

Almacenamiento de gas natural en carbones activados

Dolores Lozano Castelló

Departamento Química Inorgánica. Universidad de Alicante



Los carbones activados (CAs) presentan unas de las porosidades y áreas superficiales más elevadas conocidas en sólidos, lo que les confiere una capacidad de adsorción excepcional [1,2]. Además, los CAs tienen otras dos características muy relevantes, que hacen que sea uno de los adsorbentes más versátiles: la posibilidad de recuperar el adsorbato y la posibilidad de regenerar el CA.

Se estima que la producción mundial de CAs es alrededor de 390.000 toneladas/año, siendo Estados Unidos y Europa los principales productores. Existen aplicaciones muy diversas de los CAs, tanto en fase líquida como en fase gas. Dependiendo de la aplicación final, el tipo de porosidad (distribución de tamaño de poro, volumen de porosidad) y la química superficial requerida en los CAs es distinta. Por otro lado, según la aplicación específica, se necesita que el CA se prepare en diferentes formas, tales como polvo, granular, "pellets", monolitos, fibras, telas y otros.

Las aplicaciones en fase líquida constituyen alrededor del 80% del uso total de CAs, siendo el tratamiento de aguas potables y residuales la aplicación más conocida y en la que más se demanda este tipo de materiales (45%). Otras aplicaciones en fase líquida incluyen la decoloración de azúcar y bebidas edulcoradas (20%), purificación de alimentos, especialmente bebidas, limpieza en seco, etc. Dado que la adsorción tiene lugar en fase líquida, ésta transcurre más lentamente que en fase gas, por lo que es común el empleo de CAs en polvo o, si son granulares, aquellos que tengan una estructura porosa con una proporción mayor de mesoporos (diámetro de poro entre 2 y 50 nm) y macroporos (> 50 nm), para permitir la difusión rápida de los líquidos hacia

los poros más pequeños, donde tiene lugar la mayor parte de la adsorción.

Por otro lado, las aplicaciones en fase gas constituyen alrededor del 20% del uso global de CAs. Las principales aplicaciones en fase gas son la recuperación de vapores de gasolina de los automóviles (para evitar su emisión a la atmósfera), la retención de gases contaminantes industriales, tóxicos o causantes de malos olores, sistemas de aire acondicionado, máscaras de gas, soporte de catalizadores, etc. Los CAs utilizados en aplicaciones en fase gas presentan normalmente una microporosidad (tamaño de poro < 2 nm) muy desarrollada, con el fin de proporcionar una elevada capacidad de adsorción y selectividad para gases y vapores orgánicos.

En el presente artículo se describe una de las aplicaciones en fase gas de los CAs en las que el grupo de investigación de "Materiales Carbonosos y Medio Ambiente" de la Universidad de Alicante viene desarrollando en los últimos años dentro del área de almacenamiento de gases y energía eléctrica, y se mencionan otras aplicaciones en las que también se está trabajando en la actualidad.

Almacenamiento de gas natural

El gas natural es una fuente de energía versátil que puede ser utilizada en ámbitos muy variados. La producción de calefacción y la generación de electricidad son sus principales usos en la actualidad. En 2003 el consumo de gas natural en España fue de 274.490 GW/h, lo que supone un 15,6% de toda la energía consumida en España. En 1985 esta cifra era únicamente de un 2%, lo que da una idea del crecimiento que ha tenido en España esta fuente de energía.

El gas natural es el combustible fósil con menor impacto medioambiental de todos los utilizados, por lo que además de los usos más comunes menciona-

Dolores Lozano Castelló realizó su Tesis Doctoral en la Universidad de Alicante con el título "Preparación y caracterización de materiales carbonosos avanzados para la separación de gases y el almacenamiento de gases y energía". Por este trabajo de investigación, dirigido por Ángel Linares Solano y Diego Cazorla Amorós, obtuvo tres premios: *Premio de la Real Sociedad Española de Química*; *1^{er} Premio "Jóvenes Investigadores Doctores" GEC 2003*; *Elsevier Carbon Journal Prize 2004 (USA)*. Con posterioridad, la Dra. Lozano realizó estancias post-doctorales en Max-Planck Institut (Stuttgart, Alemania) y TUDelft (Delft, Holanda). En la actualidad, es Profesora Ayudante Doctor en la Universidad de Alicante. Recientemente, se le ha otorgado el *Premio Idea* concedido por la Fundación Ciudad de las Artes y las Ciencias, en la sección de tecnología.

Almacenamiento de gas natural en carbones activados

dos, se podría incrementar su empleo en el sector del transporte. El uso del gas natural como combustible para automóviles presenta, además de esta ventaja medioambiental, otras considerables frente a otros combustibles. Entre estas ventajas cabe destacar que el coste de mantenimiento de los vehículos es más bajo, y que el precio del gas natural comparado con la gasolina es menor [3]. Sin embargo, su densidad energética por unidad de volumen a temperatura ambiente, es baja (1 litro de gas natural (CNTP) produce 0,04 MJ en la combustión, mientras que 1 litro de gasolina proporciona 34,8 MJ). Consecuentemente, a presión atmosférica, el gas natural no resulta un combustible atractivo para vehículos, ya que daría un kilometraje de conducción muy limitado.

Debido a que la temperatura crítica del CH_4 (principal componente del gas natural > 90 %) es baja ($T_c = 191 \text{ K}$), este gas no se puede licuar a temperatura ambiente. La licuefacción del gas (gas natural licuado, GNL) se puede llevar a cabo utilizando temperaturas criogénicas, pero el coste de la licuefacción y los sistemas para mantener estas temperaturas bajas, hacen muy costosa su producción e inviable su uso a una escala pequeña. Una alternativa que se está empleando bastante hoy en día, es la utilización del gas natural comprimido (GNC) a unos 20 MPa. De hecho, según la Asociación Internacional de Vehículos de Gas Natural, el parque automovilístico que funciona con GNC es aproximadamente 1,5 millones de vehículos en todo el mundo, y el interés por la utilización del gas natural en este sector es cada vez mayor, ya que dichos vehículos emiten un 20% menos de gases con efecto invernadero que los vehículos que funcionan con gasolina o con diesel. Sin embargo, esta opción presenta varias desventajas [4]: (i) un depósito de gas natural comprimido (GNC) tendría que ser unas cuatro veces más grande que un depósito de gasolina para permitir realizar el mismo

recorrido (la densidad energética para el gas natural comprimido a 20 MPa es de 8,8 MJ/l, comparado con 34,8 MJ/l para la gasolina); (ii) los depósitos de GNC están sometidos a mucha presión, por lo que deben tener una geometría específica (normalmente son cilindros), y son muy pesados ($\approx 1 \text{ kg/l}$ para tanques de acero) y (iii) para conseguir presiones de 20 MPa se requiere un sistema de compresión con múltiples etapas, el cual resulta muy caro.

El gas natural adsorbido (GNA) puede ser una alternativa interesante ya que reduce de forma considerable los problemas mencionados anteriormente. En este sentido, el uso de materiales adsorbentes para almacenar gas natural a presiones relativamente bajas (3,5-4 MPa) es una posibilidad que puede hacer que los vehículos de gas natural sean competitivos. La utilización de estos adsorbentes hace que la presión sea mucho más baja que en el GNC (casi una sexta parte), por lo que los depósitos pueden ser más ligeros y tener distintas geometrías a la cilíndrica, haciendo posible la distribución del depósito en espacios del coche que no están aprovechados. Además, el uso de estos adsorbentes puede aumentar la densidad del metano comprimido a 3,5 MPa en un factor superior a 4. Sin embargo, la utilización de un adsorbente en los tanques de almacenamiento presenta algunas desventajas. Los dos inconvenientes más importantes tienen que ver con los efectos térmicos de los procesos de adsorción y desorción, y con el hecho de que el gas natural (fundamentalmente metano) también contiene otros hidrocarburos los cuales se adsorben con mayor intensidad que el metano. La acumulación de estas sustancias en el adsorbente tras cada ciclo de carga y descarga, conlleva una disminución de la capacidad de almacenamiento del sistema. Otro factor que hace que se reduzca esta capacidad de almacenamiento es que parte del metano adsorbido a 3,5-4 MPa es retenido en la porosidad del carbón cuando la presión se reduce a 0,1 MPa.

Almacenamiento de gas natural en carbones activados

En la Tabla I se resumen las posibilidades de almacenar metano que se han comentado, en función de la temperatura y de la presión utilizada.

Tabla I.- Condiciones y propiedades de los distintos métodos de almacenar metano

	T (K)	P (MPa)	Densidad (g/ cm ³)	Densidad relativa
GNL	113	0,1	0,4	600
GNC	298	20	0,15	230
GNC	298	3,5	0,0234	36
GNA	298	3,5	0,13	200
Gas	298	0,1	0,0065	1

Desde un punto de vista aplicado, el parámetro más importante en la evaluación de un sistema de almacenamiento de gas natural adsorbido (GNA) es, lógicamente, la cantidad de gas utilizable, es decir, la cantidad de gas que se libera del tanque. Con el fin de evaluar el comportamiento de un adsorbente para GNA, se ha definido un parámetro, que denominamos "volumen de metano liberado". Este parámetro corresponde a la cantidad de gas por unidad de volumen de depósito que es liberada por el adsorbente, a temperatura ambiente, cuando la presión de almacenamiento se reduce a presión atmosférica. Hace unos años, Atlanta Gas Light Adsorbent Research Group (AGLARG) sugirió un valor de cantidad de volumen de metano liberado de 150 V/V a 3,5 MPa y temperatura ambiente, como valor a partir del cual la utilización del GNA en los vehículos es viable económicamente [5].

El objetivo general en esta aplicación es conseguir que la densidad de la fase adsorbida sea máxima, con el fin de almacenar un volumen de gas por unidad de volumen de depósito (V/V) máximo, y así poder obtener un elevado volumen de metano liberado. Los estudios realizados sobre el tema han permitido concluir que los requisitos de un adsorbente que se va a utilizar para vehículos de GNA, son [3,6-8]: (i) capacidad de adsorción alta; (ii) velocidad de adsorción/desorción alta; (iii) ser predominantemente microporoso, con poros de tamaño próximo a 0,8 nm (espacio que ocupan dos moléculas de metano) con el fin de maximizar la cantidad de

metano liberado a presión atmosférica; (iv) tener densidad de empaquetamiento elevada, para asegurar que la capacidad de almacenamiento y la densidad energética, por unidad de volumen, sean altas; (v) tener bajo calor de adsorción con el fin de minimizar los cambios de temperatura en el depósito durante los procesos de adsorción y desorción; (vi) ser altamente hidrofóbico y, (vii) ser económico, tanto en el material de partida seleccionado (abundante y barato) como en el proceso usado para su preparación (proceso sencillo).

En la bibliografía se puede ver que la mayoría de investigaciones se han llevado a cabo utilizando fundamentalmente dos tipos de materiales microporosos: zeolitas y carbones activados, aunque también se han estudiado otros tipos de adsorbentes, tales como geles orgánicos [3,6-8]. Se ha comprobado que las zeolitas tienen densidades de empaquetamiento relativamente altas (comparadas con los carbones activados), aunque esto se consigue a costa de tener un volumen de microporos insuficiente para esta aplicación. Además, las zeolitas son extremadamente hidrófilas, lo que hace que puedan perder su capacidad de adsorción de metano con el tiempo, debido a la adsorción preferente del vapor de agua. Por otro lado, se ha mostrado que los carbones activados son adsorbentes muy buenos, que permiten mejorar las densidades energéticas de GNA y, por lo tanto, a las capacidades de almacenamiento máximas [3,6-8].

Almacenamiento de gas natural en carbones activados

Un estudio sistemático utilizando diversos materiales carbonosos (fibras de carbón activadas (FCAs) preparadas a partir de distintos precursores y con diferentes agentes activantes, carbones activados química y físicamente obtenidos a partir de diferentes precursores, carbones activados comerciales, y otros) ha permitido llevar a cabo una comparación entre el comportamiento de dichos materiales en el almacenamiento de metano [8]. A modo de resumen, la Figura 1 contiene la capacidad de adsorción gravimétrica de metano frente al volumen de microporos de los distintos materiales. Se observa que la capacidad de adsorción de metano de un adsorbente aumenta prácticamente de forma lineal con su volumen de microporos, independientemente del material de partida y método de preparación utilizado. Sin embargo, para materiales carbonosos con volúmenes de microporos muy elevados (mayor de $1,3 \text{ cm}^3/\text{g}$, aproximadamente), la capacidad de adsorción de metano es menor de lo esperada según dicha relación lineal. Así, por ejemplo, el CA A presenta una capacidad de adsorción de metano superior a la del CA B, a pesar de que éste último tiene un mayor volumen de microporos. Este comportamiento se puede explicar analizando las distribuciones de tamaños de porosidad (DTPs) de los distintos CAs. La Figura 2 presenta las DTPs de los dos CAs, observándose que el CA B presenta una DTP más amplia que el CA A. La existencia de una proporción elevada de poros con el tamaño óptimo para la adsorción de metano, hace que el metano se adsorba con una densidad más elevada, aumentando así la capacidad de adsorción. Estos resultados ponen de manifiesto la importancia de la DTP en la capacidad de adsorción de metano. Por tanto, la cantidad de metano que puede adsorber el carbón activado, así como la densidad de metano en los microporos, están claramente relacionadas con el volumen de microporos y la distribución de tamaños de la porosidad. Este estudio de distintos materiales carbonosos ha permitido preparar CAs en polvo con una capacidad volumétrica de adsorción de metano de 166 V/V y un volumen de metano liberado de 145 V/V [8,9].

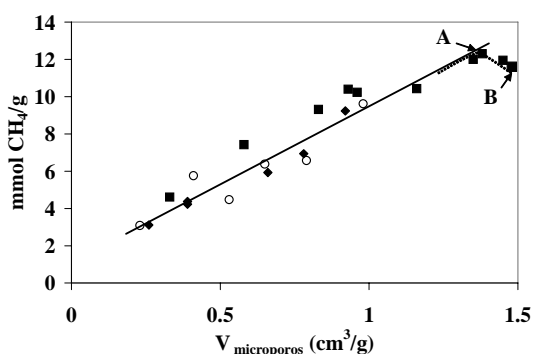


Figura 1. Capacidad de adsorción de metano gravimétrica frente al volumen de microporos para diversos CAs y FCAs.

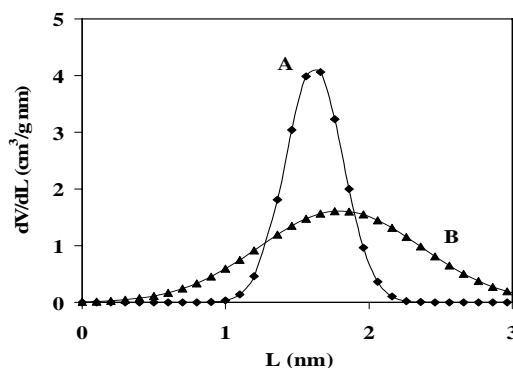


Figura 2. Distribución de tamaño de la porosidad para dos CAs con volumen de microporos muy elevados.

Además de estos dos parámetros, otro parámetro que resulta clave para esta aplicación es la densidad del adsorbente. Uno de los objetivos principales en esta área de investigación es aumentar al máximo la densidad del adsorbente, minimizando los espacios que no son útiles en el almacenamiento de metano (meso- y macroporosidad y los espacios interpartícula), donde la adsorción de metano no es importante,

manteniendo el volumen de microporos elevado. La reducción de dichos espacios requiere un proceso de compactación adecuado. Esta compactación se puede llevar a cabo usando mezclas de granos de distinto tamaño, comprimiendo uniaxialmente los polvos (con o sin aditivos), o preparando monolitos compactos utilizando aglomerantes. Según se ha puesto de relieve en diversos estudios [6,10,11], esta última opción,

Almacenamiento de gas natural en carbones activados

la preparación de monolitos de carbón activado (MCAs), es una forma de reducir el espacio interpartícula, maximizando la densidad del material. Además, dichos monolitos son piezas cilíndricas que permiten ser empaquetadas uniformemente, con el consiguiente aprovechamiento del depósito. Otra ventaja de la producción de carbones activados en monolitos es que son piezas duras, resistentes a la fricción y que pueden ser fácilmente manipuladas.

Como se ha mencionado, los monolitos se pueden preparar utilizando un aglomerante, el cual es un compuesto o mezcla de compuestos químicos, que ayuda a mantener unidas todas las partículas del carbón. Para esta aplicación específica, el aglomerante debe tener ciertas propiedades: (i) debe producir monolitos con propiedades mecánicas buenas utilizando la menor relación aglomerante/carbón activado posible, con el fin de no disminuir la capacidad de almacenamiento de metano y (ii) su pirólisis no debe producir un bloqueo de la porosidad del carbón activado. Esta última característica del aglomerante es muy importante, ya que el objetivo de su utilización es aumentar la densidad de empaquetamiento, mientras se mantiene un volumen de microporos lo más elevado posible. La Figura 3 contiene una fotografía de dos MCAs con distintas dimensiones preparados a partir de un carbón activado químicamente y utilizando un aglomerante comercial. La descripción detallada del proceso de preparación de estos monolitos, así como sus propiedades mecánicas y de adsorción se puede encontrar en la bibliografía [8,11]. Estos MCAs presentan una capacidad volumétrica de adsorción de metano de 140 V/V y un volumen de metano liberado de 126 V/V. La disminución de capacidad de almacenamiento de los monolitos respecto al CA en polvo es esperable debido a la existencia del aglomerante, el cual no presenta prácticamente capacidad de adsorción.



Figura 3. Monolitos de carbón activados (MCA) preparados a partir de un carbón activado químicamente y de un aglomerante comercial.

Todo lo presentado en este artículo, así como la mayoría de estudios publicados sobre GNA, se centra en su uso como combustible de vehículos. Sin embargo, el sistema de almacenamiento de GNA puede también resultar interesante para el almacenamiento en gran escala y para el transporte de metano y gas natural. Las aplicaciones más previsibles actualmente son el almacenamiento de gas para las variaciones de carga diurnas, y su transporte entre lugares donde la instalación de una conducción de gas no es económicamente factible.

El estudio realizado en nuestro grupo de investigación en la optimización de las propiedades de carbones para el almacenamiento de gas natural, ha abierto las puertas a la utilización de estos materiales en otras aplicaciones más específicas, como es el caso de los compresores de adsorción para dispositivos espaciales, el almacenamiento de hidrógeno o el desarrollo de supercondensadores. A modo de ejemplo, se mencionan algunos aspectos de una de las aplicaciones menos extendida de los CAs, los compresores de adsorción para dispositivos criogénicos espaciales. Nuestro grupo de investigación está envuelto actualmente, junto con University of Twente (Holanda), en un proyecto de la Agencia Espacial Europea (ESA) para la Misión Darwin: "Desarrollo de un sistema de refrigeración a 4K basado en adsorción". La Misión Darwin es un Interferómetro de Infrarrojo espacial que combina 6 telescopios (1.5 metros) en configuración hexagonal que redirigen los haces a un dispositivo central [12]. Este dispositivo central dispone de un sistema de refrigeración para enfriar la cámara de infrarrojo, el cual no debe generar ninguna vibración. Una de las mejores opciones como sistema de enfriamiento es un sistema de refrigeración que utiliza un compresor de adsorción, puesto que no tiene partes móviles, resultando, por tanto, un sistema sin vibraciones.



Almacenamiento de gas natural en carbones activados

La optimización del compresor de adsorción resulta un proceso crítico en el desarrollo de dicho sistema de refrigeración. En este sentido, la preparación de CAs con las propiedades adecuadas para ser introducidos en las celdas de adsorción y obtener el mejor funcionamiento del sistema global, es una parte importante del proyecto.

- [1] Bansal, R.C.; Donnet, J.B.; Stoeckli, F. *Active Carbon*. Marcel Dekker, New York, 1988.
 - [2] Jankowska, H.; Swiatkowski, A.; Choma, J. *Active Carbon*. Ellis Horwood, London, 1991.
 - [3] Cook, T.L.; Komodromos, C.; Quinn, D.F.; Ragan, S. *Carbon Materials for Advanced Technologies*, 269, Burchell, T.D. Ed., Elsevier Science, New York, 1999.
 - [4] Otto, K. *Alternative Energy Sources IV*, 6, 241, Ann Arbor Science, MI, 1981.
 - [5] Atlanta Gas Light Adsorbent Research Group (ACLARG). Report to US Dept. of Energy, Contract 466590, 1997.
 - [6] Parkyns, N.D.; Quinn, D.F. *Porosity in Carbons*, 293, Patrick, J.W., Edward Arnold, 1995.
 - [7] Menon, V.C.; Komarneni, S. *Journal of Porous Materials*, 1998, 5, 43.
 - [8] Lozano-Castelló, D.; Alcañiz-Monge, J.; de la Casa-Lillo, M.A.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A. *Fuel*, 2002, 81, 1777. (Review)
 - [9] Lozano-Castello, D.; Cazorla-Amoros, D.; Linares-Solano, A.; Quinn, D.F. *Carbon*, 2002, 40, 989.
 - [10] Quinn, D.F.; MacDonald, J.A. *Carbon*, 1992, 30, 1097
 - [11] Lozano-Castello, D.; Cazorla-Amoros, D.; Linares-Solano, A.; Quinn, D.F. *Carbon*, 2002, 40, 2817.
 - [12] Darwin-The InfraRed Space Interferometer, The search for Terrestrial Exoplanets and High Resolution Imaging of the Universe, Concept and Feasibility Study Report, ESA-SCI (2000).
-