

### **ZEOLITA NATURAL MEXICANA, MATERIAL PARA SU POSIBLE USO EN EL ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO**

J. L. Iturbe-García, B. E. López Muñoz

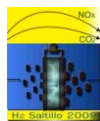
Departamento de Química  
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares

Teléfono: (01-55) 53297200 ext. 2264, fax: (01-55) 53297301, mail: [joseluis.iturbe@inin.gob.mx](mailto:joseluis.iturbe@inin.gob.mx)

#### **RESUMEN**

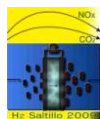
En este trabajo se presenta un estudio sobre el uso de una zeolita natural de origen mexicano como posible alternativa para almacenar hidrógeno. Este material zeolítico procede del Estado de Sonora, al cual se le disminuyó el tamaño de partícula mediante un tratamiento de molienda con un sistema de aleado mecánico durante 5 horas. El equipo de aleado mecánico se construyó en nuestro Instituto (ININ). Posteriormente, la zeolita en forma de polvo se caracterizó por medio de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Se sometió a calentamiento en un micro-reactor a 350°C y al mismo tiempo haciendo vacío durante 2 horas, para eliminar humedad y posibles gases que estuvieran atrapados en su estructura. En seguida, se disminuyó la temperatura a 10°C y se puso en contacto con hidrógeno de ultra alta pureza a una presión de 10 bars durante 10 minutos. El análisis de hidrógeno atrapado en la zeolita se realizó mediante cromatografía de gases. Los resultados por medio de los cromatogramas indican que la zeolita adsorbió y liberó al hidrógeno en condiciones totalmente distintas a lo reportado en la literatura, es decir, que en nuestras condiciones experimentales a baja presión y temperatura, el hidrógeno queda sorbido en este tipo de material.

**Palabras clave:** Zeolita, aleado mecánico, difracción de rayos X, almacenamiento de hidrógeno, cromatografía de gases.



### 1.- Introducción

Uno de los requisitos para que el hidrógeno pueda ser utilizado como combustible en las diferentes áreas de aplicación, varios métodos ya muy conocidos han sido propuestos para tal propósito, sin embargo hasta la fecha ninguno cumple las expectativas para ser utilizado de manera eficiente. En lo referente a la utilización de materiales sólidos contemplados para almacenar hidrógeno se puede decir que durante los últimos 10 años las investigaciones se han enfocado en diferentes tipos de alanatos, en particular el  $\text{NaAlH}_4$  catalizado con Ti, el cual puede ser reversible con muy buena cinética y en condiciones moderadas<sup>1</sup>. Otros tipos de compuestos han sido ampliamente estudiados para almacenar hidrógeno como son las imidas y amidas de Li y Mg, con capacidades de almacenamiento mayor a 6%, pero la cinética es muy lenta y se requiere de altas temperaturas para liberar al hidrógeno<sup>2</sup>. Los hidruros complejos con alto contenido de hidrógeno son los borohidruros tal como el  $\text{LiBH}_4$  (18.5%) y  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  (14.9% en peso). Estos compuestos no son reversibles y son muy estables a diferencia de los alanatos, sin embargo, los estudios han sido muy limitados<sup>3</sup>. Recientemente los así llamados “hidruros desestabilizados” tal como la mezcla de  $\text{LiBH}_4$  y  $\text{MgH}_2$  son reversibles pero operan a muy altas temperaturas y la cinética es también muy lenta<sup>4</sup>. El compuesto de borohidruro de amina  $\text{NH}_4\text{BH}_4$  se puede descomponer en cuatro etapas con rendimiento alto en hidrógeno. Hasta ahora el borano de amonio  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  ha sido el más estudiado<sup>5</sup>. El alano  $\text{AlH}_3$  con 10.1% en peso de hidrógeno es otro material reversible y prometedor donde el hidrógeno puede ser liberado a casi 100°C, siendo el mayor reto el proceso de regeneración<sup>6</sup>. En materiales nanoporosos, las moléculas de hidrógeno se adsorben sobre la superficie y la cantidad de hidrógeno esta en función del área superficial. Las moléculas de hidrógeno se encuentran débilmente unidas y en la mayoría de los casos a baja temperatura (77K) se podrían usar en el almacenamiento de las moléculas de hidrógeno. El almacenamiento de hidrógeno en nanoestructuras de carbono se ha estudiado por algunos años, en materiales de carbón puro tal como los nanotubos o nanofibras de carbón, la máxima absorción ha sido menor a 5% a temperatura de 77K<sup>7</sup>. Recientemente se ha reportado un almacenamiento de 7% a 77K, en otro grupo de materiales llamados MOFs, las zeolitas presentan un área superficial baja a diferencia de los MOFs y así también bajo contenido de hidrógeno<sup>8,9</sup>. Cada uno de estos métodos presenta ventajas y desventajas en cuanto a costos, peso, seguridad, capacidad de almacenamiento, condiciones de absorción/desorción (tanto de presión, como de temperatura). Como una de muchas alternativas, se puede contemplar el almacenamiento de hidrógeno encapsulado por medio de materiales microporosos de los cuales se han propuesto varios compuestos de este tipo. Uno de ellos son las zeolitas tanto naturales como sintéticas, las cuales son aluminosilicatos altamente porosos y cristalinos. Aunque la oclusión reversible de gases en las zeolitas es un fenómeno bien conocido<sup>10,11</sup>, poca atención ha sido previamente contemplada para su uso como medio para almacenar hidrógeno<sup>12,13,14</sup>



## IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

México cuenta con grandes yacimientos de zeolitas derivados de depósitos de rocas tobáceas del mesozoico y del cenozoico. Las zeolitas se encuentran en los Estados de Sonora, Oaxaca, San Luis Potosí, Puebla, Guanajuato..., en el Estado de Guerrero existen yacimientos tan ricos como los del Estado de Sonora y Oaxaca. La clinoptilolita es muy estable a la deshidratación, y por lo tanto el agua se adsorbe con facilidad al igual que el bióxido de carbono<sup>1</sup>. Su estabilidad térmica es de aproximadamente 700°C. Algunas zeolitas están formadas de varias fases, tiene un 23% de clinoptilolita y el resto de su composición mineralógica está dada principalmente por feldespatos, cristobalita, monmorillonita, mica, cuarzo y vidrio volcánico.

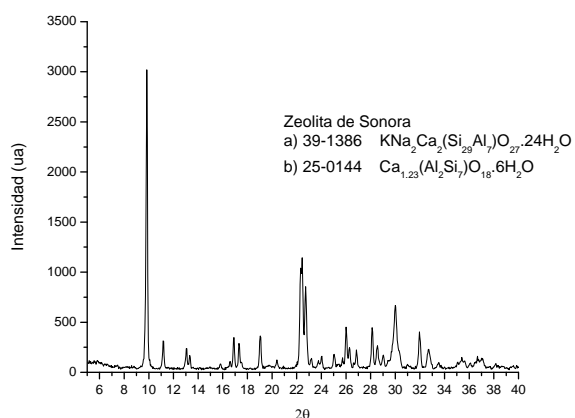
### 2.- Parte Experimental

La zeolita procede del Estado de Sonora, a la cual se disminuyó el tamaño de partícula mediante un molino tipo spex de alta energía construido en nuestro Instituto (ININ). La zeolita se colocó dentro del contenedor en una relación peso de la muestra/peso de los medios de molienda de 10/2. El tiempo de molienda fue de 5 horas. Después de este proceso de molienda, con el polvo se realizó una pastilla y en ambas formas se analizó mediante microscopía electrónica de barrido con el objetivo de conocer la morfología y la composición elemental. Otra de las técnicas utilizadas para la caracterización de la zeolita fue la difracción de rayos X para conocer las diversas fases de este material. Por otro lado, la zeolita en forma de polvo se colocó en un vial y se sometió a calentamiento y al vacío dentro de un micro-reactor a 350°C durante dos horas para eliminar humedad y posibles gases que tuviera el material dentro de su estructura; posteriormente se enfrió el sistema a temperatura de 10°C y se introdujo hidrógeno de ultra alta pureza a una presión de 10 bars durante 10 minutos. El vial se retiró del sistema de hidrogenación y se tapó inmediatamente con un tapón de hule al cual se colocó un aro-sello de aluminio para evitar que el hidrógeno escapara. El análisis de hidrógeno se realizó por cromatografía de gases a diferentes intervalos de temperatura desde la ambiental (20°C) hasta 275°C, para lo cual se tomaron dos mL en cada toma de muestra y se inyectó solo uno en el cromatógrafo.

### 3.- Resultados y discusión

Los resultados que se obtuvieron al disminuir el tamaño de partícula de la zeolita tanto en polvo como en forma de pastilla se dan a conocer a continuación. La figura 1 muestra el espectro de difracción de rayos X de la zeolita procedente del Estado de Sonora, de acuerdo a estos análisis, el mineral está formado

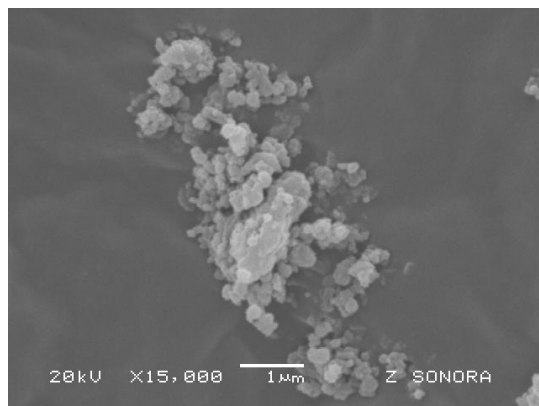
principalmente solo por dos fases a diferencia de otras zeolitas del mismo tipo. La primera corresponde a la clinoptilolita la cual se identifico mediante la tarjeta JCPDS 39-1383, proporcionando la fórmula empírica  $(\text{KNa}_2\text{Ca}_2)(\text{Si}_{29}\text{Al}_7)\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  también llamado aluminosilicato de calcio, sodio y potasio hidratado. Las dos principales intensidades aparecen a ángulos  $2\theta$  de 9.875 y 30.054 separados perfectamente uno de otro sin ninguna interferencia. La segunda fase corresponde a un aluminosilicato de calcio hidratado, cuyo nombre es una heulandita identificada por la tarjeta JCPDS 25-0144 la formula empírica es  $\text{Ca}_{1.23}(\text{Al}_{28}\text{Si}_7)\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  el mayor ángulo  $2\theta$  de deflexión se encuentra a 9.877, otra a 11.143, 22.314, y muchas otras que son prácticamente del mismo valor que los de la clinoptilolita. La estructura cristalina es monoclinica centrada en la base para ambas fases.



**Figura 1.** Difractograma de la zeolita procedente del Estado de Sonora, su composición indica dos fases, a) clinoptilolita y b) eulandita.

La figura 2 presenta la micrografía de la zeolita utilizada en este estudio, también se indican los resultados del análisis elemental en donde se identificaron los elementos C, Al, Si, Na, K, Ca, O, los cuales están de acuerdo a los que se encuentran en la formula empírica, se obtuvieron los diferentes porcentajes tanto en peso como atómico de cada uno de ellos. La presencia de carbón se debe a la cinta adhesiva de carbón sobre la cual va colocada la muestra ya que su contenido es alto en este elemento.

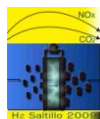
Con el tiempo utilizado de molienda y de acuerdo a la imagen (15000X), el tamaño de partícula fue menor a una micra



**Figura 2.** Micrografía de la zeolita utilizada en este estudio para almacenar hidrógeno

Otro de los parámetros que se considero fue el área específica, el valor que se obtuvo fue de  $12 \text{ m}^2/\text{gr}$ , al mismo tiempo se determino el volumen total de poro y cuyo valor fue de  $0.0331 \text{ cm}^3/\text{gr}$ . Esta área superficial es baja a diferencia de las zeolitas sintéticas que pueden tener valores muy elevados tal es el caso de la zeolita Y sódica donde reportan un valor de  $725 \text{ m}^2/\text{gr}$ .

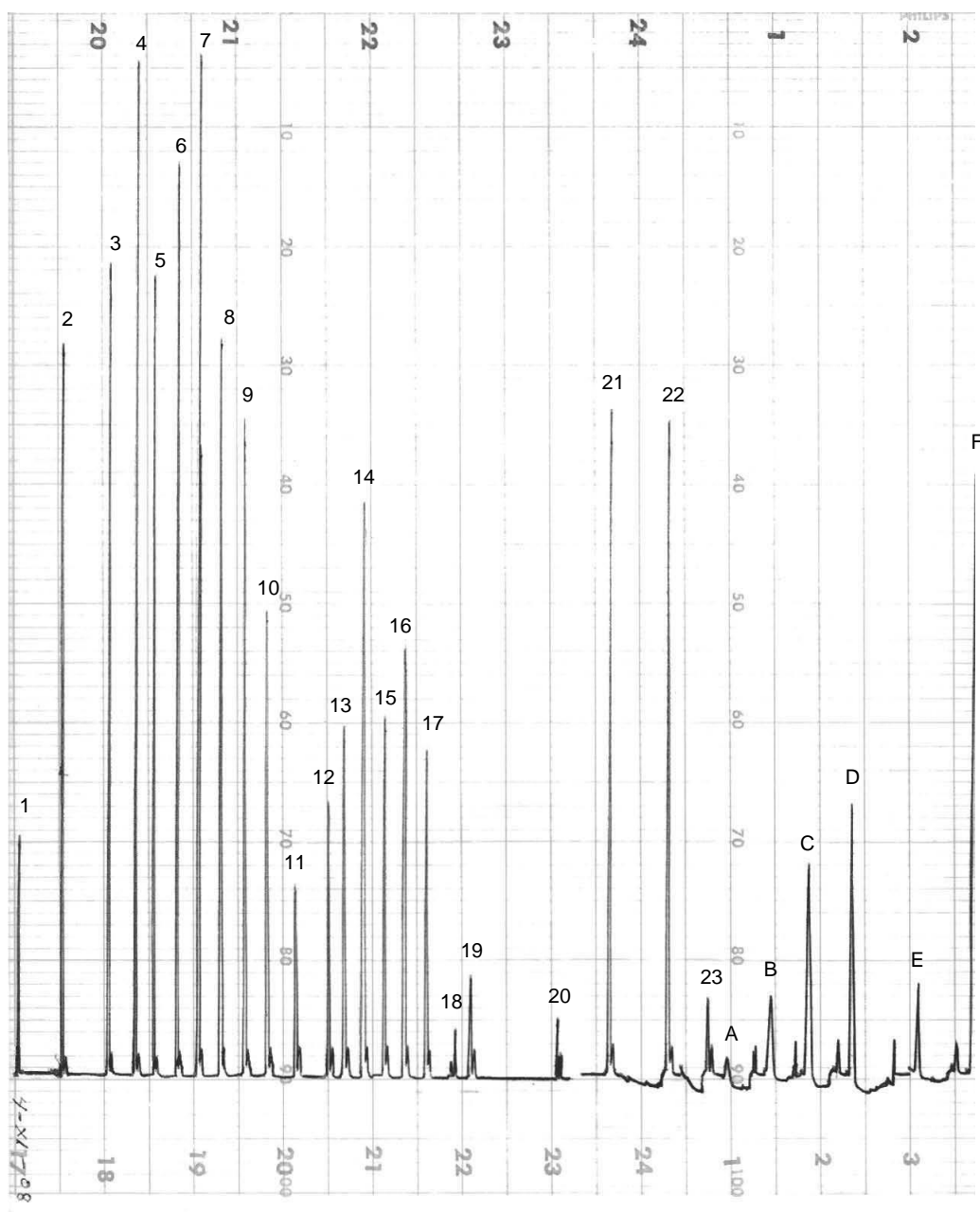
La figura 3, representa el cromatograma de hidrógeno contenido en la zeolita utilizada en este trabajo, después del proceso de absorción de hidrógeno en condiciones específicas de presión y temperatura. El primer pico corresponde al oxígeno, la señal aparece después de 45 segundos, este análisis se realiza para conocer la estabilidad del sistema antes de inyectar las muestras de hidrógeno. Los picos que se muestran del número 2 al 23 corresponden al hidrógeno el cual se libero de la muestra de zeolita. Los análisis del hidrógeno realizados del pico 2 hasta 19, de llevaron a cabo a temperatura ambiente ( $20^\circ\text{C}$ ), posteriormente se inicio el calentamiento del vial y las tomas de muestras se fueron analizando en función de la temperatura. El análisis 20 se realizo a una temperatura de  $60^\circ\text{C}$ , del 21 al 23 donde se aprecia aún el pico de hidrógeno se analizaron a  $115$  y  $235^\circ\text{C}$  respectivamente. Los picos que aparecen indicados con las letras de A a F, se identificaron como metano con tiempo de retención de 2 minutos 12 segundos en promedio, las temperaturas de análisis fueron de  $235$  a  $274^\circ\text{C}$  en estos análisis, el hidrógeno ya no se detectó. Esta misma muestra se utilizo para realizar tres ciclos de absorción/desorción de hidrógeno en las mismas condiciones de presión y temperatura,



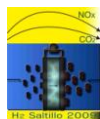
## IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

---

es decir, a 10 atm y 10°C. Los cromatogramas fueron idénticos, lo que significa que este material no sufre ningún cambio en su estructura debido a las condiciones de hidrogenación, ya que se trata de aluminosilicatos y no existe decrepitación en este tipo de compuestos como lo que sucede en los intermetálicos. En cada uno de los análisis se tomaron 2 mL de hidrógeno y se inyectó uno al cromatógrafo, de acuerdo al número de análisis realizados en cada ciclo, en promedio fueron 30 cm<sup>3</sup> de hidrógeno por gramo de zeolita, lo que representa 0.5% en masa. Esta concentración es alta para el tipo de material utilizado en el almacenamiento ya que de acuerdo a lo reportado<sup>5</sup> el uso de zeolitas para almacenar hidrógeno se utilizaron materiales de diferente composición y forma de poros en condiciones de temperatura desde 20 hasta 300°C y presiones de 25 a 100 atm., los resultados sugieren que la zeolita que contiene cavidades tipo sodalita son las más apropiadas para tal propósito, este material tuvo una capacidad de almacenamiento de hidrógeno de 9.2 cm<sup>3</sup>/gr a 300°C y 100 atm de presión, estas condiciones de almacenamiento son totalmente distintas a las realizadas en el presente trabajo. Un aspecto muy importante es que la liberación de hidrógeno en nuestro caso se realizó a temperatura ambiente, lo que significa que se lleva a cabo una fisisorción teniendo uniones débiles tipo Van der Waals y tal vez se presentan uniones químicas debido a que a temperaturas superiores de 100°C liberó hidrógeno, también la capacidad que tiene este tipo de zeolita resultó ser tres veces mayor a lo reportado en la literatura. El principio del proceso consiste en que la molécula huésped es forzada a elevadas presiones y temperaturas, dentro de las cavidades del tamiz molecular anfitrión. A cierta temperatura, el hidrógeno es atrapado dentro de dichas cavidades.



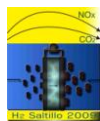
**Figura 3.** Cromatograma de hidrógeno retenido en la zeolita, el pico 1 corresponde al  $O_2$  (Tr 45 seg), del 2 al 23 corresponden al  $H_2$  (Tr 27-29 seg) y en los picos de A – F se identificó al  $CH_4$  (Tr 1 min, 12 seg)



## IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

El hidrógeno puede ser liberado de nuevo elevando la temperatura. Casi todos los trabajos realizados en esta área han sido sobre zeolitas sintéticas por ejemplo la A, Y, X y mordenita y sobre algunas zeolitas naturales<sup>12</sup>. Una evaluación de estas publicaciones previas parecen indicar que, para el hidrógeno a una presión de 80 atm., la zeolita A posee la mayor capacidad de almacenamiento si esta intercambiada con iones potasio<sup>12</sup>. Algunos mecanismos se han propuesto para explicar como el hidrógeno queda absorbido dentro de las cavidades de las zeolitas, sobre todo cuando se trata de zeolitas sintéticas. Algunos iones cargados negativamente a la zeolita actúan como tapones los cuales bloquean los poros de la zeolita cristalina. Mediante un ligero calentamiento del depósito se puede hacer que los iones salgan de los poros, se llena la zeolita con hidrógeno, y al disminuir la temperatura al nivel normal, los iones se deslizan a sus lugares, sellando las salidas y por ende quedando atrapado el hidrógeno al interior de la estructura cristalina. Aunque en el caso particular de la zeolita del Estado de Sonora puede haber cierta controversia en cuanto a la capacidad de absorción de hidrógeno y sobre todo en lo referente al área específica. Puesto que se ha reportado que a mayor área superficial mayor capacidad de absorción y en este caso solo se tuvo un área superficial de 12 m<sup>2</sup>/gr y la capacidad de absorción fue tres veces superior a lo reportado para una zeolita sintética con área específica de 720m<sup>2</sup>/gr. Posiblemente el mecanismo de absorción sea de otro tipo donde estén actuando fuerzas de tipo Van der Waals al interior de las cavidades de la zeolita, o bien que algún ión metálico tenga una carga ya sea positiva o negativa y trate de unirse por medio de esta carga a la molécula de hidrógeno. Otro de los aspectos a considerar en este trabajo, es el hecho de que las condiciones de absorción/desorción de hidrógeno en este material zeolítico fueron totalmente distintas a otros trabajos, es decir, la presión y la temperatura dentro del sistema de hidrogenación fueron relativamente bajas tanto en el proceso de absorción como en la liberación de hidrógeno, en los tres ciclos de absorción desorción de hidrogeno realizados en el mismo material zeolítico se obtuvieron resultados similares, es decir, la cantidad de hidrógeno dentro de la estructura de la zeolita fue prácticamente la misma. En la literatura existe poca información sobre el almacenamiento de hidrógeno en zeolitas naturales, a pesar de que en la naturaleza se encuentran cerca de 50 tipos de zeolitas con diferentes composiciones químicas y estructuras cristalinas, y muchas otras más que han sido sintetizadas. Las zeolitas que se tienen ahora pueden almacenar una cierta cantidad de hidrógeno, pero no lo suficiente para satisfacer las necesidades de almacenamiento en la tecnología del hidrógeno. Para que un material como las zeolitas sean competitivas desde el punto de vista tecnológico en el almacenamiento de hidrógeno, se deben obtener cristales de zeolitas que tengan una capacidad de almacenamiento del 6% al 7% de su peso en hidrógeno, sin embargo, las mejores zeolitas existentes actualmente tienen capacidad menores al 2%. Se ha intentado mejorar la síntesis de las zeolitas para ver si se puede obtener mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno, en 1995, se hicieron crecer





## IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

mejores cristales de zeolita prácticamente a gravedad cero, los materiales cristalizaron más lentamente, obteniendo zeolitas más grandes y más regulares. Los cristales de zeolita producidos en la Tierra son pequeños, aproximadamente de 2 a 8 micras de diámetro. Los que se obtuvieron en el espacio fueron no solamente 10 veces mayores, sino también mejor organizados dentro de su estructura<sup>15</sup>. Como reto principal es fortalecer las uniones para permitir el almacenamiento de hidrógeno a temperaturas casi ambientales. En esta área de almacenamiento se continúa en la búsqueda de nuevos materiales que puedan tener gran capacidad tanto volumétrica como gravimétrica en la absorción de hidrógeno, a la fecha ningún material satisface esta necesidad para que pueda ser utilizado para fines prácticos. Las zeolitas pueden ser materiales interesantes que resuelvan uno de los muchos problemas que se tiene en el almacenamiento de hidrógeno.

### 4.- Conclusiones

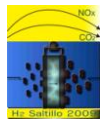
Por medio del proceso de molienda se obtuvieron tamaños de partículas menores a una micra. Se puede decir que este tipo de material absorbe hidrógeno en condiciones no drásticas de presión y temperatura, el proceso de absorción y liberación de hidrógeno se realizó prácticamente a temperatura ambiente, el hidrógeno se identificó mediante cromatografía de gases. A parte del hidrógeno se encontró dentro de su estructura metano. A pesar de que el área superficial no es muy grande, absorbe hidrógeno más de tres veces que algunas zeolitas sintéticas con áreas específicas también mucho mayores

### 5.- Agradecimientos

Los autores externan su gratitud al Quím. Octavio Vázquez por el gran apoyo brindado en los análisis por cromatografía de gases, así mismo, al personal de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido por su valioso apoyo.

### 6.- Referencias

- <sup>1</sup> B. Bogdanovič, M. J. Scwickardi, *J. Alloys Compd.* 253 (1997) 1.
- <sup>2</sup> P. Chen, Z. T. Xiong, J. Z. Luo, J. Y. Lin, K. L. Tan, *Nature* 420 (2002) 303.
- <sup>3</sup> S.-I. Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Züttel, C. M. Jensen, *Chem. Rev.* 107 (2007) 4111.
- <sup>4</sup> J. Vajo, S. Skeith, F. Mertens, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 3719.
- <sup>5</sup> A. J. Karkamkar, C. L. Aardahl, T. Autrey, *Material Matters* 2 (2007) 6.
- <sup>6</sup> G. Sandrock, J. Reilly, J. Graetz, W.-M. Zhou, J. Johnson, J. Wegrzyn, *Appl. Phys. A* 80 (2005) 687.
- <sup>7</sup> P. Bénard, R. Chahine, *Scr. Mater.* 56 (2007) 803.
- <sup>8</sup> N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O. Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* 300 (2003) 1127.



## IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

---

- <sup>9</sup> M. Hirscher, B. Panella, *Scr. Mater.* 56 (2007) 809.  
<sup>10</sup> D. W. Breck, *J. Chem. Educ.* 41, (1964), 678.  
<sup>11</sup> R. M. Barrer and D. E. W. Vaughan, *Trans. Faraday Soc.* 67, (1971), 2129.  
<sup>12</sup> D. Fraenkel and J. Shabtai, *J. Am. Chem. Soc.* 99, (1977) 7074.  
<sup>13</sup> Weitkamp, M. Fritz and S. Ernst, *Chem.-Ing.-Tech.* 64, (1992) 1106.  
<sup>14</sup> J. Weitkamp, M. Fritz and S. Ernst, *Int. J. Hydrogen Energy* 20, (1995), 967.  
<sup>15</sup> [http://science.nasa.gov/.../zeolite/earthvspace\\_med.jpg](http://science.nasa.gov/.../zeolite/earthvspace_med.jpg)