloruros alcalinos [66].

Elemento	Contenido (%)
C	0.035
Mn	2.0
Cr	16.0 - 18.0
Ni	10.0 - 14.0
P	0.045
S	0.030
Si	1.5
Mo	2.0 - 3.0
Fe	61.39 - 68.39

Tabla 4.2.1: Acero inoxidable 316L. Tabla tomada de [66]

Este acero fue seleccionado, ya que cumple con ciertas características que lo hacen ideal para el

almacenamiento de H_2 , ya que soporta presiones elevadas, lo cual lo hace idóneo para trabajar a presión (100 bar) y temperatura (150 °C), usados de manera experimental. De acuerdo a los cálculos y el diagrama de flujo (Figura 4.1.1), se seleccionó como cuerpo del tanque la pieza 316L-50DF4-150 de Swagelok (Figura 4.2.1)



Figura 4.2.1: Cuerpo del tanque

De acuerdo a la figura 4.2.1 se requiere un filtro interno que recorra todo el tanque. Este filtro tiene la función de distribuir homogéneamente el hidrógeno. Idealmente se requiere un filtro en una pieza hecha de espuma metálica de Al o acero inoxidable 316L. Desafortunadamente ningún proveedor nacional tenía este tipo de piezas. Proveedores internacionales cuentan con materiales similares pero que no reúnen todas las características deseadas, largo, ancho, etc. Como alternativa se usó un tubo perforado SS-DTM4-F4-104 de Swagelok) (Figura 4.2.2).



Figura 4.2.2: Filtro

Posteriormente, se procedió a llenar el tanque de almacenamiento con $NaAlH_4$, para lo cual se siguió el siguiente procedimiento:

1. Se hizo una limpieza rápida de las piezas, para posteriormente ser llevadas a la cámara de

guantes, para llenar el tanque con el alanato.

2. Dentro de la cámara, se hace uso de un embudo para poder meter todo el polvo y frasco por frasco, se va llenando. Cada frasco corresponde a 1 batch de molienda de 10 g. Las moliendas se llevaron a cabo en las mismas condiciones descritas en la producción de materiales por molienda mecánica (Sección 4.3), en total se realizaron 30 moliendas para llenar este tanque.
3. Entre frasco y frasco que contiene $NaAlH_4$, se compactaron los polvos.
4. Una vez se vaciaron los 300 g de precursores de alanato de sodio, se introduce una broca para perforar el material y poder meter el filtro, la broca debe de ser de la misma longitud y ancho que el filtro, para que pueda entrar sin ningún problema; el material que haya salido, debe ser introducido nuevamente.
5. Una vez finalizado todo, se colocan el filtro en línea (Swagelok pieza SS-DTM4-F4-104) y la válvula reguladora de flujo de H_2 (Swagelok pieza SS SS4) (Figura 4.2.3) con lo que el tanque queda sellado y puede ser sacado de la cámara de guantes.

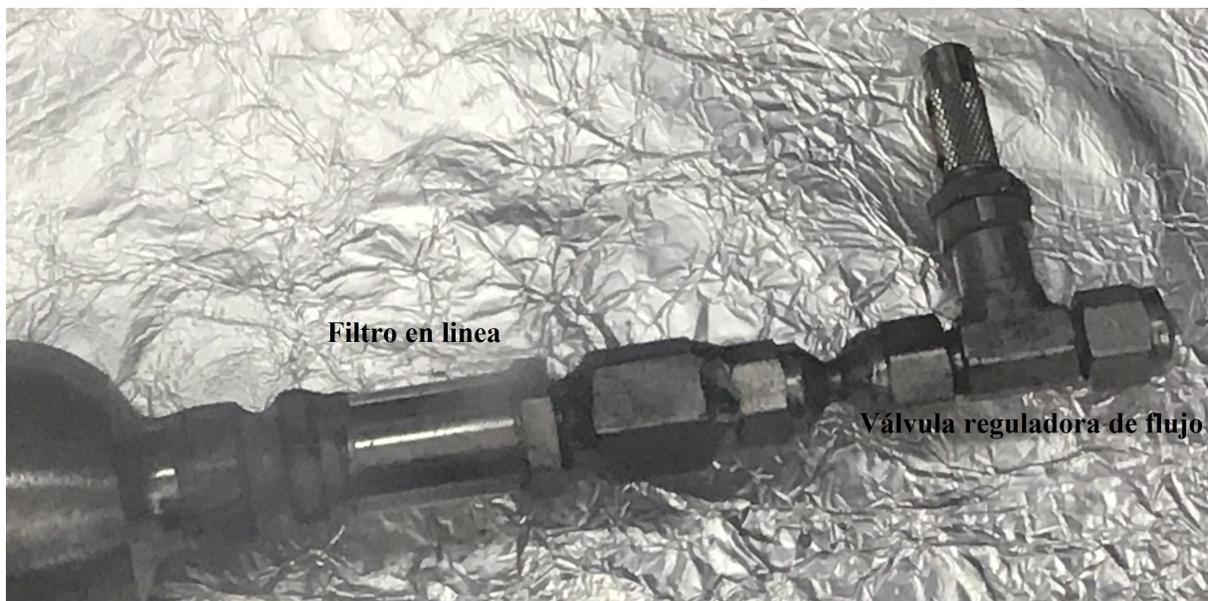


Figura 4.2.3: Accesorios

4.3. Operación de un tanque de almacenamiento de hidrógeno

Una vez construido el tanque de almacenamiento de hidrógeno, este debe ser caracterizado, para ello fue necesario construir un equipo en el cual realizar las pruebas, el cual se conforma de varios segmentos (Figura 4.3.1), entre los que destacan:

- **Bomba de vacío:** Equipo que se encargara de eliminar todo el contenido de oxígeno de las tuberías, generando un alto vacío y con ello evitando la posible oxidación de los materiales.
- **Control de temperatura:** Sensor que medirá en todo momento la temperatura del tanque, desde que comienza la rampa de calentamiento, la temperatura de trabajo y la rampa de enfriamiento.
- **Sensor de presión:** Sensor que medirá la presión con la cual entra H_2 al tanque y fuerza al material a reaccionar, de igual manera, registra la presión en todo momento.
- **Sensor de flujo:** Medidor de flujo de entrada/salida de H_2 en el tanque.
- **Sensor de fugas:** Equipo sensible a posibles fugas de H_2 , que tiene un rango de detección de 0.4 % a 5 %, todo depende de la cercanía del sensor al tanque.
- **Botón de emergencia:** Botón que de ser necesario, apaga todo equipo en operación, respecto al tanque, con ello se evitan accidentes.



Figura 4.3.1: Equipo de pruebas

Capítulo 5

Conclusiones y perspectivas

Durante el desarrollo de este trabajo experimental, se llegó a las siguientes conclusiones:

- Se consiguió producir por molienda mecánica el compuesto alanato de sodio usando como precursor latas de refresco como fuente de aluminio y de NaH, en un tiempo de 15 h de molienda.
- A 100 bar y 150 °C, se obtuvo un almacenamiento de hidrógeno reversible del 2.8 % en peso.
- En todas las pruebas se formó un compuesto intermediario, entre los precursores y el alanato, el cual fue Na_3AlH_6 . Dadas las condiciones de trabajo (P,T), se presentó en mayor o menor medida.
- Se consiguió moler 300 g de los precursores para la construcción de un prototipo de tanque de almacenamiento de hidrógeno.
- Al hacer uso de Al proveniente de latas de refresco, se disminuye el costo de producción de $NaAlH_4$ en un 40 % aproximadamente, tomando como referencia el precio del mercado en polvo por Sigma Aldrich.
- Este proceso es viable para ser llevado a una escala industrial, dado que la forma de síntesis implica condiciones más amables con el ambiente y económicamente más rentable para aplicaciones de transporte.

- La caracterización por DRX tuvo ciertas complicaciones al momento de realizar el análisis de los resultados, dado que al material sintetizado se le tuvo que colocar una película de Kapton, para evitar reaccionar con el oxígeno y la humedad del ambiente, lo cual se ve reflejado en la intensidad de los picos o el ruido presente en el difractograma.
- De igual manera, al momento de realizar la caracterización por IR, se expone por completo el material a condiciones ambientales. Dada la pequeña cantidad utilizada y la forma de prepararse, hay presencia de humedad en la superficie, lo cual, el equipo lo refleja en el espectro, dando pie a que el material al menos en la superficie comenzó a reaccionar y descomponerse.
- Al igual que en DRX e IR, en el SEM, la muestra (aunque se preparó en la cámara de guantes), al momento de ingresar al equipo, tiene que ser expuesta al ambiente, lo cual da pie a que se descomponga. Para evitar este problema se realizaron numerosos ensayos hasta que se logro una baja descomposición de producto de un tiempo reducido de transferencia al equipo.
- Con respecto a la utilización de las latas de aluminio, al realizarse un cortado manual, no se puede hacer uso de la tapa y la base, dado que es aluminio mas grueso. Por lo cual en esta fase manual, no se puede utilizar, pero si se lleva a un sistema mayor (industrial) se pueden utilizar completamente.
- La validación de la hidrogenera o estación de carga de tanques de hidrógeno, esta fuera de alcances de la presente tesis, pero se muestran las imágenes de este desarrollo como perspectiva a futuro en el trabajo sobre almacenamiento de hidrógeno en $NaAlH_4$ producido por medio del reciclaje de latas de Al, dado que se presentaron complicaciones técnicas para la puesta en operación.
- Como trabajo a futuro se tiene que poner en funcionamiento el tanque y probar una temperatura de 150 °C y una presión de 100 bares y determinar si es el mismo comportamiento en cuanto absorción/desorción dando un valor de 2.8 %.

Bibliografía

- [1] Gonzalo de las Casas Cámara, *Un paso atrás en la contaminación del aire: novedades en automoción*, In Gaceta Sanitaria, Volumen 29, Issue 2, 2015, Page 152, ISSN 0213-9111. 1
- [2] Muller, J. (2014, Diciembre 28). *México será muy pronto la nueva capital automotriz de EU*. Forbes. 1
- [3] Armando Sánchez, Suriel Islas, Claudia Sheinbaum, *Demanda de gasolina y la heterogeneidad en los ingresos de los hogares en México*, In Investigación Económica, Volume 74, Issue 291, 2015, Pages 117-143, ISSN 0185-1667. 1
- [4] Nava, M. (2017, Febrero 16). *El camino de los vehículos eléctricos*. Observatorio Económico, 8. 2017, Noviembre 11, De BBVA Base de datos. 2
- [5] Scipioni, A., Manzardo, A., & Ren, J. (2017). *Hydrogen Economy Supply Chain, Life Cycle Analysis and Energy Transition for Sustainability*. XII, XII, XII, XII, XII, 3, 11, 14, 15, 16
- [6] Saba Niaz, Taniya Manzoor, Altaf Hussain Pandith, *Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives*, In Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 50, 2015, Pages 457-469, ISSN 1364-0321. 3, 11
- [7] Andreas Züttel, *Materials for hydrogen storage*, In Materials Today, Volume 6, Issue 9, 2003, Pages 24-33, ISSN 1369-7021. 3, 11
- [8] Reuter, Markus. (1990). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 10 J. Krüger, J. Reisener, M.A. Reuter and K. Richter (1990): Metallurgy, Ullmann's Encyclopaedia of

- Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany, 1990, Vol. A16, pp. 375-387. A16. 375. 3
- [9] G. Saraswathi, B. Nirmala, N. Rajalakshmi, *Electrochemical Synthesis of Aluminium Hydride for Hydrogen Storage*, In Environmental Nanotechnology, Volume 6, Issue 1, 2017, Pages 34-38, ISSN 2279-0748. 3
- [10] Orecchini, F. (2006). *The era of energy vectors*. International Journal of Hydrogen Energy.2006.01.015 7, 8, 9
- [11] Ramos-Gutiérrez, & M.-F. (2012). *La generación de energía eléctrica en México*. Tecnología Y Ciencias Del Agua, III(4), 197 - 211. 8
- [12] Aguirre, P. A., Baruj, A., Corti, H. R., Laborde, M. Á., Lombardo, E. A., & Meyer, G. (2009). *El hidrógeno como combustible y vector energético: un proyecto de desarrollo tecnológico argentino*. Petrotecnia, 54 - 62. 9
- [13] Hirscher, M., Varin, R., Czujko, T., Wronski, Z. S., Gupta, R. B., Jörissen, L. & Moysés Graxa Araujo, C. (2010). *Handbook of Hydrogen Storage. Topics in applied physics* (Vol. 12). 9, 10, 11
- [14] Rifkin, J. (2000). *The Hydrogen Economy*. New York: Penguin Publishing Group. 9, 10, 11
- [15] Dincer, I., & Acar, C. (2017). *Innovation in hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 42(22), 14843-14864. XII, 12, 18
- [16] Gallego, M. (2018). *Otra transición eléctrica con distintos beneficiarios*, España: Economistas Frente a la Crisis. XII, 12
- [17] Luz Silveira, J. (2017). *Sustainable Hydrogen Production Processes*. Sustainable Hydrogen Production Processes: Energy, Economic and Ecological Issues. 13
- [18] Dincer, I. & Zamfirescu, C. (2016). *Sustainable Hydrogen Production*. Canada: Elsevier. 17, 19, 20

- [19] Badía, C. F.(2005). *Energética del Hidrógeno: contexto, estado actual y perspectivas de futuro*. (Tesis de pregrado). Universidad de Sevilla. Sevilla, España. 20, 23, 25, 26
- [20] Baya, M. & Mata, J. (2017). *Hidrógeno, ¿una alternativa energética viable?*, España: HERALDO. XII, 21
- [21] Cano, U. (1999). *Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica*. Boletín IIE, 208-215. XI, 21, 22
- [22] Bolaños, C. (2005). *Energética del Hidrógeno: contexto, estado actual y perspectivas de futuro*, España: Universidad de Sevilla. XII, XII, XII, XII, 24, 25, 26
- [23] Sjögren, B., Iregren, A., Montelius, J. & Yokel, R. (2015). *Aluminum*. En Handbook on the toxicology of metals(549 - 562). USA: Elsevier. 26, 27
- [24] Universidad de Salamanca. (2008). *Materiales Metálicos* . Mayo 2, 2018, de Universidad de Salamanca. 27, 28
- [25] Bancomext. (2017). *La industria del aluminio en México*. Mayo 4, 2018, de Bancomext Sitio web: <http://www.revistacomercioexterior.com/articulo.php?id=120&t=la-industria-del-aluminio-en-mexico>. 29
- [26] Millberg, L. S.(2007) *Aluminum Foil*. How Products are Made. Mayo 4, 2018. 29
- [27] KARIM CONTAINERS, (2013). *Special Cans*, Pakistan. XII, 30
- [28] Davis, Joseph R. (1993). *Aluminum and Aluminum Alloys*. ASM International. ISBN 9780871704962. 29, 30, 32, 33, 34
- [29] SJfresno, (2018), *El Aluminio*, Argentina. XII, 31
- [30] National Minerals Information Center. (2016). *Aluminum*. En Minerals Yearbook(5.0 - 5.18). USA: USGS. 31
- [31] Helmboldt, O. (2007). *Aluminum Compounds, Inorganic*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH. 31, 32
- [32] LLANTIPROS, (2015), *Tipos de rines*, México. XII, 33

- [33] boway, (2018), *Bronce aluminio*, China. XII, 34
- [34] Shamsudin, S., Lajis, M., & Zhong, Z. W. (2016). Evolutionary in Solid State Recycling Techniques of Aluminium: A review. In *Procedia CIRP*. 35
- [35] TOXIC DAY, (2011), *Reciclaje de Aluminio*. XII, 35
- [36] Plumb, J.W. *JOM* (1992) 44: 28. 36
- [37] Barrin, M. (2018). *Bottled gold - the unexpected side effects of recycling in Germany*. Junio 23, 2018, de Geographical Sitio web: <http://geographical.co.uk/people/development/item/2819-bottled-gold> 36
- [38] El medi ambient a Catalunya. (2018). *Reciclaje del Aluminio*. Mayo 10, 2018, de gen cat 36
- [39] arpal-alu. (2014). *Reciclado de aluminio*. Mayo 10, 2018, de Aluminio.org 37
- [40] Sánchez, A. (2014). *Chatarra es el futuro del aluminio hecho en México*. Mayo 11, 2018, de El Financiero. 38
- [41] ARPAL, (2013), *Reciclado de aluminio*, España. XII, 37
- [42] González, O. (2011). *Reciclaje de aluminio, negocio poco explotado*. Mayo 11, 2018, de El Universal 38
- [43] Student Conservation Association. (2018). *The Environmental Impact of Aluminum (And Why it's Still Better Than Plastic)*. Mayo 11, 2018, de Student Conservation Association. 38
- [44] Zhang, F., Zhao, P., Niu, M., & Maddy, J. (2016). *The survey of key technologies in hydrogen energy storage*. *International Journal of Hydrogen Energy*. XI, XI, 39, 40, 41, 43, 44, 45, 46
- [45] Mírez, J. (2013), *Almacenamiento de hidrógeno para autos*, Perú: Universidad Nacional de Ingeniería (UNI). XII, 40
- [46] Niaz, S., Manzoor, T., & Pandith, A. H. (2015). *Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 41, 42

- [47] INOXPLA INGENIERIA, (2011), *Ambientales Alta Presión*, Argentina. XII, 41
- [48] INOXPLA INGENIERIA, (2011), *Tanques Criogénicos*, Argentina. XII, 43
- [49] ChemTube3D. (2008), *Sodium Aluminium Hydride - $NaAlH_4$ & Na_3AlH_6* , The University of Liverpool. XII, 47
- [50] SIGMA-ALDRICH. (2018), *Sodium aluminum hydride*, México. XI, 48
- [51] Li, L., Xu, C., Chen, C., Wang, Y., Jiao, L., & Yuan, H. (2013). *Sodium alanate system for efficient hydrogen storage*. International Journal of Hydrogen Energy, 38(21), 8798-8812. 49, 51
- [52] Lozano, G. A., Ranong, C. N., Von Colbe, J. M. B., Bormann, R., Fieg, G., Hapke, J., & Dornheim, M. (2010). *Empirical kinetic model of sodium alanate reacting system (I). Hydrogen absorption*. International Journal of Hydrogen Energy, 35(13), 6763-6772. 51
- [53] Lozano, G. A., Ranong, C. N., Von Colbe, J. M. B., Bormann, R., Fieg, G., Hapke, J., & Dornheim, M. (2010). *Empirical kinetic model of sodium alanate reacting system (II). Hydrogen desorption*. International Journal of Hydrogen Energy, 35(14), 7539-7546. 51
- [54] Tena, R. (2018). *ALANATOS CONVENCIONALES Y NO CONVENCIONALES PARA ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO* (Tesis de maestría). Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. Morelia. XI, 52, 53, 56
- [55] Carrillo, J.L., Tena, J.R., Armenta, E.P., Hernández, O., Cabañas, J.G. & Suárez, K. *Low-cost Sieverts-type apparatus for the study of hydriding/dehydriding reactions*. Hardware X 4, (2018) e0036-14. 59
- [56] Wu, Z.; Chen, L.; Xiao, X.; Fan, X.; Li, S.; Wang, Q. *Influence of Lanthanum Hydride Catalysts on Hydrogen Storage Properties of Sodium Alanates*. J. Rare Earths 2013, 31 (5), 502–506. 72
- [57] Sandrock, G.; Gross, K.; Thomas, G. *Effect of Ti-Catalyst Content on the Reversible Hydrogen Storage Properties of the Sodium Alanates*. J. Alloys Compd. 2002, 339 (1–2), 299–308. 72

- [58] Schmidt, T.; Röntzsch, L. *Reversible Hydrogen Storage in Ti – Zr-Codoped NaAlH₄ under Realistic Operation Conditions*. J. Alloys Compd. 2010, 496, 38–40. 72
- [59] Kang, X.; Wang, P.; Cheng, H. *Impact of Preparation Conditions on Hydrogen Storage Performance of Metallic Ti-Doped NaAlH₄*. Rare Met. 2006, 25 (6 SUPPL. 1), 266–272 72
- [60] Yvon, K.; Gomes, S.; Renaudin, G.; Hagemann, H. S.; Sulic, M. P.; Jensen, C. M. *Article Effects of Milling , Doping and Cycling of NaAlH₄ Studied by Vibrational Spectroscopy and X-Ray Diffraction Effects of Milling , Doping and Cycling of NaAlH₄ Studied by Vibrational Spectroscopy and X-Ray Diffraction*. J. Alloys Compd. 2005, 390 (1), 305–313. 77
- [61] Bureau, J.-C.; Amri, Z.; Claudy, P.; Létoffé, J.-M. *ETUDE COMPARATIVE DES HEXAHYDRIDO- ET DES HEXADEUTERIDOALUMINATES DE LITHIUM ET DE SODIUM. I - SPECTRES RAMAN ET INFRAROUGE DE Li₃- ET Na₃AlH₆ , ET Li₃AlD₆*. Mater. Res. Bull. 1989, 24, 23–31. 77
- [62] Lozano, G. A., Ranong, C. N., Bellosta Von Colbe, J. M., Bormann, R., Hapke, J., Fieg, G., Dornheim, M. (2012). *Optimization of hydrogen storage tubular tanks based on light weight hydrides*. International Journal of Hydrogen Energy, 37(3), 2825-2834. XI, XIV, 78, 79, 80, 81, 82
- [63] Suárez, K., Carrillo, J., Flores, A. & Ayala, D. (2017). *Informe final del proyecto 215362- Investigación en mezclas reactivas de hidruro: nanomateriales para almacenamiento de hidrógeno como vector energético*. Memoria de cálculo del tanque de almacenamiento de hidrógeno. XIII, 80
- [64] 2013 ASME *Bolier and pressure vessel code. VIII Rules for construction of pressure vessels, Division 1*. USA. 81
- [65] NASA. *Safety Standard for Hydrogen and Hydrogen Systems*. Office of Safety and Mission Assurance, Washington, February 12, 1997. 82
- [66] Lewandowski, C. M., Co-investigator, N., & Lewandowski, C. M. (2015). *Powder Metal Technologies and Applications*. ASM International: Materials Park, OH, 7, 2762. XI, 82