
Aprovechamiento de residuos de aluminio industrial para la obtención controlada de hidrógeno mediante la reacción aluminio-agua

X. Salueña-Berna¹, R. Mujal Rosas^{*2}, J. M. Dagà-Monmany³ y J. Martínez López³

¹Dept. Ingeniería Mecánica, ²Dept. Ingeniería Eléctrica, ³Dept. Ingeniería

Química ETSEIAT-UPC, Colom, 11 Terrassa - 08222 Spain

Aluminum use of industrial waste for obtaining hydrogen by controlled aluminum-water reaction

Aprofitament de residus d'alumini industrial per a l'obtenció controlada d'hidrògen mitjançant la reacció alumini-aigua

Recibido: 16 de febrero de 2016; revisado: 7 de abril de 2016; aceptado: 13 de abril de 2016

SUMMARY

The emergence in the market of vehicles feeded with PEM (proton exchange membrane) fuel cells leads to the need of supplying high purity hydrogen, in a dosed way and at low pressure. Nowadays it is yielded by means of heavy hydrogen cylinders at high pressure, 350 or 700 bar. These cylinders also require pressure regulators and strict security controls and maintenance. This needed hydrogen comes mostly from natural gas reforming, a nonrenewable gas. A more secure and sustainable alternative to this system consists in the hydrogen production, in situ, from the aluminium-water reaction in alkaline medium, and if possible from aluminium residues. In the aluminium-water reaction system, there are the difficulties of obtaining a constant hydrogen flow of great purity and the avoidance of the $Al(OH)_3$ precipitation on the aluminium surface, if the metal becomes dry, an event that would delay the reinitiation of the reaction. It is described a new process for the controlled production of hydrogen, from aluminium residues, by the dosage of sodium hydroxide aqueous solution over alcoholic medium. The alcohol always covers the aluminium surface, thus avoiding the $Al(OH)_3$ precipitation in its surface, stabilizing the reaction and filtering the hydrogen gas. The behaviour of different alcohols has been studied: ethanol, isopropyl alcohol, 1,2-propanediol and 1,2-ethanediol. Isopropyl alcohol turned out to be the most adequate. The sodium hydroxide molarity that provides the highest hydrogen flow rates has been determined experimentally, in this isopropyl alcohol medium. It has been compared and analyzed the hydrogen gas flow obtained for pure granulated, 99,7 % aluminium (<1mm) and for different aluminium residues, obtained from different industrial processes. The relationship between the flow of sodium hydroxide solution dosed into the reactor and the hydrogen gas flow produced has been estimated, assuming that there is always enough aluminium active surface for a complete reaction. With all this information, there has analyzed the purity of the hydrogen and of the aluminium

hydroxide, $Al(OH)_3$, after the leaked one and extraction from the generated residue, $NaAl(OH)_4$.

Key words: Hydrogen; aluminium water reactions; isopropyl alcohol; hydro-alcoholic media; hydrogen controlled generation; hydrogen flow; fuel cells.

RESUMEN

La aparición de vehículos que funcionan con pilas de combustible tipo PEM (membrana de intercambio de protones) plantea la necesidad de proporcionar hidrógeno de alta pureza de forma dosificada y a baja presión. Actualmente se suministra mediante pesadas bombonas de hidrógeno a alta presión, 350 a 700 bar, que requieren de reguladores de presión, estrictos controles de seguridad y mantenimiento. Dicho hidrógeno proviene mayoritariamente del reformado del gas natural, gas no renovable. Una opción más segura y renovable a este sistema consiste en la obtención de hidrógeno, in situ, a partir de la reacción aluminio-agua en un medio alcalino, a ser posible de residuos de aluminio. Un problema que se plantea es la dificultad de obtener con este sistema un caudal constante de hidrógeno, de gran pureza y de evitar la precipitación del $Al(OH)_3$ en la superficie del aluminio, si este queda en seco, lo que retardaría el reinicio de la reacción. Se describe en este artículo, un nuevo proceso para la obtención de hidrógeno, a partir de residuos de aluminio, de forma controlada por dosificación de agua, a partir de la reacción aluminio-agua en medio alcalino, utilizando un alcohol. El alcohol cubre en todo momento el aluminio, evitando la precipitación de $Al(OH)_3$ en su superficie, estabilizando la reacción y filtrando el hidrógeno. En esta investigación, en primer lugar se ha estudiado el comportamiento de diferentes alcoholes: etanol, alcohol isopropílico, 1,2-propanodiol, y 1,2-etanodiol, obteniéndose que el alcohol isopropílico es el más adecuado para estos fines. Posteriormente, y utilizando este alcohol isopropílico, se han comparado y determinado la

molaridad de NaOH que permite la obtención de caudales y rendimientos de hidrógeno mayores. También se ha analizado y comparado el caudal de hidrógeno obtenido para aluminio puro 99,7 % granulado (<1mm) y para diferentes virutas y residuos de aluminio procedentes de diversos procesos industriales. Finalmente, se ha estimado la relación entre el caudal de agua dosificada en el reactor y el caudal de hidrógeno obtenido, suponiendo que siempre exista suficiente superficie activa de aluminio para una reacción completa. Con estos datos, se ha determinado la pureza del hidrógeno y del hidróxido de aluminio Al(OH)_3 resultante tras el filtrado y extracción a partir del residuo generado, NaAl(OH)_4 .

Palabras clave: Hidrógeno, reacción aluminio-agua; alcohol isopropílico; solución hidro-alcohólica; generación controlada de hidrógeno; caudal de hidrógeno; pilas de combustible.

RESUM

L'aparició de vehicles que funcionen amb piles de combustible PEM (membrana d'intercanvi de protons) planteja la necessitat de proporcionar hidrogen a baixa pressió i alta pureza de manera dosificada. Actualment l'hidrogen es subministra mitjançant cilindres pesats a alta pressió, 350 i 700 bars, que requereixen uns estrictes controls de seguretat i manteniment, amb reguladors de la pressió. Aquest hidrogen prové majoritàriament del reformat del gas natural, gas no renovable. Una opció més segura i renovable a aquest sistema consisteix en l'obtenció d'hidrogen, in situ, a partir de la reacció alumini-aigua amb medi alcalí, si pot ser de residus d'alumini. Un problema que es planteja és la dificultat d'obtenir amb aquest sistema un cabal constant d'hidrogen, de gran pureza i d'evitar la precipitació d' Al(OH)_3 en la superfície de l'alumini, si aquest queda en sec, la qual cosa retardaria el reinici de la reacció. Es descriu un nou procés per a l'obtenció d'hidrogen, partint de residus d'alumini, de forma controlada per dosificació d'aigua, desde la reacció alumini-aigua amb medi alcalí, utilitzant un alcohol. L'alcohol cobreix a tot moment l'alumini, evitant la precipitació d' Al(OH)_3 en la seva superfície, estabilitzant la reacció i filtrant l'hidrogen. S'han estudiat el comportament de diferents alcohols: etanol, alcohol isopropílic, 1,2-propanediol i 1,2-etanediol, sent l'alcohol isopropílic el més adequat. S'ha comparat i determinat la molaritat del NaOH amb la qual s'obté, treballant amb alcohol isopropílic, cabals i rendiments d'hidrogen majors. S'ha analitzat i comparat el cabal d'hidrogen obtingut per a l'alumini pur 99,7 % granulat (<1mm) i per a diferents encenalls i residus d'alumini procedents de diversos processos industrials. S'ha estimat la relació entre el cabal d'aigua dosificada en el reactor i el cabal d'hidrogen obtingut, suposant que sempre existeix suficient superfície activa d'alumini per a una reacció completa. Finalment s'ha determinat la pureza de l'hidrogen i de l'hidròxid d'alumini Al(OH)_3 resultant després del filtrat i extracció a partir del residu generat, NaAl(OH)_4 .

Paraules clau: Hidrogen; reacció alumini-aigua; alcohol isopropílic; solució hidro-alcohòlica; generació controlada d' hidrogen; cabal d' hidrogen; piles de combustible.

INTRODUCCION

En la actualidad se estudian diversos sistemas para la obtención de hidrógeno a partir de la reacción aluminio - agua [1]. La ventaja de este método es la obtención de hidrógeno de alta pureza [2], *in situ*, sin necesidad de utilizar depósitos de almacenamiento de hidrógeno a alta presión. Aunque el precio del aluminio de primera y segunda fusión, así como ciertos tipos de chatarra de aluminio, sigue siendo elevado, no lo es así el de la viruta de mecanizado que podría aprovecharse para la producción de hidrógeno [3]. Uno de estos métodos utilizados, para facilitar la reacción aluminio - agua, consiste en introducir el aluminio en una disolución alcalina para eliminar la capa de óxido inicial y las diferentes capas de hidróxido de aluminio que se van formando sobre la superficie de aluminio inicial [4]. Existen en la bibliografía diversos casos de prototipos industriales donde se aplica esta tecnología [5], aunque normalmente se parte de polvo de aluminio de alta pureza y de tamaño del orden de micras, de precio muy elevado [6]. En dichos prototipos, usualmente se dosifica el aluminio, que entra en el reactor, para controlar el caudal de hidrógeno generado [7]. Generalmente, en pilas de combustible se requiere que dicho caudal sea constante en el tiempo, que se detenga el flujo en caso de parada o que se incremente en caso de aumento de potencia [8].

Tecnológicamente, es más complicado dosificar un sólido, sobre todo en forma de viruta, que un líquido [9], por lo que se prefiere un sistema que funcione por dosificación de líquido. Por otro lado, al entrar en contacto la viruta de aluminio con agua en medio alcalino, no se produce un caudal constante de hidrógeno, sino que inicialmente, como se observa en la *figura 1*, se obtiene un caudal muy elevado, para ir disminuyendo dicho caudal en el tiempo. Si se necesita un caudal determinado, al operar de este modo, se precisa de un depósito "pulmón" para almacenar parte del hidrógeno inicial o del remanente en caso de parada. Este pulmón podría evitarse o reducirse con un sistema que generase justo el caudal demandado y que respondiera de forma casi inmediata en caso de parada, como el propuesto. Otro inconveniente de la reacción aluminio-agua en medio alcalino es que aunque el hidrógeno obtenido es de gran pureza, suele arrastrar partículas de NaOH y vapor de agua [10], que suele dificultar su filtrado. Una opción que se plantea, es la de introducir todo el aluminio en un reactor y en dosificar el agua para conseguir en cada momento el hidrógeno demandado. Una manera muy común de este tipo de proceso consiste en inundar parte del reactor con la disolución de NaOH [11]. En estos sistemas el caudal de hidrógeno obtenido no suele ser constante [12], existiendo el riesgo de que en caso de parada, al retirar el líquido del reactor, aparezcan sobre la superficie del aluminio mojada, placas de hidróxido de aluminio que ralenticen una futura nueva reacción [13]. Además una obstrucción en la salida de líquido del reactor, debido por ejemplo a virutas de aluminio, otros metales o hidróxido de aluminio cristalizado, podría forzar la consecución de la reacción, la producción en exceso de hidrógeno y por tanto dañar el reactor debido a una sobrepresión [14].

En esta investigación se propone un método para la obtención de hidrógeno a partir de virutas de aluminio de forma controlada en medio alcohólico [15] mediante dosificación de una disolución de hidróxido sódico. Se estudiarán de forma experimental diversas variables que pueden alterar el proceso como son el tipo de alcohol a utilizar, el com-

portamiento de los distintos tipos de viruta de aluminio existentes en el mercado, concentración y caudal de dosificación de sosa caustica a una temperatura constante, etc. Como resultado se analizará el caudal de hidrógeno generado en función de la dosificación de disolución de sosa caustica y tipo de viruta, así como el rendimiento de la reacción. Se valorará también la pureza del hidrógeno y el subproducto obtenido ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

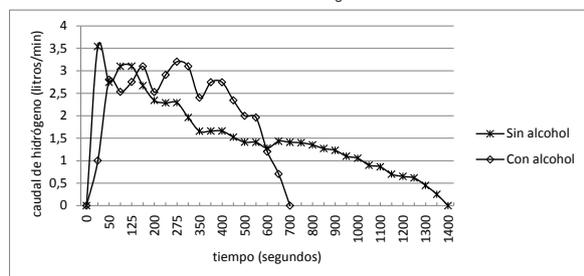
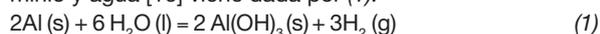


Figura 1. Comparativa entre el caudal de hidrógeno obtenido por dosificación de hidróxido de sodio 35% (10 ml/min) con y sin medio alcohólico (alcohol isopropílico) para 30 gramos de viruta de aluminio 99,5% (A3).

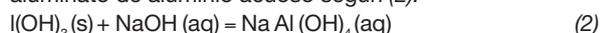
Como se describe en la patente realizada por los autores [15], las ventajas de trabajar en un medio alcohólico son las siguientes: Se facilita la posibilidad de introducir todo el aluminio en el interior del reactor, pudiendo éste reaccionar de forma continuada y controlada por adición de disolución de hidróxido sódico; permite la puesta en marcha o la interrupción del caudal de hidrógeno generado por inundación de alcohol; facilita la purga de aire por inundación del reactor con alcohol; reduce la emisión de partículas de hidróxido sódico debido a la formación de una película en la fase superior, por su menor densidad respecto a la disolución, en caso de que el hidrógeno arrastre alguna partícula de hidróxido sódico, ésta puede ser atrapada por el alcohol en su condensación; facilita el control de la reacción, siendo el caudal de hidrógeno más constante en el tiempo (figura 1), por lo que se reduce el depósito pulmón que se usa para garantizar el caudal y absorber los remanentes; reduce el rápido incremento de la temperatura del reactor por evaporación, y finalmente, no interviene en la reacción, de forma que puede recuperarse el alcohol utilizado de forma sencilla por decantación.

MODELO CINÉTICO TEÓRICO

La reacción para la obtención de hidrógeno a partir de aluminio y agua [16] viene dada por (1).



Debido a que el hidróxido de aluminio es sólido, crea una capa superficial que impide que el agua reaccione con el aluminio, por lo que se pasiva. Para impedir el pasivado se realiza la reacción con una disolución alcalina (NaOH) de forma que el hidróxido de aluminio se transforme en aluminato de aluminio acuoso según (2).



Para formular el modelo cinético se parte de la base de que se dispone de suficiente superficie activa de aluminio, superficie que reacciona con el agua, para que el caudal de hidrógeno dependa solamente del caudal de agua añadido [17]. Esta hipótesis sirve únicamente como punto de partida del estudio, ya que dicha superficie puede quedar reducida por el pasivado parcial de ésta, debido a la apa-

rición de hidróxido de aluminio en forma de bayerita [16], mucho más acusado en la viruta que en el granulado, ya que por su forma, el contacto con el hidróxido de sodio es menor y por tanto también la reacción para la obtención de tetrahidroxialuminato de sodio, según la fórmula (2). Dicha superficie activa irá disminuyendo en función del tiempo, debido a que el aluminio se va transformando en hidróxido de aluminio, y dependerá de la forma geométrica del producto de origen. En este trabajo se ha modelizado dicha superficie, tanto para la forma de aluminio granulada como para la forma de viruta. Finalmente, se ha calculado, en función de los datos experimentales, cuál debería ser la superficie activa para que se cumpla la ecuación (3).

Caudal teórico de hidrógeno

El caudal teórico de hidrógeno $Q_{\text{H}_2,t}$ obtenido según la reacción (1), para cualquier formato de aluminio, en función del caudal $Q_{\text{H}_2\text{O},t}$, densidad y peso atómico del agua se puede expresar según la ecuación (3), suponiendo un comportamiento ideal del gas [18].

$$Q_{\text{H}_2,t} = \frac{1}{2} \frac{Q_{\text{H}_2\text{O},t} \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \left(\frac{RT}{P} \right) \quad (3)$$

Superficie activa de aluminio

Residuo de aluminio en forma granular

Cuando el residuo es en forma de grano, se considera que las partículas son esferas de radio R y de igual medida y se supone que la aleación de aluminio es homogénea de pureza η y de densidad ρ_{Al} . Se supone que la reducción del radio es constante en el tiempo, siendo su superficie activa en función de la masa de aluminio inicial $W_{\text{Al},0}$, y del tiempo según la ecuación (4) descrita y desarrollada en la bibliografía [18].

$$S_{\text{Al},t} = \left(\frac{3W_{\text{Al},0}\eta}{\rho_{\text{Al}}} \right) \frac{R_f^2}{R_0^3} \quad (4)$$

Residuo de aluminio en forma de viruta

No se ha encontrado en la bibliografía ninguna fórmula que describa la superficie activa, en función del tiempo, de viruta de aluminio, por lo que se ha desarrollado un modelo, que presupone la viruta idealmente prismática. Si consideramos una viruta de aluminio de mecanizado de medida $L \cdot p \cdot a$, donde p es la profundidad de corte, a es el avance y L es la longitud (figura 2), y suponiendo, como en el apartado anterior, que existe una reducción constante de espesor por superficie e en el tiempo, la reducción de la viruta será función del tiempo y se aplicará en todas las superficies de la viruta, hasta que se consuma el espesor a , que siempre será de menor magnitud.

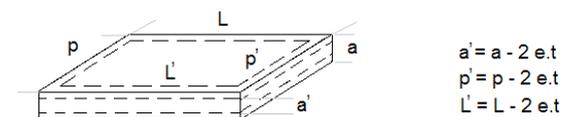


Figura 2. Representación teórica de la reducción de espesor "e" en función del tiempo "t" de una viruta de mecanizado por la reacción aluminio-agua.

La superficie activa en función de la masa de aluminio inicial, pureza y densidad se describe en la ecuación (5).

$$S_{\text{Al},t} = \frac{2W_{\text{Al},0}\eta}{\rho_{\text{Al}} L a p} [4et(et - (L + a + p)) + Lp + La + pa] \quad (5)$$

Se ha realizado una validación experimental de esta fórmula, introduciendo unas virutas prismáticas de aluminio

A3 (ver tabla 1), de medidas 50x30x0,5 mm en varias disoluciones de hidróxido sódico 1M, 3M, 5M y 7,5M, manteniendo la temperatura a unos 25 °C por enfriamiento con agua. En la figura 3 se muestra la reducción de espesor para cada concentración, ésta se mantiene constante en el tiempo. Las mediciones se han realizado mediante un micrómetro centesimal cada hora de ensayo.

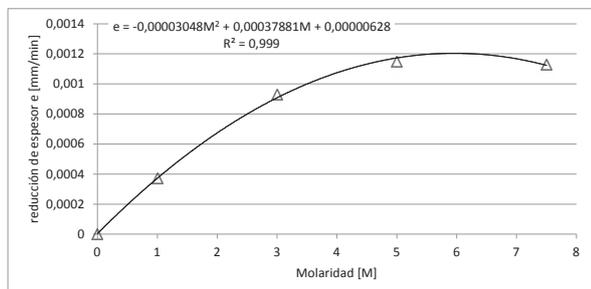


Figura 3. Reducción de espesor “e” de una viruta a diferentes concentraciones de hidróxido sódico a temperatura de 25°C.

Se observa en la figura 3 como la reducción de espesor aumenta con la molaridad de forma logarítmica hasta aproximadamente 6M. A partir de este punto la reducción disminuye ligeramente, dentro del intervalo estudiado.

En la figura 4 se compara la superficie activa teórica y experimental para las diferentes concentraciones. Se deduce que la fórmula teórica se adapta a los resultados experimentales para cualquier concentración del intervalo de estudio. Para concentraciones mayores, la superficie activa es similar, debido a que aunque disminuye más rápido el espesor y por tanto la superficie lateral, la superficie superior e inferior disminuyen levemente y son mayores a la lateral. La superficie activa pasa de 2920 mm² a cero rápidamente cuando el espesor tiende a cero. Esto ocurre de forma paulatina ya que en la última fase la viruta flota y desaparece desde los extremos hacia el centro. La reducción de espesor depende de la temperatura. Se ha realizado para la misma viruta pruebas a 7,5M y 60°C siendo $e = 0,0114 \text{ mm/min}$, siendo unas 10 veces mayor que a 25°C donde $e = 0,00115 \text{ mm/min}$.

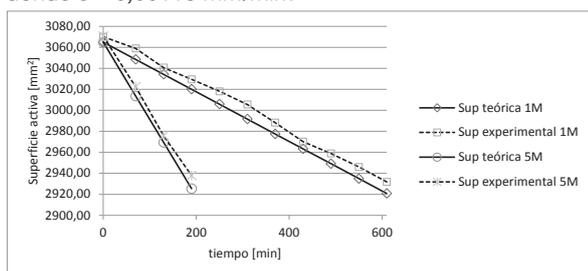


Figura 4. Comparación de la superficie activa obtenida de forma teórica y experimental en función del tiempo de una viruta para diferentes concentraciones de hidróxido sódico a temperatura de 25°C.

METODOLOGÍA

Elementos de ensayo

Viruta de aluminio

Se ha partido de viruta y aserrado (granulado) de aluminio procedente de una empresa recicladora de metales.

En la siguiente tabla se describe la denominación que se utilizará en el artículo y el porcentaje máximo de elementos químicos teórica que asegura el reciclador.

Tabla I. Designación y composición de las virutas y partículas de aluminio utilizadas en los ensayos.

Aluminio	Si(%)	Cu(%)	Zn(%)	Fe(%)	Mn(%)	Otros (%)	Al(%)
A1	5	1,5	0,7	0,5	0,15	<0,05	92
A2	0,5	1	5	0,2	0,1	<0,05	94
A3	0,25	0,05	0,1	0,4	0,05	<0,05	99,5
A4	-	-	-	-	-	<0,05	99,7

Donde:

A1: son virutas de aluminio de la industria de automoción procedente del torneado de 20x5x0.35 mm³.

A2: son virutas de aluminio de la industria de aeronáutica procedente de torneado de 20x5x0.35 mm³.

A3: son partículas de aluminio granulado DIN Al 99,5 procedentes del aserrado con un diámetro aproximado de 1mm.

A4: es aluminio puro granulado de diámetro inferior a 1mm que se utilizará como referencia (Panreac 141098.1611).

Alcoholes

Para este análisis se han utilizado varios alcoholes de diferentes densidades y temperaturas de evaporación para observar el comportamiento del sistema [19], disponiendo el etanol utilizado de una concentración del 96%, y el resto de los alcoholes de una concentración del 99%.

Tabla II. Características de los alcoholes, según nomenclatura IUPAC.

Alcohol	Fórmula	T _{ebullición} (°C)	Densidad (g/cm ³) a 20°C	Solubilidad en H ₂ O
Etanol	C ₂ H ₆ O	78,3	0,78	miscible
Alcohol isopropílico	C ₃ H ₈ O	83	0,79	miscible
1,2-propa-nodiol	C ₃ H ₈ O ₂	188	1,04	miscible
1,2-etanodiol	C ₂ H ₆ O ₂	197,3	1,11	miscible

Efecto de la concentración de hidróxido de sodio

El estudio se ha realizado con cuatro concentraciones diferentes del 25%, 35%, 40% y 45% en peso de sosa caustica, a partir de disoluciones de concentraciones al 50% (PANREAC 142404.0716).

Procedimiento de generación de hidrógeno

La generación de hidrógeno se ha realizado mediante un reactor de vidrio de 20 litros encamisado, utilizando agua como fluido calefactor a 60°C durante todo el experimento para mantener la temperatura del interior entre 60°C y 65°C. Como se muestra en la figura 5, en el interior se han introducido las virutas de aluminio correspondientes al experimento y el alcohol suficiente para cubrir las, que corresponde a 100 ml. El reactor se ha alimentado con una disolución de hidróxido de sodio al 35%, a caudal constante, 10 ml/min, mediante una bomba peristáltica PD-5001. El hidrógeno generado en la reacción aluminio-agua se ha hecho circular por un condensador refrigerado por agua para eliminar los vapores de alcohol. Para asegurar que el hidrógeno no arrastre alcohol aguas arriba, se le hace pasar por un filtro de agua. Para eliminar la humedad del hidrógeno se le filtra con una trampa de gel de sílice y posteriormente se mide el caudal con un contador de gases volumétricos. Tanto el caudal de disolución de hidróxido de sodio, como el peso de las virutas de aluminio o la cantidad de alcohol se han especificado en cada una de las pruebas realizadas.

La medición del caudal de hidrógeno se ha realizado con un contador de gases volumétrico RITTER TG20/6, y asimismo, se han realizado lecturas de tiempo para cada litro y se ha determinado el volumen total de hidrógeno generado.

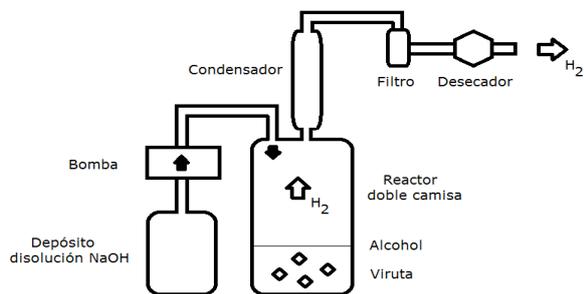


Figura 5. Esquema del equipo experimental de producción de hidrógeno.

Análisis de la pureza del hidrógeno

Para determinar la pureza del hidrógeno se han recogido varias muestras de un litro de hidrógeno, generado a partir del aluminio aserrado A3, tras un purgado realizado por generación del mismo gas, en una bolsa de Tedlar. A continuación se ha analizado el hidrógeno obtenido mediante un microcromatógrafo de gases "Agilent 3000A" equipado de 3 módulos independientes provistos cada uno de ellos de un detector de conductividad térmica (TDC) y columnas para analizar gases ligeros (tamiz molecular), hidrocarburos ligeros (plot U) y compuestos oxigenados (Stabilwax). El análisis se ha realizado inyectando directamente la muestra en el aparato y obteniendo los resultados a partir de una calibración del aparato a partir de hidrógeno de 99,999% de pureza. Se han realizado tres análisis para cada una de las muestras recogidas.

Análisis de la pureza del hidróxido de aluminio

Para hallar la pureza del hidróxido de aluminio se han recogido varias muestras de tetrahidroxialuminato de sodio y se han precipitado en forma de $Al(OH)_3$ con ácido clorhídrico. Posteriormente se ha procedido a su limpieza a fin de eliminar las posibles trazas de sales solubles que pudieran haberse formado con la reacción con el ácido. A continuación, se han desecado las muestras en un horno a $1000^\circ C$ obteniéndose Al_2O_3 , y, finalmente se ha analizado la pureza del óxido de aluminio obtenido mediante un espectrómetro de masas en un laboratorio externo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tipo de alcohol

En primer lugar se han realizado ensayos con diferentes tipos de alcoholes para evaluar cómo afectan en la obtención de hidrógeno, según la reacción (1). En la figura 6 se representa el volumen de hidrógeno obtenido en función del tiempo para diversos alcoholes utilizados. Para observar mejor el fenómeno se ha trabajado con un gramo de aluminio granulado puro A4, de forma que las impurezas y la no homogeneidad de las virutas no afecten al resultado final, 20 ml de disolución de hidróxido sódico 35% (suficiente para hacer reaccionar todo el aluminio del ensayo) y 20 ml de alcohol de entre los descritos en la tabla II. Estos experimentos, excepcionalmente, se han realizado en un matraz de 250 ml, dado el tamaño de la muestra, sin dosificación y conectados a un caudalímetro másico. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente ($18^\circ C$), para

poder controlar mejor el tiempo y realizar la gráfica, debido a que a menor temperatura la velocidad de reacción se ralentiza; en ensayos previos, según se muestra en la patente [15], se comprobó que el comportamiento de los alcoholes no depende de la temperatura. La cantidad de alcohol utilizada, siempre que no sea inferior a la cantidad de disolución de NaOH, no afecta a los resultados [15], ya que no reacciona con el aluminio.

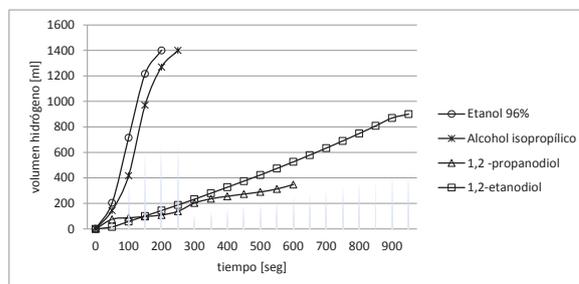


Figura 6. Comparativa del tiempo de reacción para diferentes alcoholes para 1 gramo de aluminio a $18^\circ C$.

De la figura 6 se deduce que el alcohol que más ralentiza la reacción aluminio-agua es el etano-1,2-diol debido a su elevada densidad [20], y que los alcoholes que menos la ralentizan son el etanol 96% y el alcohol isopropílico, siendo este último el que se escoge debido a su menor coste y a su mayor temperatura de ebullición [21]. Es importante que la temperatura de ebullición sea superior a $80^\circ C$, ya que la temperatura óptima de reacción aluminio-agua está situada entre los $60^\circ C$ y $80^\circ C$ [22] y por tanto será más fácil el control de dichos vapores en el condensador.

Concentración de hidróxido sódico

Con el objeto de conocer cuál sería la concentración de hidróxido sódico que genera mayor caudal de hidrógeno y rendimiento, se ha realizado el ensayo con 30 gramos de aluminio A3 con 75 ml de alcohol isopropílico en un baño a $60^\circ C$, en el reactor, según la figura 5. La dosificación de hidróxido sódico ha sido de 10 ml/min. En la tabla III se resumen los resultados obtenidos, siendo el rendimiento igual al caudal de hidrógeno experimental obtenido al final del ensayo en comparación con el estequiométrico esperado. En vista de los resultados, la opción más adecuada es la obtenida con una concentración del 35%, ya que tanto el rendimiento como el caudal de hidrógeno son máximos.

Tabla III. Rendimiento y caudal de hidrógeno obtenido para diferentes concentraciones de NaOH.

Concentración NaOH (%)	Rendimiento (%)	Caudal de hidrógeno (l/min)	Observaciones
25	60	2	$Al(OH)_3$ sobre superficie de aluminio
30	82	3	Buenos resultados
35	85	3	Mejores resultados
40	85	2	Creación de espuma
45	-	-	Obtención tubo dosificación NaOH

Superficie de aluminio

Como se ha indicado en el apartado 2, es posible calcular la superficie teórica activa para cada grano o partícula a partir de las ecuaciones 4 y 5, respectivamente. Experimentalmente [15], se ha hallado que para las condiciones del ensayo la reducción de espesor de aluminio en el caso de granulado a $60^\circ C$ es de aproximadamente de $e =$

0,0175 mm/min, superior al caso de viruta donde es $e = 0,0114$ mm/min.

Si las virutas se consumieran de la misma forma que el granulado, la superficie activa sería tal y como se muestra en la figura 7. En esta figura podemos observar cómo inicialmente las partículas granudas tienen mayor superficie activa que las de viruta. Durante la reacción, dicha superficie va descendiendo hasta un punto donde es mayor la superficie activa de la viruta que del grano. Teóricamente las virutas se consumirían antes que el granulado, ya que el espesor de éstas es menor al diámetro del granulado. Pero en la práctica no es así, lo que significa que el espesor en las virutas no disminuye de la misma forma que en el granulado. Según se desprende de las figuras 7 y 9, el consumo del material y por tanto la generación de hidrógeno no sólo depende de la superficie activa, sino también de que la geometría del material favorezca el contacto del aluminio con el agua. Esto implica que es más favorable trabajar con granulado que con viruta, para asegurar un caudal de hidrógeno constante.

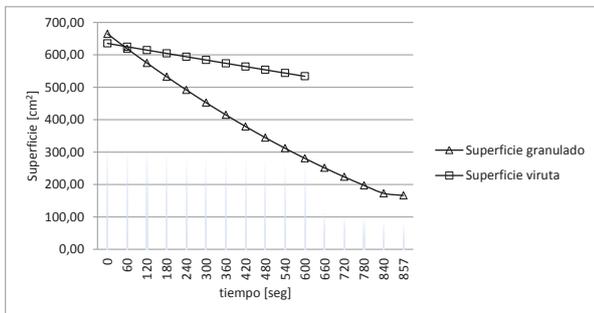


Figura 7. Evolución de la superficie activa teórica para granulado de 1 mm y viruta de $20 \times 5 \times 0,35$ mm³ en la reacción aluminio-agua.

Para el caso de granulado de 1 mm de diámetro y para las condiciones del ensayo, la superficie activa necesaria para asegurar un caudal de 2,5 litros/minuto de hidrógeno se deduce experimentalmente entorno a los 250 cm², por lo que parece que en ambos casos se cumple la superficie activa necesaria para que el hidrógeno sólo dependa del caudal de agua aportado.

Tipo de aluminio

Se han realizado los experimentos según lo descrito en el apartado 3.2. Inicialmente se han dosificado 100 ml de disolución de hidróxido de sodio al 35%, con un caudal de 10 ml/min y se ha cesado la dosificación a los 10 minutos para comprobar la rapidez del control entre la parada y la no generación de hidrógeno. Con este primer ensayo se ha pretendido comprobar cuando el sistema no es capaz de generar 2,5 litros/minuto de hidrógeno, debido a la reducción de la superficie activa. Tras la parada se han dosificado otros 100 ml de disolución a razón de 10 ml/min, comprobándose que el aluminio se ha consumido mucho antes de acabar la dosificación.

En la figura 8 se muestra el comportamiento del aluminio en formato granulado A3 y A4. Se observa que a partir de los 100 segundos desde el inicio de la reacción ya se alcanzan los 2,5 litros/minutos para ambos tipos de aluminios. Este retardo se debe a que inicialmente debe eliminarse la capa de óxido Al_2O_3 que contiene el aluminio en su superficie. A partir de 150 segundos se supera dicho caudal en ambas muestras, siendo bastante constante en el tiempo. Para el aluminio aserrado A3 el caudal de hidrógeno se reduce a 525 segundos, mucho antes de terminar

la dosificación. Esto es debido a que las partículas son menos homogéneas y pueden presentar mayor espesor y por tanto menor área externa. Por su parte las partículas de aluminio puro mantienen el caudal hasta los 625 segundos, después de que se haya suspendido la dosificación a los 600 segundos. Al reprendre la dosificación se observa que en ambos casos ya no se alcanzan los 2,5 litros/minutos debido a que la superficie activa es insuficiente y asimismo, que el aluminio se agota en ambos casos antes de acabar la dosificación a los 1400 segundos. Finalmente se observa, como su caudal descende progresivamente.

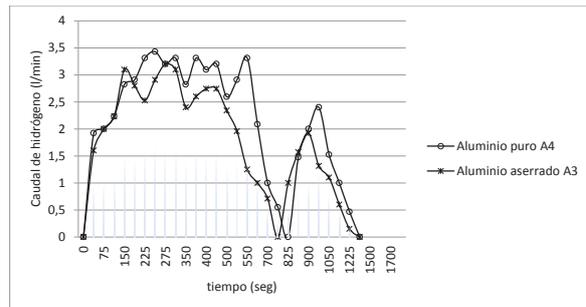


Figura 8. Comparativa del caudal de hidrógeno generado mediante granulado de aluminio aserrado A3 y de aluminio puro A4 en medio alcohólico, alcohol isopropílico, a partir de 30 gramos de aluminio y dosificación 10 ml/min de disolución de hidróxido sódico al 35% a una temperatura de baño del reactor de 60°C.

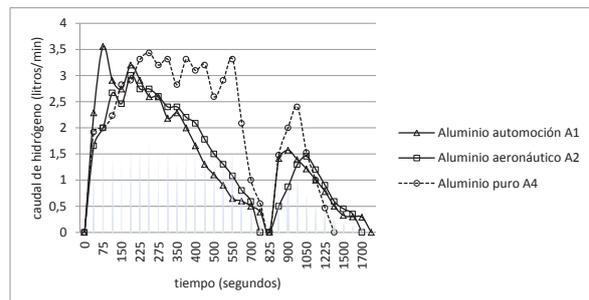


Figura 9. Comparativa del caudal de hidrógeno generado mediante virutas de aluminio de automoción A1, virutas de aluminio aeronáutico A2 en medio alcohólico, alcohol isopropílico, a partir de 30 gramos de aluminio y dosificación 10 ml/min de disolución de hidróxido sódico al 35% a una temperatura de baño del reactor de 60°C. Se comparan con el aluminio puro granulado A4 en las mismas condiciones, usado de referencia.

En la figura 9 se muestran los resultados obtenidos para el formato de viruta, en comparación con el formato granulado de aluminio puro que se fija como referencia. Dichas virutas son las del aluminio de automoción A1 y aluminio aeronáutico A2. Se evidencia como para ambos casos se llega a los 2,5 litros/minuto, o se supera este valor, antes que en el aluminio puro. Este hecho se produce por la aparición de impurezas debidas a los óxidos de los componentes de sus aleaciones [23], los cuales favorecen la reacción entre el aluminio y el agua al producir "pasillos" en las capas de óxido o hidróxido de aluminio que se forma en la superficie de aluminio y facilitan la introducción de agua por las capas superficiales pasivadas, y por tanto, su contacto con el aluminio. También se aprecia, que debido a que la forma prismática de la viruta, el contacto entre

la disolución de NaOH y el aluminio es menor, cesando de generar el caudal de hidrógeno de 2,5 litros/minutos mucho antes que con el granulado (a los 350 segundos de iniciarse la reacción). Al reemprenderse la reacción, ya no se alcanzan los 1,5 litros/min, agotándose mucho después que el aluminio puro de referencia, aproximadamente a los 1700 segundos, aunque debería hacerlo antes como se deduce de la *figura 5*. Posteriormente, se ha añadido disolución de hidróxido sódico, sin alcohol, a los restos de aluminio sobrante y se ha dejado durante varias horas para contabilizar todo el hidrógeno que se es capaz de extraer para cada tipo de aluminio.

En la *tabla IV* se muestra el hidrógeno obtenido en diferentes casos. En la primera columna, el volumen de hidrógeno resultante tras añadir 100 ml de disolución de hidróxido sódico (35%) en medio alcohólico y esperar a que la reacción se pare. En la segunda, se muestra el volumen de hidrógeno obtenido tras añadir otros 100ml de disolución de hidróxido sódico (35%) en medio alcohólico, es decir disolución en exceso, y esperar a que la reacción se pare. En la tercera, se halla el volumen de hidrógeno total obtenido, vaciando el reactor, y añadiendo otros 100 ml de disolución pero en medio no alcohólico. Los rendimientos del proceso y total son respecto al hidrógeno que se pudiera obtener por estequiometría con aluminio 100% puro. Se observa que la pureza del aluminio y su formato son fundamentales para el buen funcionamiento del sistema.

Tabla IV. Caudal de hidrógeno generado para 100 ml de disolución de NaOH 35% en medio alcohólico. Caudal de hidrógeno generado, al final del proceso o reacción en medio alcohólico, alcohol isopropílico. Caudal total añadiendo disolución de NaOH 35% en medio no alcohólico. Rendimientos del proceso alcohólico y total no alcohólico respecto al estequiométrico con aluminio 100% puro.

	Hidrógeno 100 ml de disolución (l)	Hidrógeno final de proceso (l)	Hidrógeno total (l)	η_{proceso} (%)	η_{total} (%)
Aluminio puro A4	30,5	38,9	38,9	99,7	99,7
Aluminio aserrado A3	25,6	32,3	33,5	82,8	85,8
Aluminio automoción A1	21,8	32,2	34,6	82,6	88,7
Aluminio aeronáutico A2	20,8	29,9	33,3	76,7	85,4

Para corroborar que la duración del proceso de generación de un caudal de hidrógeno, para un mismo formato en particular, depende directamente del área superficial activa, se ha desarrollado un experimento para viruta de aserrado A3 aumentando la masa de la viruta a 50 gramos y se ha comparado con la obtenida a 30 gramos para la misma dosificación de 10 mililitros/minuto de disolución de NaOH al 35%. Se muestran, en la *figura 10*, tres dosificaciones consecutivas de 100 mililitros cada una.

Se comprueba en la *figura 10* que, para los 30 gramos, el caudal es de valor medio 2,5 litros por minuto, mientras que para los 50 gramos es superior a 3 litros por minuto, aunque es del mismo orden debido a que el caudal depende más del caudal de dosificación de disolución de NaOH que de la cantidad de aluminio contenida. También se deduce que debido a que la superficie activa es mayor para 50 gramos de aluminio, se mantiene por más tiempo dentro del caudal deseado de 2,5 litros por minuto, cerca-

no al punto en el que cesa la dosificación de 100 mililitros. Al retomar la dosificación se alcanzan los 2 litros por minuto durante mayor espacio de tiempo y la duración de la generación de hidrógeno es mayor que con los 30 gramos. En un estudio de la cinética del sistema, suponiendo los tramos en que se tiene suficiente superficie activa de aluminio, se podría aplicar la *ecuación 3* para calcular el caudal teórico de hidrógeno obtenido en función del caudal de agua para 10 ml/min de disolución de NaOH al 35%, a temperatura de 60°C y presión atmosférica. El caudal teórico sería de 4,9 l/min, mientras que el caudal medio real obtenido es de 3 l/min. Esta diferencia se debe al pasivado [23] y al efecto del alcohol, como se muestra en la *figura 1*.

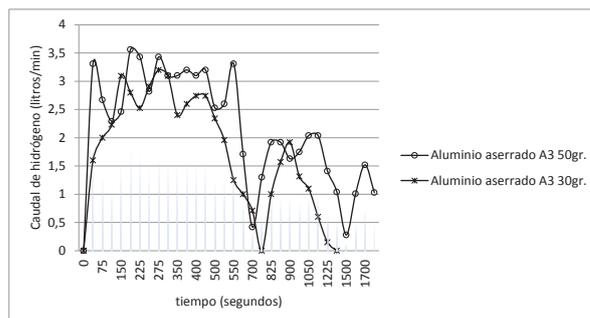


Figura 10. Comparativa del caudal de hidrógeno generado mediante granulado de aluminio de aserrado A3, en medio alcohólico de alcohol isopropílico, obtenido a partir de 30 gramos y 50 gramos de aluminio y dosificación 10 ml/min de disolución de hidróxido sódico al 35% a una temperatura de baño del reactor de 60°C.

Pureza del hidrógeno

Se ha analizado la pureza del hidrógeno obtenido en previsión que los residuos de aluminio pudieran contener elementos volátiles o reactivos que generasen algún gas indeseable. No se ha detectado CO, hidrocarburos C₁-C₆ o compuestos oxigenados C₁-C₃ en el microcromatógrafo de gases. Tampoco se ha detectado ningún álcali por análisis de PH. Para el caudal generado la pureza del hidrógeno es en todos los casos superior al 98%, siendo las impurezas de aire (<0,06%), alcohol (<0,007%) y agua (>1,28%). Esto se debe a la poca estanqueidad de las conexiones del sistema que permite el paso de aire al circuito y al uso de un filtro de agua que genera más humedad que la que el secador absorbe. El alcohol obtenido tras la condensación y filtrado, para caudales de hidrógeno inferiores a 3 l/min, es despreciable (<0,007%), pero es importante el perfecto diseño del condensador en función del caudal, ya que por ejemplo, a caudales mayores de 25 l/min y con el mismo condensador, sí se ha arrastrado alcohol teniéndose que rediseñar el condensador.

Pureza del hidróxido de aluminio

Se ha analizado finalmente, la pureza del hidróxido de aluminio obtenido a partir del tetrahidroxialuminato de sodio resultante de la reacción tras su filtrado. En primer lugar, es sencillo separar el alcohol de la disolución de aluminio, ya que puede realizarse por decantación dada la menor densidad del alcohol, o por su desaparición en el horno debido a su evaporación. En cuanto a la disolución de aluminio viene siempre acompañada de partículas sólidas de aluminio que no han reaccionado o de sus elementos de aleación, que deben separarse mediante filtros porosos. A continuación es necesario reducir su PH e iniciar la cristalización del hidróxido de aluminio. Tras la cristaliza-

ción se procede al lavado [24], introduciéndose finalmente en un horno a 1000°C para obtener el óxido de aluminio. A partir de los resultados de la *tabla V*, se observa que el contenido de aluminio en el óxido de aluminio es superior en los residuos de aluminio procedentes de la automoción que en los procedentes de los aeronáuticos. El contenido en zinc en la aleación perjudica su pureza por la aparición de óxidos de zinc [25]. El silicio también aporta impurezas al hidróxido, aunque en menor medida. Sería necesario generar el hidrógeno a partir de productos de aluminio bajos en zinc o eliminar dichas impurezas en el aluminio en el producto final.

Tabla V. Análisis de la pureza del óxido de aluminio obtenido

Tipo de Aluminio	Impurezas iniciales (%) Cu - Zn - Fe - Si	Impurezas finales (%) Cu - Zn - Fe - Si	Contenido Al (%)
A4 (puro)	< 0,05	<0,01	24,4
A1 (automoción)	1,5 - 0,7 - 0,5 - 5	<0,01-0,11-0,02-0,19	24,3
A2 (aeronáutico)	1 - 5 - 0,2 - 0,5	<0,01-0,75-0-0,04	23,2

CONCLUSIONES

La conclusión fundamental que se extrae de este estudio es la posibilidad de obtener hidrógeno a partir de residuos de aluminio de forma controlada utilizando la dosificación de disolución de NaOH en medio alcohólico. Dicha disolución debería contener entre un 30% y un 35% de hidróxido de sodio, ya que el rendimiento es superior al resto de concentraciones. Así mismo, el alcohol más adecuado, tanto por su rendimiento como por su precio, es el alcohol isopropílico. Para poder obtener un caudal de hidrógeno de forma continua es muy importante que la superficie activa de aluminio sea suficiente para trabajar en función del caudal de agua, la superficie teórica necesaria para asegurar un caudal medio de hidrógeno de 2,5 litros/minuto es de aproximadamente 250 cm². En los casos de que el aluminio sea reciclado, sería conveniente triturarlo en forma granular y evaluar sus impurezas. Se han ensayado diferentes residuos de aluminios procedentes de la industria tras el mecanizado, siendo los utilizados en automoción y en talleres, los de mejor rendimiento que los utilizados en aeronáutica, siendo en ambos casos, el hidrógeno obtenido superior a un 80% al teórico esperado. La pureza del hidrógeno obtenido es muy alta, siendo su mayor impureza la humedad y no existiendo ningún elemento que pueda afectar a la durabilidad de la pila de combustible, si bien es cierto que debería escogerse un filtro para eliminar los vapores de alcohol que pudieran escapar del condensador y realizar un excelente purgado y conexionado para evitar la entrada de aire del exterior. También se ha observado que puede conseguirse con este método un caudal de hidrógeno casi constante, independientemente de la cantidad de aluminio que exista en el reactor por dosificación controlada de disolución de NaOH, en medio alcohólico, controlando a su vez la refrigeración y el filtrado de las partículas de hidróxido de sodio. El subproducto de hidróxido de sodio obtenido presenta impurezas de zinc y en menor medida de silicio, por lo que se prefieren los residuos de aluminio procedentes de la automoción a los aeronáuticos. En todo caso, sería necesario eliminar dichas impurezas, en el tratamiento de subproductos finales para poderse comercializar.

REFERENCIAS

- H. Z. Wang, D.Y.C. Leung (2009). A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13: 845-853.
- J.M. Woodall, J.T. Ziebarth et al. (2008). Generating hydrogen on demand by splitting water with Al rich alloys. *Clean Technology*, 5: 313-315.
- Takehito Hiraki, Masato Takeuchi, Masaaki Hisa and Tomohiro Akiyama (2005). Hydrogen Production from Waste Aluminum at Different Temperatures, with LCA. *Materials Transactions*, 46 (5): 1052-1057.
- Su-Il Pyun, Sung-Mo Moon (2000). Corrosion mechanism of pure aluminium in aqueous alkaline solution. *J. Solid State Electrochem*, 4: 267-272.
- Xia Ni Huang, Shu Liu, Chao Wang, Da Chen, Yue Xiang Huang (2012). On-Demand Hydrogen Generator Based on the Reaction between Aluminum Slurry and Alkaline Solution. *Advanced Materials Research*, Vol 347-353: 3242-3245.
- Huarong Hu, Minghua Qiao, Yan Pei a, Kangnian Fan, Hexing Li, Baoning Zong, Xiaoxin Zhang (2003). Kinetics of hydrogen evolution in alkali leaching of rapidly quenched Ni-Al alloy. *Applied Catalysis A: General* 252: 173-183.
- S.S. Razavi-Tousi, J.A. Szpunar (2012). Effect of structural evolution of aluminum powder during ball milling on hydrogen generation in aluminum water reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38: 795-806.
- Alex Hakenjos, Harald Muentner, Ursula Wittstadt, Christopher Hebling (2004). A PEM fuel cell for combined measurement of current and temperature distribution, and flow field flooding. *Journal of Power Sources*, Vol 131, Issues 1-2: 213-216.
- John Petrovic, George Thomas (2008). Reaction of Aluminum with Water to Produce Hydrogen. A Study of Issues Related to the Use of Aluminum for On-Board Vehicular Hydrogen Storage. U.S. Department of Energy.
- KwangSup Eom, EunAe Cho, HyukSang Kwon (2011). Feasibility of on-board hydrogen production from hydrolysis of AlFe alloy for PEMFCs. *International Journal of Hydrogen Energy* volume 36, Issue 19, September 2011, Pages 12338-12342
- Wang ED, Shi PF, Du C Y, Wang X R(2008). A mini-type hydrogen generator from aluminium for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 181, Pages 144-148
- A.V Parmuzina, O.V. Kravchenko, B.M. Bulychev, E.I. Shkolnikov, A.G.Burlakova (2009). "Oxidation of activated aluminium with water as a method for hydrogen generation". *Russian Chemical Bulletin* 58, Pages 493-498.
- Hsing-Te-Teng, To-Ying Lee, Yu-Kuang Chen, Hong-Wen Wang, Guozhong Cao(2012) "Effect of Al(OH)3 on the hydrogen generation of aluminium-water system". *Journal of Power Sources* 219 Pages 16-21
- L.Schlapbach, A. Züttel. "Hydrogen-storage materials for mobile applications", *Nature*, 414 November 2001, Pages 353-357.
- Salueña X., Dagà J.M., Martínez J. et al. (2014) "Method for generating hydrogen by means of reaction with aluminium" *Patent W0201411839A1*

-
16. Natalia S. Shaytura, Mikhail N. Laritchev, Olga O. Laritcheva, Evgeniy I. Shkolnikov Study of texture of hydroxides formed by aluminum oxidation with liquid water at various activation techniques *Current Applied Physics Journal* ISSN :1567-1739 DOI10.1016/j.cap.2009.11.044
 17. H. Hu, M. Qiao, Y. Pei, K. Fan, H.Li, B. Zong, X. Zhang. "Kinetics of hydrogen evolution in alkali leaching of rapidly quenched Ni-Al alloy". *Applied Catalysis A. General* 252 (2003) Pages 173-183.
 18. Mahmoodi, K., Alineiad B. (2010) "Enhancement of hydrogen generation rate in reaction of aluminium with water." *Int.J.Hydrogen Energy* 35, Pages 5227-5232
 19. P. Innocenzi, L. Malfatti, S. Costacurta, T. Kidchob. (2008) "Evaporation of ethanol and ethanol-water mixtures studied by time-resolved infrared spectroscopy" *J. Phys. Chem. A. Pages* 6512-6516.
 20. Fabiane S. Serpa, Reginaldo S. Vidal et al. (2013) "Solubility of carbon dioxide in ethane-1,2-diol water mixtures" *J. Chem. Eng. Data* 58(12). Pages 3464-3469.
 21. Y. Kap Park, E. H. Tadd, M. Zubris, R. Tannenbaum "Size-controlled synthesis of alumina nanoparticles from aluminum alkoxides" *Materials Research Bulletin. Volume 40, Issue 9, September 2005. Pages* 1506-1512.
 22. S.S.Razavi-Tousi, J.A.Szpunar (2014) "Mechanism of corrosion of activated aluminum particles by hot water" *Electrochimica Acta* 127 Pages 95-105
 23. Macanás J.Soler L.et al (2011), "Hydrogen generation by aluminium corrosion in aqueous alkaline solutions of inorganic promoters. The Alhydrox process". *Energy* 36. Pages 2493-2501.
 24. Shih-Yang Huang, Chuan-Chi Wang, Chih-Lung Lin, Yu-Lin Tsai, Cheun-Guang Chao, Tzeng-Feng Liu (2010) "Mechanism of aluminum induced lateral crystallization of amorphous silicon" *Japanese Journal of Applied Physics. Volume 49*
 25. E. Khodadad, M.K.Lei (2014). "Mathematical modeling for hard trivalent chromium coatings thickness with thin zincates interlayer on pure aluminum" *International Journal of Electrochemical Science; Volume 9 Issue 3, pages* 1250- 1263.