Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Esta tesis doctoral contiene un índice que enlaza a cada uno de los capítulos de la misma.
Existen asimismo botones de retorno al índice al principio y final de cada uno de los capítulos.

Ir directamente al índice

Para una correcta visualización del texto es necesaria la versión de Adobe Acrobat Reader 7.0 o posteriores

Aquesta tesi doctoral conté un índex que enllaça a cadascun dels capítols. Existeixen així mateix botons de retorn a l'index al principi i final de cadascun deis capítols .

Anar directament a l'index

Per a una correcta visualització del text és necessària la versió d' Adobe Acrobat Reader 7.0 o posteriors.

UNIVERSIDAD DE ALICANTE

Departamento de Química Inorgánica

DESARROLLO DE NUEVOS MATERIALES CARBONOSOS A PARTIR DE BREAS DE CARBON Y DE PETROLEO: FIBRAS DE CARBON Y FIBRAS DE CARBON ACTIVAS.

Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencias,
Sección Químicas

Juan Antonio Alcañiz Monge

Directores del trabajo:

D. Diego Cazorla Amorós
Profesor Titular de Química Inorgánica.

D. Angel Linares Solano
Catedrático de Química Inorgánica

Alicante

Julio 1996

UNIVERSITAT D'ALACANT ARXIU ARCHIVO UNIVERSIDAD DE ALICANTE

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Diego Cazorla Amorós, Profesor Titular de Química Inorgánica y Angel Linares Solano, Catedrático de Química Inorgánica, de la Universidad de Alicante.

CERTIFICAN:

D. ***Juan Antonio Alcañiz Monge,*** Licenciado en Ciencias (Químicas) ha realizado en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Alicante, bajo nuestra dirección, el trabajo que lleva por título: **DESARROLLO DE NUEVOS MATERIALES CARBONOSOS A PARTIR DE BREAS DE CARBON Y PETROLEO: FIBRAS DE CARBON Y FIBRAS DE CARBON ACTIVAS**, que constituye su Memoria para aspirar al grado de Doctor en Ciencias (Químicas), reuniendo, a nuestro juicio, las condiciones necesarias para ser presentada y defendida ante el tribunal correspondiente.

Y para que conste a los efectos oportunos, en cumplimiento de la legislación vigente, firmamos el presente certificado en Alicante a 26 de Junio de 1996.

Fdo. Diego Cazorla Amorós
Profesor Titular de Química Inorgánica

Fdo. Angel Linares Solano
Catedrático de Química Inorgánica

De los muchos años que llevo aquí, he podido comprobar qûe es, quizás, el capítulo de los agradecimientos la parte más leida de todas las memorias que se realizan aquí, tal vez por que se piensa que en esta hoja queda reflejado el sentir del autor. Sea como fuere, lo cierto es que, dada la relevancia de la misma, y puesto que les estoy agradecido a muchos, me voy a extender un poco.

A mis directores de Tesis les agradezco el apoyo y el trabajo realizado en la realización de esta memoria, en especial, por la intensidad del mismo, durante estos últimos meses.

A Angel, cómo no, le estoy profundamente agradecido por haberme permitido entrar a formar parte de este Departamento. Ni que decir tiene, que sin sus opiniones e ideas esta memoria no tendría la entidad que tiene; y precisamente por esto último le estoy muy agradecido, por el estilo o línea de pensamiento que a la hora de la realización de esta memoria he adquirido. Este aspecto, que apenas nos damos cuenta, es del que estoy más satisfecho, más aún que de la propia memoria, pués ésta ya está finalizada, pero lo otro, el estilo o línea de trabajo, sin duda, es lo que me va a ayudar en actuaciones futuras.

A Diego, ante todo, lo mucho que ha trabajado en corregir mis muchos defectos. Del mismo modo que lo anteriormente comentado, fruto de también haber trabajado con Angel, de él también he adquirido un modo de abordar los problemas, similar al de Angel, pero con los matices que imprime la personalidad de cada persona, lo cual repercute en mi beneficio. Quizás lo que más me reconfortó fue el entusiasmo que él ponía ante los resultados que yo iba obteniendo, fruto de la importancia de los mismos, de la que yo aún no vislumbraba.

Al profesor Asao Oya le agradezco el introducirnos en el campo de la preparación de las fibras de carbón. Se puede decir que el puso la primera piedra para la construcción de esta memoria.

Y ya que hablamos de piedras, también quiero agradecer a un viejo amigo, Alfonso, por su dedicación en mi educación durante mi época de bachiller. De él aprendí a leer en las piedras e interpretar paisajes y, del mismo modo que como me ha sucedido con Angel, el me inculcó un modo de trabajo el cual me ha ayudado a llegar a donde estoy.

A todos mis compañeros del Departamento, les estoy muy agradecido por el ambiente tan ameno y "divertido", así como la sana amistad que tenemos, que hacen de este lugar de trabajo casí como un segundo hogar. Ni que decir tiene, claro es, que con unos me he llevado mejor, pero creo que queda feo hacer distinciones, cuando éstas apenas existen. Además, los que me conocen bien, sabrán lo muy agradecido que les estoy sin necesidad de decírselo. También, como no, incluyo como compañeros del Departamento a todos los profesores (y amigos), a nuestras simpáticas secretarias y a nuestro aguerrido Isidro, a todos los cuales les agradezco el interés puesto en mi.

A todos mis familiares y amigos, gracias por las preguntas (...¿y eso para qué sirve?..¿..qué es?) que con tanta asiduidad me hacíais, pues en muchas ocasiones le hacen a uno reflexionar.

A mi media naranja, Verónica, ...¡qué decir de ella que ya no sepa!. Ante todo, gracias por su cariño, comprensión y apoyo constante durante la realización de esta memoria. Sin su ayuda esta memoria no se si habría visto la luz.

Finalmente, agradecer a las entidades OCICARBON, DGICYT e IBERDROLA S. A., el interés y la ayuda puestos en este tema. A OCICARBON y DGICYT, gracias por creer en este campo de investigación, financiando los proyectos "Preparación de fibras de carbón a partir de carbones minerales españoles" (C23-353) y "Preparación de fibras de carbón activas: Estudio de sus aplicaciones medioambientales" (proyecto PB93-09345), respectivamente. A IBERDROLA S. A., gracias por creer en mi, concediéndome una Beca para la realización de Tesis Doctoral.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

A todos los que me estiman y quiero

muy especialmente a

MI PADRE

INDICE

PROLOGO 1

ESTRUCTURA Y CONTENIDO DE LA TESIS 5

I. INTRODUCCION GENERAL.

1. Introducción. 11
2. Materiales y métodos.
2.1.Materiales. 15
2.2.Tratamientos y métodos de caracterización. 17
2.3.Técnicas experimentales. 23
3. Referencias. 33

II. PREPARACION DE FIBRAS DE CARBON DE USO GENERAL A PARTIR DE UNA BREA DE PETROLEO.

1. Introducción. 37
2. Experimental. 38
3. Resultados y discusión.
3.1.Caracterización de la brea. 40
3.2.Hilado de la brea. 51
3.3.Estabilización. 53
4. Conclusiones. 62
5. Referencias. 62

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

III. CARACTERIZACION DE LAS BREAS DE ORIGEN CARBOQUIMICO.

1.Introducción. 65

2. Experimental. 67

3. Resultados y discusión.

3.1.Caracterización de las breas. 68

3.2.Caracterización de las fracciones insolubles. 78

4. Conclusiones. 90

5. Referencias. 91

IV. PREPARACION DE FIBRAS DE CARBON DE USO GENERAL A PARTIR DE BREAS DE ORIGEN CARBOQUIMICO.

1. Introducción. 95

2. Experimental.

2.1.Materiales. 96

2.2.Tratamientos para transformar las breas en fibras de carbón. 97

2.3.Técnicas de caracterización. 98

3. Resultados y discusión.

3.1.Calentamiento en N_2, aire y N_2+aire. 100

3.2.Efecto de la adición de $AlCl_3$ (calentamiento en N_2 o aire). 108

3.3.Efecto de la mezcla con una brea de petróleo: tratamiento en aire. 111

3.4.Preparación de fibras de carbón: Propiedades mecánicas de las fibras de carbón obtenidas.. 116

4. Conclusiones. 120

5. Referencias. 121

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

V. ESTUDIO DEL PROCESO DE ESTABILIZACION.

1. Introducción. 125

2. Experimental. 127

3. Resultados y discusión.

3.1.Estabilización en aire. 128

3.2.Estabilización con H_2O_2. 133

3.4.Estabilización con HNO_3. 138

4. Conclusiones. 143

5. Referencias. 144

VI. PREPARACION DE FIBRAS DE CARBON ACTIVAS A PARTIR DE FIBRAS DE CARBON DE BREA DE PETROLEO: ESTUDIO DE LA TEXTURA POROSA Y DE LAS PROPIEDADES MECANICAS

1. Introducción. 147

2. Experimental. 148

3. Resultados.

3.1.Activación de las fibras. 149

3.2.Caracterización de la textura porosa de las FCA. 150

3.3.Caracterización de las propiedades mecánicas de las FCA. 155

4. Discusión.

4.1.Efecto del agente activante en el desarrollo de la textura porosa. 155

4.2.Efecto del agente activante en la tensión de ruptura. 158

4.3.Mecanismo de activación con CO_2 y v.H_2O. 159

5. Conclusiones. 163

6. Referencias. 164

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

VII. PREPARACION DE FIBRAS DE CARBON ACTIVAS A PARTIR DE FIBRAS DE CARBON DE BREAS DE ORIGEN CARBOQUIMICO.

1. Introducción. 167

2. Experimental. 168

3. Resultados y discusión.

3.1.Preparación de las fibras de carbón activas. 169

3.2.Caracterización de las fibras de carbón activas obtenidas. 170

4. Conclusiones. 178

5. Referencias. 179

VIII. CARACTERIZACION DE FIBRAS DE CARBON ACTIVAS MEDIANTE ADSORCION DE CO_2 A PRESIONES ELEVADAS

1. Introducción. 181

2. Experimental. 183

3. Resultados y discusión.

3.1.Isotermas de adsorción de CO_2 a presiones elevadas a 298 K. 184

3.2.Volumen de microporos obtenidos a partir de las adsorciones a presiones bajas y altas. 187

3.3.Curvas características de la adsorción de N_2 y CO_2. 190

4. Conclusiones. 195

5. Referencias. 195

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

IX. ALMACENAMIENTO DE METANO EN FIBRAS DE CARBON ACTIVAS

1. Introducción. 197

2. Experimental. 198

3. Resultados y discusión.

3.1.Textura porosa de las fibras de carbón activas. 199

3.2.Adsorción de metano: su correlación con la textura porosa de las fibras de carbón activas. 201

3.3.Almacenamiento de metano en fibras de carbón activas. 207

4. Conclusiones. 213

5. Referencias. 213

APENDICE: GENERALIDADES DE LAS FIBRAS DE CARBON

1. Antecedentes y estado actual del tema. 215

2. Fibras de carbón.

2.1. Definición. 220

2.2. Clasificación. 220

2.3. Peculiaridades de materiales en forma de fibras. 222

2.4. Preparación. 225

2.5. Estructura de las fibras de carbón. 244

2.6. Propiedades. 250

2.7. Aplicaciones. 254

3. Fibras de carbón activas.

3.1. Características de las fibras de carbón activas. 258

3.2. Producción de fibras de carbón activas: desarrollo histórico. 259

3.3.Aplicaciones. 260

4. Referencias. 261

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

PROLOGO

PROLOGO

Una **fibra** es un filamento fino de materia con un diámetro del orden de 10 μm y una relación longitud diámetro 10:1. Las fibras tienen singularidades extraordinarias ya que frecuentemente son más fuertes y duras que la misma materia en estado amorfo. En la naturaleza, tanto los animales como las plantas, están basados en estructuras fibrosas. El hombre ya desde tiempos prehistóricos se ha beneficiado de estos materiales. A pesar de su importancia, hasta comienzos de este siglo no se han preparado materiales fibrosos como sólidos estructurales. Las fibras se pueden clasificar en tres tipos: naturales, regeneradas y sintéticas.

Las **fibras naturales** pueden ser divididas en tres subgrupos: vegetales, animales y minerales. Las fibras vegetales, entre los que se encuentran el algodón, lino y cáñamo, están basadas generalmente en la celulosa y son fibras discontinuas. Las fibras de animales están basadas en cadenas de proteínas, las cuales pueden ser discontinuas o continuas. En cuanto a las fibras minerales existentes destaca el asbesto.

Las **fibras regeneradas** se benefician de la naturaleza fibrilar de la estructura molecular de las plantas, las cuales son procesadas para formar filamentos continuos. Schweizer en 1857 desarrolló un proceso que permitía obtener fibras regeneradas a partir de fibras de celulosa. De esta forma se obtuvo la primera clase de fibra sintética evitando la dificultad de tener que construir una estructura molecular básica. En 1884, Count Chardonnet desarrolló dicho proceso con el hilado de derivados de la celulosa, consiguiéndose así las primeras fibras sintéticas a partir de la celulosa. Posteriormente, en 1885, se comercializaron las primeras fibras de rayón.

Las primeras fibras realmente **sintéticas** se prepararon a partir de compuestos orgánicos (**fibras orgánicas**). En 1927, Staudinger usó polioximetileno como modelo de la celulosa para formar fibras a partir de polímeros orgánicos. Carothers fue el

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

primero en sintetizar el Nylon 66 (Nylon) en 1935. Schlark, en 1938, sintetizó en Nylon 6 (Perlon). Tras el desarrollo del proceso de polimerización por adición del diisocianato, Bayer y col. en 1937, se prepararon las primeras fibras de poliuretano (PUR), siendo una de las más conocidas la Lycra. En 1931 Hermann y Haeenl fabricaron la primera fibra basada en alcohol de polivinilo (PVA), pero no fue hasta 1950 cuando se comercializaron las primeras fibras basadas en PVA (Vinylon). Al inicio de la década de los 40, Whinfield y Dickson desarrollaron la fibras basadas en poliésteres (PEE) (Tergal). La introducción de fibras sintéticas basadas en otros polímeros comunes, como el poliacrilonitrilo no fue posible hasta la aparición de disolventes nuevos como la dimetilformamida (Farben 1942) que les permitiese ser hiladas (Orlon, Leacril). En 1941 se desarrollaron las primeras fibras basadas en politetraflouroetileno (PTFE) (Teflon). Natta, en 1954, descubrió la polimerización estereoespecífica del propileno (PP), dando lugar a la introducción de las poliolefinas en la industria de las fibras sintéticas. En 1972 Du Pont empezó a comercializar fibras basadas en poliaramidas, de las que destaca la denominada Kevlar (PPT) por sus propiedades mecánicas elevadas y la denominada Nomex.

Paralelamente al desarrollo de la preparación de fibras orgánicas, va ligada la preparación de **fibras inorgánicas**, la cuales se clasifican en cuatro grupos: Fibras de vidrio, fibras refractarias, metálicas y de carbón.

Desde 1713 se conocía la preparación de **fibras de vidrio** (Reamur). En 1886 Brunfaut preparaba a escala semi-industrial fibras de vidrio. Ya en la primera guerra mundial se utilizaron a gran escala las fibras de vidrio como aislante sustituyendo al asbesto. En 1931 dos compañías americanas (Owen Illinois Glass co. y Corning Glass Works) desarrollaron un método para el hilado del fundido de vidrio. Esencialmente, es la composición química de las fibras de vidrio la que determina las propiedades de tales fibras. De entre éstas destacan las denominadas E-glass (las de mayor uso cotidiano), R-glass y S-glass (estas dos últimas poseen elevadas propiedades mecánicas).

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

También cabe destacar otro tipo de fibra de vidrio, las fibras ópticas, las cuales son unas de las más prometedoras dada su importancia creciente en las telecomunicaciones.

Hasta 1960 las fibras que se venían utilizando como materiales refractarios eran bien el asbesto o fibras de vidrio del tipo E. El uso de éstas estaba limitado por su temperatura de fusión, siendo aplicables hasta 1523 K. Con el inicio del programa aeroespacial en USA, surgió la necesidad del desarrollo de nuevos tipos de **fibras refractarias** (o **cerámicas**) que soportasen elevadas temperaturas. Así, inicialmente se utilizaron las fibras de boro. Sin embargo, éstas tenían el inconveniente de que se oxidaban a temperaturas relativamente moderadas. Así, a finales de la década de 1960 y principios de los 70, se desarrollaron varios tipos de fibras de carburo de silicio, las cuales eran más resistentes a la oxidación. A raíz de estos descubrimientos, se han venido preparando distintos tipos de fibras refractarias entre las que destacan el nitruro de silicio, el nitruro de boro y mezcla de alúmina y silice.

Otro tipo de fibras son las basadas en metales (**fibras metálicas**). Destacan las fibras de acero, las fibras de titanio y las fibras de wolframio (filamento de las bombillas).

El cuarto tipo de fibras inorgánicas son las **fibras de carbón**, las cuales son el motivo del presente trabajo de Tesis, por lo que serán objeto de una discusión más extensa en la introducción de esta Memoria.

A tenor de lo visto, queda clara la importancia que están cobrando en el desarrollo tecnológico y científico los materiales fibrosos. Así, casi todos los instrumentos, equipos, máquinas o naves de alta tecnología contienen en alguno de sus componentes algún tipo de material fibroso, extendiéndose su uso cada vez más a equipos de uso cotidiano. De entre todos los tipos de fibras existentes, destacan las fibras de carbón por ser las que presentan prestaciones mejores, tanto como materiales

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Volver al índice/Tornar a l'índex

estructurales (presentan propiedades mecánicas elevadas y una densidad baja), como materiales resistentes a los agentes químicos.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

El presente trabajo de Tesis Doctoral se va a centrar en el estudio de los distintos procesos involucrados en la preparación de las fibras de carbón, a partir de breas de petróleo y carbón, y su uso en la preparación de fibras de carbón activas. La Memoria cubre las etapas siguientes: adecuación de la materia prima, estudio de las etapas de tranformación de la materia prima en fibras de carbón y aplicación de las fibras de carbón obtenidas como fibras de carbón activas, analizando las propiedades texturales y mecánicas y aplicaciones de éstas últimas.

Bibliografía.

1. Ulmman´s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª ed., (Eds. B. Elvers,S. Hawkins y W. Russey). VCS, Weinheim, Alemania (1994).
2. W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter y K. H. Büchel; *Industrial Inorganic Chemistry*. VCH Publishers (1989).
3. S. M. Lee; *International Encyclopedia of Composites*, (Ed S .M. LEE), Vols. 1-6, VCH Publishers (1990).
4. A. R. Bunsell; *Fibre Reinforcements for Composites Materials.* Composites Material series, vol. 2,(Ed. R. B. Pipes). Elsevier Science Publishers B. V. (1988).
5. Apéndice de esta Tesis.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ESTRUCTURA Y CONTENIDO DE LA TESIS

ESTRUCTURA Y CONTENIDO DE LA TESIS.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

La presente memoria de Tesis Doctoral está estructurada en 9 capítulos. De ellos, los capítulos dedicados a la presentación y discusión de resultados (capítulos II al IX) tienen el formato de una publicación científica, de manera que poseen entidad propia y puede leerse de forma independiente. Por este motivo, puede ocurrir que en alguno de los capítulos presentados existan comentarios y/o figuras presentes en otros capítulos, sin los cuales podrían carecer de significado o resultar su lectura difícil. Se incluye, además, un capítulo de introducción (I) y un apéndice en el que se tratan conceptos generales relacionados con las fibras de carbón, donde se describen los distintos tipos de fibras existentes, métodos de preparación, estructura, propiedades y aplicaciones.

Capítulo I: Introducción general.

En este capítulo, además de una introducción breve en la que se destaca el interés y objetivos de este trabajo, se detallan los distintos materiales empleados, así como los obtenidos a partir de éstos mediante tratamientos adecuados. Se explica muy detalladamente los distintos metódos preparativos y las técnicas empleadas en la caracterización de los materiales y en el seguimiento del proceso de transformación.

Capítulo II: Preparación de Fibras de Carbón de Uso General a partir de una brea de petróleo.

En este capítulo se realiza el estudio de la preparación de fibras de carbón partiendo de una brea de petróleo comercial "apta" para la preparación de fibras de carbón. Con este estudio se pretende introducir y analizar las distintas etapas involucradas en la preparación de fibras de carbón. Asimismo, también se presenta una caracterización detallada de esta brea comercial, con el fin de que sirva como referencia a la hora de acondicionar otras breas (de origen carboquímico) para la elaboración de

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

fibras de carbón.

El contenido de este capítulo ha sido objeto de una publicación en la revísta Anales de Química (Anales de Química, **90**, 201 (1994)).

Tras este capítulo, se aborda el estudio realizado en cuatro breas españolas de origen carboquímico y de su transformación en breas hilables con las que se han preparado fibras de carbón (capítulos III-V)

Capítulo III: Caracterización de las breas de origen carboquímico.

En este capítulo se caracterizan cuatro breas españolas de alquitrán de carbón, disponibles en el comercio, que han sido utilizadas para la preparación de fibras de carbón. En él se discute la relación existente entre el comportamiento térmico de las breas y la composición química que presentan. La procedencia de las breas de dos industrias, motivado por el proceso de preparación de las mismas, condiciona su naturaleza química e influye en los resultados.

Capítulo IV: Preparación de fibras de carbón de uso general a partir de breas de origen carboquímico.

Partiendo de las breas analizadas en el anterior capítulo, se realiza un estudio de la transformación de estas breas en breas hilables. El capítulo abarca la caracterización de las breas tratadas y el análisis del proceso de hilado, en función de los diferentes métodos ensayados. Las propiedades mecánicas de las fibras que han podido ser hiladas se comparan con las que presenta una fibra comercial.

Los resultados de este capítulo han sido publicados en el 9th Mining and Metallurgy International Congress (9th Mining and Metallurgy International Congress,

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Area III, 573-590 (1994)) y en Coal Science & Technology (Coal Science and Technology, 1, 1161 (1995).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo V: Estudio del proceso de estabilización.

El procedimiento usual empleado en la industria para estabilizar las fibras de brea consiste en el uso de aire como agente oxidante. En el presente capítulo se analiza, además del aire, el uso de otros agentes oxidantes en la etapa de estabilización, con el fin de reducir los tiempos empleados en esta etapa. Esta reducción resulta de crucial importancia en la tecnología de preparación de fibras de carbón, y en el uso de precursores de fibras breas con temperatura de reblandecimiento menores.

Capítulo VI: Fibras de carbón activas a partir de fibras de carbón de brea de petróleo: Estudio de la textura porosa y de las propiedades mecánicas.

Una aplicación interesante de las fibras de carbón de uso general preparadas en este trabajo, es la obtención de fibras de carbón activas. El capítulo abarca la preparación de fibras de carbón activas a partir de las fibras obtenidas con la brea de petróleo (capítulo II). Se analiza el efecto de las condiciones de activación en el desarrollo de la textura porosa y en las propiedades mecánicas en las fibras de carbón activas.

Este capítulo ha sido objeto de una publicación en la revista Carbon (Carbon, **31,** 1277 (1993)).

Capítulo VII. Preparación de fibras de carbón activas a partir de fibras de carbón de brea de origen carboquímico.

Del mismo modo que se han preparado fibras de carbón activas a partir de las

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

FC de una brea comercial de petróleo, en este capítulo se estudia la preparación de fibras de carbón activas partiendo de las FC de breas españolas de origen carboquímico, cuya preparación se ha discutido en capítulos precedentes. En este capítulo se analiza el desarrollo de la capacidad adsorbente en función del tipo de FC y del porcentaje de quemado.

Capítulo VIII. Caracterización de fibras de carbón activas mediante adsorción de CO_2 a presiones elevadas.

El objetivo principal de este capítulo es analizar la validez de la adsorción de CO_2 para la caracterización de materiales carbonosos con una microporosidad estrecha, como es el caso de las fibras de carbón activas. Para realizar este estudio se han utilizado las dos series de fibras de carbón activas del capítulo VI. La adsorción de CO_2 a 298 K, se realiza a presiones subatmoféricas y a presiones elevadas (4 MPa). Los resultados obtenidos son analizados comparándolos con los resultantes de la adsorción de N_2 a 77 K y CO_2 a 273 K.

El presente capítulo ha sido objeto de una publicación que aparecerá en Agosto en la revista Langmuir (Langmuir 1996).

Capítulo IX. Almacenamiento de metano en fibras de cabón activas.

Una de las posibles aplicaciones de las fibras de carbón activas, dada su textura porosa, es en el almacenamiento de gases. En este sentido, el presente capítulo se centra en estudio de la adsorción de metano en las dos series de FCA discutidas en el capítulo VI. Se analiza la propiedad de las FCA más apropiada para conseguir el almacenamiento máximo posible (distribución de porosidad, capacidad de adsorción y densidad de empaquetamiento).

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Volver al índice/Tornar a l'índex

Los resultados obtenidos y la discusión desarrollada en este capítulo ha sido objeto de una publicación, pendiente de aceptación, en la revista Carbon (Carbon 1996).

Apéndice. Generalidades de las Fibras de Carbón.

En este capítulo se presenta una descripción detallada de las fibras de carbón. En él se trata de forma breve la evolución y desarrollo histórico de las fibras de carbón. A continuación, se describen las distintas formas y precursores que se pueden utilizar para la preparación de éstos materiales, así como la estructura resultante en las fibras de carbón. Finalmente, se discuten las propiedades más relevantes que determinan sus aplicaciones y se comentan algunos de los usos más habituales de los distintos tipos de fibras de carbón. Puesto que se trata de un material que no es esencial para el entendimiento de los diferentes capítulos de esta memoria de Tesis y que, dada su extensión, podría difuminar e incluso distraer el contenido de este trabajo, se ha preferido incluirlo en forma de apéndice. De este modo, siempre se podrá acudir a él para consultar algún concepto concreto o para adquirir una visión general sobre estos materiales, en aquellos caso en los que el lector lo requiera.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

I. INTRODUCCION GENERAL

I. INTRODUCCION GENERAL.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1. INTRODUCCION.

El presente trabajo de Tesis se enmarca dentro del programa de desarrollo tecnológico del carbón de Ocicarbón y ha sido financiado conjuntamente por OCICARBON (proyecto C23-353), la DGICYT (proyecto PB93-09345) e IBERDROLA (beca para la realización de Tesis Doctoral). Cabe señalar que esta Tesis se ha llevado a cabo debido al interés actual de estos nuevos materiales de carbono y por la falta absoluta de investigación que existía en España sobre la preparación de fibras de carbón a partir de breas. En este sentido este trabajo se puede considerar pionero en este campo en el que se pretende preparar materiales derivados del carbón, con un valor añadido importante.

Las fibras de carbón tienen un mercado y un precio condicionado por sus prestaciones y sus características mecánicas [1]. Las fibras de carbón de prestaciones altas son de dos tipos [2]: de módulo alto (preparadas a partir de breas de mesofase) y de resistencia alta (preparadas a partir de PAN). Las fibras de prestaciones menores, objeto del presente trabajo, se las denomina normalmente fibras de carbón de uso general y se preparan a partir de breas isotrópicas [3].

Las fibras de carbón de uso general son las más baratas ya que su preparación es mucho más sencilla, al no requerir breas de mesofase y al ser el propio proceso de hilado mucho más fácil. Además, son precisamente estas fibras las que han abierto, en los últimos años, un mercado mayor debido a aplicaciones nuevas muy concretas e interesantes [4] en nuevos materiales de construcción, en la preparación de carbones activos, y materiales nuevos resistentes a la abrasión, materiales conductores. Estas aplicaciones no son viables con las fibras de carbón de prestaciones altas por motivos económicos (es decir, debido al elevado precio de este tipo de fibras).

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

De acuerdo con todos los comentarios previos, el presente trabajo de Tesis se centra en cuatro objetivos fundamentales: a) adquirir conocimientos y puesta a punto de equipos para desarrollar en este Departamento este tipo de línea de investigación; b) conseguir preparar fibras de carbón de uso general a partir de una brea de petróleo y de breas españolas de origen carboquímico; c) preparar fibras de carbón activas; y d) estudiar las posibles aplicaciones de las fibras activas. Con la consecución de estos objetivos, se ha conseguido investigar y conocer con detalle todas las etapas del proceso de preparación de las fibras de carbón y de las fibras de carbón activas, así como poner de relieve algunas de sus más prometedoras aplicaciones, como es el almacenamiento de gases.

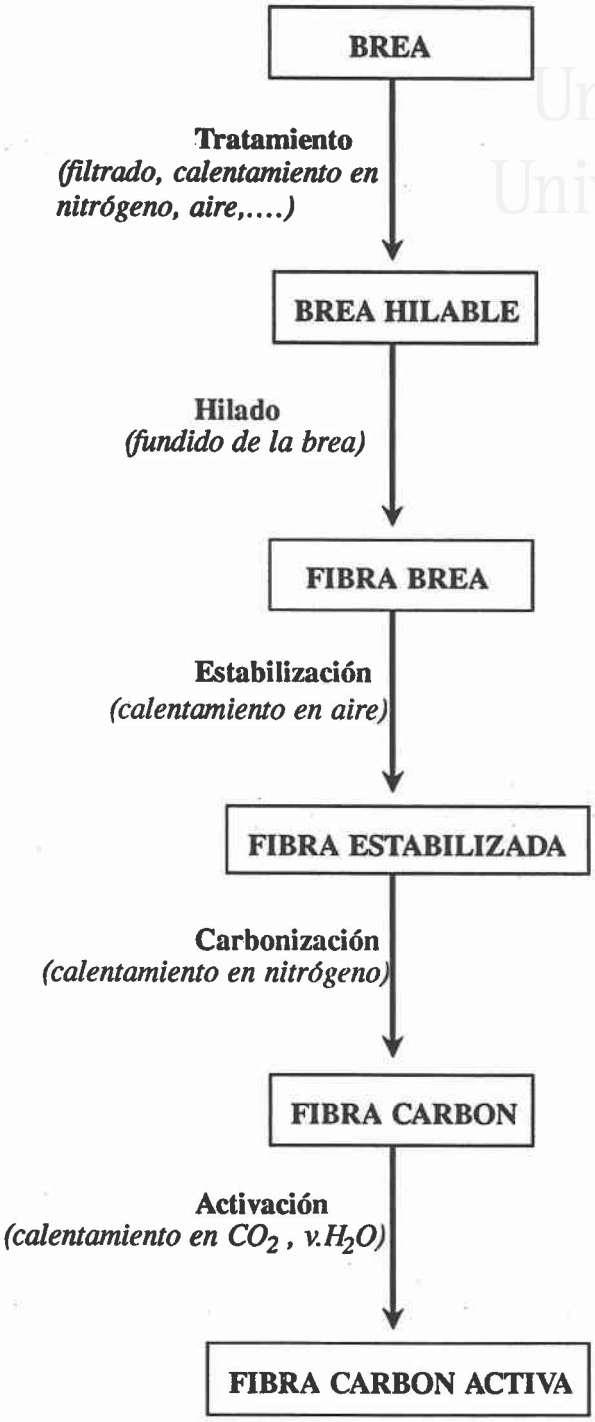
En esta investigación se han utilizado principalmente una brea de petróleo japonesa y cuatro breas españolas de origen carboquímico. Con ellas se aplicará todo el proceso involucrado en la preparación de fibras de carbón, que va desde la obtención de la brea hasta la carbonización de las fibras estabilizadas.

La investigación se ha centrado en experimentos, a nivel de laboratorio, en los que se han analizado y diseñado las etapas y procedimientos necesarios para preparar fibras de carbón a partir de diversos materiales. Con el fin de conocer, con la profundización mayor posible, las propiedades químicas de estos materiales, se han caracterizado mediante diferentes técnicas tales como: análisis elemental, extracción con disolventes, análisis térmico, espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica, medida de las propiedades mecánicas, adsorción de gases, porosimetría de mercurio.... Con todo ello ha sido posible entender los procedimientos a seguir para transformar estas breas en fibras de carbón

En lo que respecta a la preparación de las fibras de carbón, las etapas involucradas y estudiadas en esta Memoria se pueden resumir con el siguiente esquema:

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

De todas ellas, las etapas de crucial importancia son: i) el tratamiento de la brea para obtener un material hilable que tenga una temperatura de fusión lo suficientemente alta y con una viscosidad adecuada como para ser hilable fácilmente; y ii) la estabilización que es la etapa cuya duración, íntimamente relacionada con la temperatura de reblandecimiento de la brea, determinará la viabilidad económica del proceso. Por este motivo, la parte del trabajo de Tesis relacionada con la preparación de fibras de carbón se ha centrado fundamentalmente en estos aspectos.

Las fibras preparadas se han activado (CO_2 y v.H_2O) con el fin de preparar fibras de carbón activas y analizar el efecto del agente activante en el desarrollo de la porosidad. Teniendo en cuenta que los materiales obtenidos tienen una textura porosa especial (esencialmente microporosa) se han aprovechado para estudiar aspectos fundamentales de la adsorción de gases de utilidad en la caracterización de su textura porosa. Adicionalmente, como consecuencia de su carácter esencialmente microporoso, se ha estudiado el uso de estos materiales para el almacenamiento de gases, como el metano.

En definitiva, esta memoria recorre las diferentes etapas de la preparación de fibras de carbón de uso general a partir de breas de petróleo y de origen carboquímico y su aplicación a la obtención de fibras de carbón activas. Los resultados obtenidos pueden ser de interés, a nuestro entender, por la novedad de algunos de los tratamientos ensayados, por los avances conseguidos en la caracterización de estos materiales y por la aplicación potencial, puesta de relieve en el almacenamiento de metano, al conseguirse valores superiores a los publicados con otros materiales.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

2. MATERIALES Y METODOS.

2.1. Materiales.

De entre los posibles precursores para la fabricación de fibras de carbón caben destacar el carbón mineral y el petróleo ya que, de la utilización de ambos, existen cantidades considerables de alquitranes como subproductos disponibles. Así, en el caso particular del carbón mineral se estima que, por tonelada de carbón que se emplea en un proceso de coquización, se producen aproximadamente 30-60 kilos de alquitrán [5]. La producción mundial de alquitrán durante 1990, recogido como subproducto, está en torno a los 14 millones de toneladas [6].

Los alquitranes se destilan hasta aproximadamente unos 653 K obteniéndose distintos compuestos químicos de interés. El residuo resultante de este tratamiento se denomina *brea*, el cual es un material de una enorme complejidad química [7]. Las breas son sometidas a diversos procesos fisicoquímicos según su aplicación industrial.

Dada la gran cantidad de alquitranes que se generan y el bajo precio de estos materiales, resulta de gran interés potenciar su uso en la preparación de fibras de carbón. Para llevar a cabo esta aplicación, las breas deben ser tratadas de forma adecuada antes de proceder a la etapa de hilado [4]

Para simplificar el estudio y adquirir destreza en la preparación de FC se ha iniciado este trabajo con una brea comercial idonea para realizar el hilado y la posterior estabilización. La brea utilizada es una brea isotrópica procedente de petróleo, que ha sido suministrada por Showa Shell Oil Co Ltd., tomada como referencia por sus características hilables y la fácil estabilización de las fibras de brea.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

El estudio de los distintos tratamientos para transformar las breas comerciales en breas aptas para la preparación de FC se ha realizado utilizando cuatro breas de origen carboquímico suministradas por dos compañías Españolas. Denominaremos A y B a las procedentes de Bilbaina de Alquitranes S.A., y C y D a las de Industrial Química del Nalón. Las breas A y B han sido obtenidas mediante destilación hasta 653 K, mientras las C y D han sido obtenidas mediante destilación a vacío hasta esta misma temperatura. Asimismo se ha utilizado una brea de petróleo sin tratar para su mezclado con las de carbón (Showa Run-18).

Las breas utilizadas han sido caracterizadas mediante las técnicas de análisis elemental, extracción con disolventes, análisis térmico (TG-ATD y DSC) y de espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa con transformada de Fourier (FTIR-DR). El análisis elemental de las breas se ha realizado en un equipo Carlo Erba EA 1108. La extracción con disolventes se realizó mezclando 1 g de brea en 100 ml de disolvente a una temperatura de 353 K durante 1/2 hora (normas ASTM D-2317-66 y ASTM D-2318-66). Los experimentos de termogravimetría y análisis térmico diferencial (TG-ATD), se han realizado en una termobalanza SETARAM TG-DSC92. Unos 5 mg de brea se calentaron en atmósfera de helio (flujo 60 ml/min) a una velocidad de 20 K/min hasta 1273 K. El estudio realizado con DSC se llevó a cabo en un equipo PERKIN-ELMER DSC7, para lo cual unos 5 mg de brea se calentaron en atmósfera de helio (flujo 60 ml/min) a una velocidad de 20 K/min hasta 710 K. Los experimentos IR se realizaron en un equipo FTIR-DR (Nicolet 510P). La asignación de las distintas bandas que se presentan se ha hecho en base a lo ya recogido en la literatura [8].

En la Tabla I se recogen los resultados del análisis elemental, porcentaje de insolubles en quinoleina (IQ) y en tolueno (IT), temperatura de reblandecimiento (Tr) para las breas A, B, C, D, la brea de petróleo apta (Pa) (Showa Shell Oil Co. Ltd.) y la brea de petróleo Showa Run-18 (P)

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Tabla I. Características de las breas de alquitrán carbón y de petróleo.

	Comp. elemental (% peso)					Insol. (% peso)		
	C	H	N	$S+O_{dif}$	H/C_{at}	IT	IQ	Tr K
A	92.13	4.46	0.77	2.64	0.58	44	22	383
B	91.85	4.79	0.79	2.65	0.62	19	3	346
C	92.86	4.32	0.70	2.13	0.56	40	27	393
D	92.90	4.33	0.68	2.19	0.56	41	22	378
Pa	94.50	5.30	0.00	0.2	0.67	31	3	540
P	93.30	6.60	0.00	0.1	0.81	0.3	0	352

2.2. Tratamientos y métodos de caracterización.

2.2.1. Tratamientos de las breas.

La eliminación de la materia infusible se realizó bien mediante filtración de la fracción insoluble en quinoleina o del fundido de brea. Esto último se realizó usando una malla de acero (50 μm) a 373-423 K. El material resultante fue empleado como materia de partida.

A las cuatro breas Españolas se aplicaron los siguientes tratamientos térmicos para elevar su temperatura de reblandecimiento: i) calentamiento en aire; ii) calentamiento en N_2 ; iii) calentamiento consecutivo en N_2 y aire. Adicionalmente se comprobó, en la brea B, el efecto de la adición de $AlCl_3$ y el mezclado con una brea de petróleo. Los tratamientos térmicos se realizaron a distintas temperaturas (entre 423 y 773 K) y tiempos de tratamiento (entre 1 y 10 h), usando flujos de aire y N_2 de 100 ml/min. En todos los caso se emplearon 5 g de brea.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Las muestras obtenidas fueron analizadas mediante análisis elemental e FTIR-DR. Asimismo se midió el peso molecular mediante un método osmométrico. Se determinó la temperatura de reblandecimiento (Tr) mediante análisis térmico diferencial (ATD) o por análisis termomecánico (ATM).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2.2.2. Preparación de fibras de carbón.

Las muestras con temperaturas de reblandecimiento mayores de 350 K fueron sometidas a un hilado continuo del fundido. El hilado de las muestras se realizó mediante el enrollamiento de un monofilamento de brea en una bobina. En la Figura 1 se muestra un esquema del equipo empleado en el hilado de las fibras. El diámetro del orificio del aparato de hilado es de 1.5 mm. La temperatura de hilado es 50-100 K mayor que la Tr de la brea hilable.

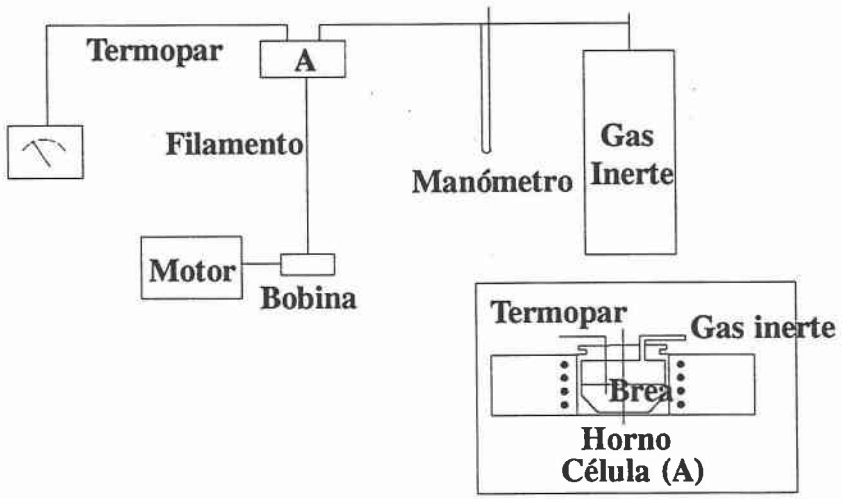


Figura 1. Equipo empleado en el hilado de las breas.

Las fibras de brea obtenidas fueron posteriormente estabilizadas en una corriente de aire con un flujo de 500 ml/min. Para ello, dependiendo de cada muestra, se diseñó un programa de estabilización, consistente en rampas de calentamiento y zonas de

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

permanencia. El proceso de la estabilización ha sido estudiado mediante análisis térmico. Con el fin de estudiar los cambios que suceden en las fibras durante cada una de las etapas del programa de estabilización, se han tomado muestras con distinto grado de oxidación y se han analizado mediante FTIR.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Dado el elevado tiempo que se requiere para la estabilización en aire de ciertas muestras, se ha realizado un pretratamiento de las fibras utilizando H_2O_2 y HNO_3 y posteriormente se ha realizado la estabilización en aire. Dicho proceso ha sido estudiado mediante análisis térmico e FTIR.

Una vez estabilizadas las fibras de brea, se sometieron a un proceso de carbonización para transformarlas en fibras de carbón; para ello, la fibra de brea estabilizada fue calentada a 10 K/min hasta 1273 K en una atmósfera de N_2 (80 ml/min) y mantenida durante 30 minutos.

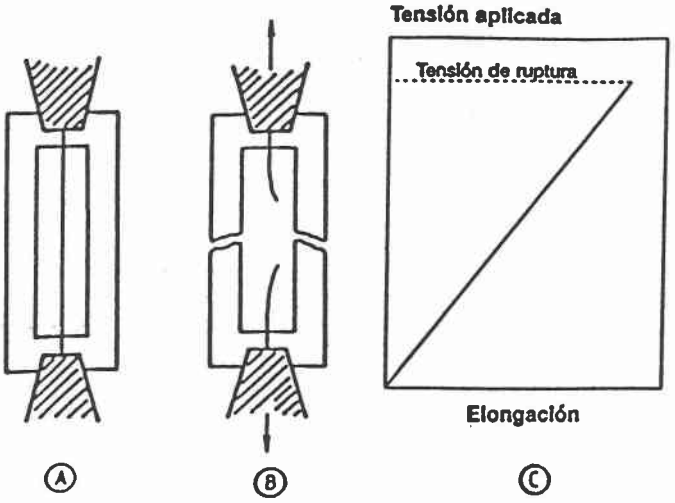


Figura 2. Test de tensión de ruptura.

Las FC obtenidas se observaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) (JEOL JSM-35C) sin recubrimiento con oro. Las propiedades mecánicas de las fibras se midieron en un equipo Tensilon U-II (Toyo Sokki co.). Para ello las fibras se

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

fijaron en una estructura de papel como se muestra en la Fig 2a, partiendo de una distancia entre los extremos de 25 mm. Cuando esta estructura se fija en el aparato, el papel se corta y se estira la fibra con una velocidad de 2 mm/min hasta que ésta se rompe, Fig 2b. De esta forma podemos conseguir un curva tensión-alargamiento del tipo de la mostrada en la Fig 2c. El diámetro de la fibra rota es entonces medido por microscopía electrónica de barrido. Como valor de la tensión de ruptura de la fibra, se ha tomado el valor promedio de 20 determinaciones.

La tensión de ruptura (σ), la elongación de fractura (ϵ) y el módulo de elasticidad (E) fueron calculados empleando las ecuaciones siguientes [9].

$$\sigma = P/A \qquad \epsilon = \delta L/L \qquad E = \sigma/\epsilon$$

donde P= carga aplicada a la ruptura, A= área de la sección transversal de la fibra, δL= elongación a la fractura, L= longitud inicial de las fibras.

2.2.3. Preparación de fibras de carbón activas.

La reactividad de las distintas fibras de carbón con CO_2 se estudió mediante un experimento termogravimétrico, tras el cual se seleccionó la temperatura de activación. Con el fin de realizar las experiencias en condiciones de reactividad similares, la temperatura de activación para las FC procedente de petróleo (FCP) fue 1160 K, mientras que para las FC de origen carboquímico fue de 1140 K. La activación de las FC de petróleo (1 g de muestra en cada experimento) se realizó en un horno horizontal calentando a una velocidad de 5 K/min hasta 1160 K en atmósfera de N_2, una vez alcanzada la temperatura se permuta el N_2 por el gas activante. La activación se realizó con CO_2 (0.1 MPa, 80 ml/min) (serie **FCC**) y con una mezcla de vapor de agua/N_2 (1/1 en volumen, 0.1 MPa, 80ml/min) (serie **FCS**). Las activaciones de las FC de origen carboquímico se realizaron sólo con atmósfera de CO_2 en las mismas condiciones de flujo y velocidad de calentamiento hasta 1140 K.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

El análisis de la textura porosa se realizó usando conjuntamente adsorción de N_2 a 77 K y de CO_2 a 273 K (Autosorb 6), mediante porosimetría de mercurio (CARLO ERBA 2000) y por microscopía electrónica de barrido (JEOL JSM-35C). Adicionalmente, se ha realizado la adsorción de CO_2 a 298 K y de N_2 a 77 K hasta presión atmosférica (0.1 MPa) en un equipo Autosorb-6 y, en el caso de la adsorción de N_2 a 77 K, también en un equipo Ommisorp (100CX), para cubrir el rango de presiones relativas bajas. El diámetro medio y la tensión de ruptura de las fibras de carbón activas se obtuvieron a partir de la medida de 20 fibras. La medida de la tensión de ruptura de las fibras de carbón activas obtenidas se realizó en un equipo Tensilon UTM-II (Toyo Sokki co.).

Las isotermas de adsorción de CO_2 y CH_4 a 298 K a elevadas presiones han sido realizadas en una microbalanza DMT (Sartorius 4406) que permite operar a presiones desde 10^{-3} a 5 MPa. En la Figura 3 se muestra el esquema del sistema experimental empleado.

Unos 100 mg. de FCA se depositan en el cubilete, el cual pende de uno de los dos brazos de la balanza. La temperatura de la cámara donde está presente la muestra se mantiene a 298 K mediante la recirculación de agua procedente de un baño termostatizado. Un termopar situado en esta cámara nos permite seguir su temperatura. Mediante la utilización de una bomba de vacío, se consiguen presiones de 10^{-3} MPa; a esta presión se realiza la desgasificación de la muestra. Una vez desgasificada la muestra, se introduce el gas a distintas presiones hasta 4 MPa. En todo momento se conoce la presión del sistema, gracias a la presencia de un medidor de presión, y el aumento de peso en la muestra como consecuencia de la adsorción del gas en ésta. Todos estos parámetros son enviados a una unidad de procesamiento de datos para su posterior análisis.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

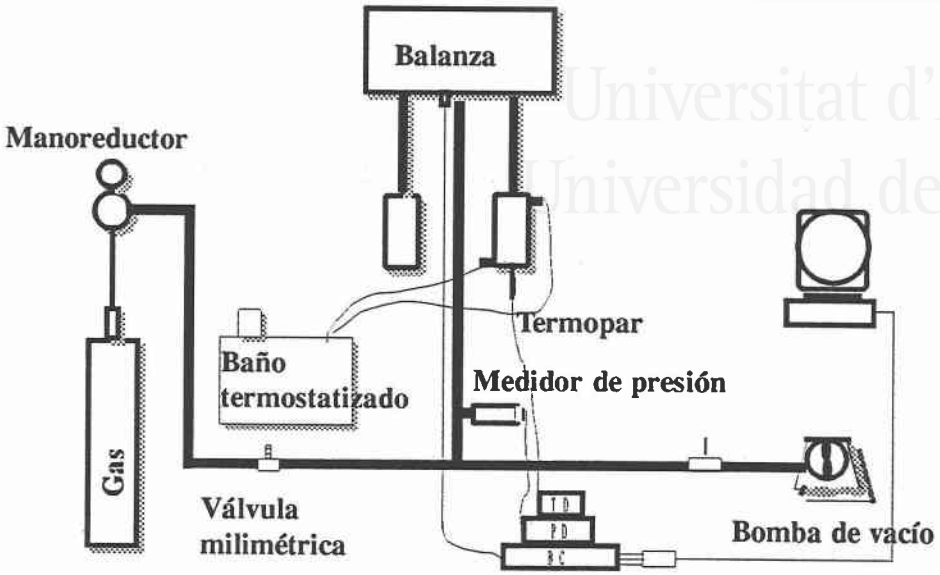


Figura 3. Sistema experimental para el estudio de la adsorción a presiones elevadas.

Los resultados experimentales han sido corregidos de los efectos de empuje relacionados con el desplazamiento del gas por la muestra, por el cubilete, por la fase adsorbida y por los brazos de la balanza [10]. Las correcciones debidas al cubilete y a los brazos de la balanza fueron obtenidas mediante la realización de un blanco con el cubilete vacío. El empuje debido a la muestra, que se traduce en una perdida de peso aparente, se estimó como el producto del volumen de la fase sólida y la densidad del gas. El efecto de empuje relacionado con la fase adsorbida fue corregido a fin de obtener isotermas de adsorción absolutas [11]. Asimismo se realizó también la corrección de la presión del gas a fin de considerar la no idealidad del mismo, para lo cual se han calculado las fugacidades correspondientes usando datos tabulados [12].

La densidad de empaquetamiento de las FCA se ha determinado presionando manualmente una determinada cantidad de muestra en un volumen dado. Los recipientes utilizados para la determinación de la adsorción de metano en FCA empaquetadas son cubiletes de aluminio, que tienen un orificio en la tapa, utilizados en equipos DSC

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

(Setaram DCS92) como portamuestras.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2.3. Técnicas experimentales

2.3.1. Introducción.

Las breas son mezclas complejas de compuestos poliaromáticos con diferentes distribuciones de las moléculas que las componen, lo cual depende tanto de la naturaleza de la materia prima de la que proceden como de los distintos procesos empleados en la obtención de las mismas [7]. Las propiedades que presentan las breas dependen fundamentalmente del tipo y de cómo se presentan estos compuestos poliaromáticos. Por tanto, una caracterización molecular tanto cualitativa como estructural de las breas es muy importante ya que condicionan sus aplicaciones industriales [13]. Un gran número de técnicas y métodos convencionales de análisis han sido empleados para caracterizar las propiedades fisico-químicas de las breas. No obstante, siguen existiendo lagunas en el conocimiento de las mismas por lo que se han desarrollado métodos específicamente para este fin [14].

Obviamente, estos mismos problemas se hacen extensibles a la caracterización de los distintos materiales derivados de las breas, como pueden ser las breas hilables, fibras de brea, fibras de brea estabilizadas.

A continuación se comentan los métodos empleados en esta memoria de Tesis para la caracterización de las breas de partida, la breas tratadas, fibras de brea, fibras de brea estabilizadas, fibras de carbón y fibras de carbón activas.

2.3.2. Análisis térmico.

De entre los distintos métodos utilizados en la caracterización de las breas, el

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

análisis térmico resulta ser uno de los más efectivos, ya que las breas, en sus aplicaciones más frecuentes, son sometidas a un tratamiento térmico. Con el fin de estudiar el comportamiento de las breas cuando son sometidas a pirólisis se han empleado las técnicas de termogravimetría (TG), análisis térmico diferencial (ATD), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termomecánico (ATM), cuyos fundamentos, variables experimentales y aplicaciones han sido ampliamente descritas en la bibliografía [15, 16]

En la TG se mide la perdida de peso que sufre un material, en función de la temperatura o el tiempo, al ser sujeto a un programa de temperaturas. En nuestro caso, el parámetro más importante que se obtiene con la realización de una TG es el contenido en volátiles ligeros de la brea y la temperatura a la cual se produce el craqueo y descomposición de las moléculas más inestables. Por otra parte, se ha sugerido [17] que esta técnica puede, de una forma sencilla y rápida, distinguir si una brea procede de un alquitrán de carbón o de petróleo.

La técnica de ATD mide diferencias de temperaturas entre la muestra y una referencia, en función de la temperatura a la que ambos son sometidos debido a una absorción o desprendimiento de energía por parte de la muestra. La técnica DSC permite la medida directa de la cantidad de energía que se desprende o absorbe por parte de la muestra cuando ésta es sometida a un programa de temperatura. Las técnicas ATD y DSC se han utilizado para estudiar los distintos fenómenos fisico-químicos que ocurren durante la pirólisis de las breas [17]. Dado que el equipo de DSC disponible sólo permite alcanzar 873 K, se ha utilizado con mayor frecuencia el ATD a lo largo de este trabajo de Tesis.

Las breas se emplean en la fabricación de una variedad amplia de materiales carbonosos. En la fabricación de estos materiales, la brea pasa por un estado fundido, durante el cual sus propiedades reológicas determinan su aplicabilidad. Por ejemplo, en

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

la fabricación de electrodos de grafito la facilidad que tiene el fundido de la brea para penetrar dentro de los granos de coque es uno de los parámetros fundamentales para su utilización como aglutinante. Por ello resulta necesario poseer un conocimiento detallado de cual va a ser el comportamiento de este fundido. En el caso de la preparación de fibras de carbón, las breas deben poseer una elevada temperatura de reblandecimiento (Tr) y una viscosidad adecuada. Por ello, la técnica de análisis termomecánico (ATM) ha mostrado también ser uno de los más convenientes, tanto para la medida de la Tr, como para obtener datos que pueden ser empleados para el cálculo de la viscosidad. Mediante ATM se mide el cambio en la dimensión o la deformación de una sustancia cuando es sometida a una carga determinada mientra es sujeta a un programa de temperaturas [15]. Con esta técnica hemos medido la Tr de las breas.

2.3.3. Espectoscopía infrarroja con Transformada de Fourier.

La espectroscopía infrarroja ha sido profusamente usada para el análisis de sustancias orgánicas. Mediante esta técnica se pueden idenficar los distintos enlaces existentes entre los átomos que componen una molécula orgánica. Las bandas del espectro se relacionan con los distintos grupos funcionales que presentan las moléculas orgánicas y, en último témino, todo ello permite elucidar la estructura molecular [8]. Habida cuenta de la naturaleza orgánica de las breas, resulta de sumo interés la utilización de la técnica IR para su caracterización. En nuestro caso se ha utilizado la ténica de espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier de reflectancia difusa (FTIR-DR).

Con el desarrollo de los denominados instrumentos de Transformada de Fourier se eliminan los problemas asociados a los equipos IR dispersivos (baja intensidad del haz incidente, lentitud del barrido y considerable contribución del ruido térmico). En estos equipos se utiliza un interferómetro de Michelson que manda a la muestra un haz compuesto por todas las longitudes del espectro a barrer, lo que evita el uso de rendijas.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

El haz, que se recoge en el detector, y que se denomina interferograma, se analiza mediante el proceso matemático de Transformada de Fourier.

En el caso de análisis de materiales carbonosos mediante un dispositivo espectroscópico de transmisión se requiere una preparación cuidadosa y laboriosa de la muestra (preparación de pastillas de KBr). A fin de evitar esta etapa de preparación, se han desarrollado recientemente varias técnicas dentro de la espectroscopía FTIR, de las que destaca la espectroscopía de reflectancia difusa (Fuller 1982 [18]), en la cual no es necesario preparar la pastilla, sino que se utiliza la muestra en forma pulverulenta. El principio en que se basa la espectroscopía de reflectancia difusa es que la luz, al chocar en un sólido o superficie de polvo, se dispersa en todas direcciones [19]. Esta luz dispersada es recogida con un dispositivo óptico adecuado y dirigida al detector. La teoría general que describe este proceso para muestras pulverulentas fue desarrollado por Kubelka y Munk [20]. Por ello, los espectros obtenidos mediante esta técnica se han corregido mediante la fórmula matemática de Kubelka-Munk que escala el espectro de tal forma que la intensidad sea proporcional a la concentración.

2.3.3. Extracción con disolventes.

La caracterización de las breas es difícil debido al número enorme de compuestos existentes. Con el fin de obtener una mayor información de su composición, se ha realizado el fraccionamiento de las mismas con el empleo de distintos disolventes orgánicos, lo que da lugar a fracciones con un menor número de constituyentes. Por tanto, una vía más sencilla para la caracterización de las breas es el análisis de las fracciones resultantes de las mismas [21]. Así, el fraccionamiento con disolventes ha sido usado ampliamente para la caracterización de las breas y, recientemente, para la transformación de las breas durante su procesado en fibras de carbón [22].

Desde que en 1933 Broche y Nedelman [23] fraccionaron una brea de carbón,

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

distintos métodos y disolventes han sido utilizados. La práctica industrial de estos métodos ha ido desechando unos y perfeccionando otros, y ya por 1950 el método de Mallison [23] (que usa piridina, benceno y metanol) fue el que predominó a nivel industrial, especialmente en Europa, como guía para definir las propiedades de breas ligantes. Posteriormente, estos disolventes fueron reemplazados en las industrias para establecer las especificaciones de las breas por otros de poder extrayente similar pero menos peligrosos (quinoleina, tolueno y n-hexano).

Con el empleo de estos tres disolventes se consigue la separación de las moléculas que componen la brea en tres fracciones [23]:
Insoluble en quinoleina (IQ): Compuesta de moléculas aromáticas de elevado peso molecular (>2000) e impurezas sólidas (también denominada α-resina)
Soluble en quinoleina - Insoluble en tolueno (IT)*:* Compuesta de moléculas de peso molecular medio (~1000) (las llamadas β-resinas).
Soluble en tolueno - Insoluble en n-hexano: Compuesta de moléculas de peso molecular bajo (~400) (las llamadas γ-resinas).

El contenido en IQ y en IT son especificaciones que determinan el uso industrial de una brea. Así, Wagner y col. [24] mostraron que las propiedades generales que más caracterizan a las breas (temperatura de reblandecimiento, rendimiento en coque,..) se pueden expresar como funciones lineales de sus porcentajes de insolubles en quinoleina y en tolueno. Por otra parte, Sanada y col. [25] resaltan el contenido en β-resina como el constituyente más importante para la formación de la mesofase.

A pesar de todo esto, Charopey [26] ha puesto de relieve que la separación y disolución de una fracción de la brea no sólo depende del peso molecular de las especies que la forman, sino también de la estructura y química de sus componentes. Por este motivo, en muchas ocasiones se encuentra que breas con las mismas especificaciones, en cuanto al contenido de las distintas fracciones IQ e IT, muestran un distinto

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

comportamiento térmico. Así pues, los resultados obtenidos mediante fraccionamiento con disolventes nos han de servir más como una orientación de las distribuciones de pesos moleculares de las breas (lo cual no siempre es real), que como un parámetro que defina sus propiedades. Este trabajo se limita, fundamentalmente, a la determinación y estudio de las fracciones IQ e IT de las breas de partida.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2.3.4. Caracterización de la textura porosa.

A) Microscopía electrónica.

La caracterización de materiales porosos mediante la microscopía electrónica, se realiza habitualmente mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM) [27]. La primera nos ofrece la imagen superficial del sólido aportando información acerca de la presencia de imperfecciones superficiales y poros. Sin embargo, el poder limitado de resolución de la microscopía electrónica de barrido hace que la porosidad estrecha no se pueda apreciar. Asimismo, tampoco permite informarnos sobre la estructura interna de los poros ni su dimensión. La técnica TEM, más potente, permite apreciar la existencia de microporosidad y estudiar su forma y dimensión, aunque no sirve para conocer el volumen y distribución de volúmenes de porosidad.

B) Adsorción física de gases.

Cuando la superficie de un sólido es expuesta a un gas, siempre tiene lugar un proceso de adsorción del gas en la superficie, en mayor o menor grado. La cantidad adsorbida en la superficie del sólido es dependiente de la temperatura, de la presión y de la interacción existente entre el gas (adsortivo) y el sólido (adsorbente). Usualmente, la cantidad adsorbida se mide a temperatura constante, por lo que ésta sólo dependerá de la presión y de la interación adsortivo-adsorbente; la representación entre la cantidad

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

adsorbida y la presión a temperatura constante se define como la isoterma de adsorción. Por tanto, dependiendo de las propiedades del adsorbente (textura porosa, química superficial) y del gas, pueden presentarse distintos tipos de isotermas de adsorción. El análisis de éstas mediante distintos módelos matemáticos sirve para conocer la textura porosa de los sólidos [28, 29].

Distintos adsortivos, como N_2, CO_2, Ar, He, CH_4, benceno, nonano,..., pueden ser usados para determinar la porosidad [28-31]. De entre todos ellos, la adsorción de N_2 a 77 K es la más usada [31]. La principal desventaja de la adsorción de N_2 a 77 K es la existencia de problemas difusionales de las moléculas a la entrada de la porosidad estrecha (tamaño < 0.7 nm), lo cual puede suceder cuando es usado para la caracterización de sólidos microporosos [32]. La adsorción de CO_2, bien a 273 K o 298 K [31,32], son dos alternativas a la adsorción de N_2 para el análisis de la microporosidad estrecha.

En la bibliografía se han publicado numerosas ecuaciones que analizan las isotermas, con el fin de obtener información de volúmenes y distribución de volúmenes de porosidad. En el caso de sólidos microporosos, la ecuación más usada, sin duda, es la propuesta por Dubinin [33, 34], basada en la ecuación de Polanyi, la cual supone la condensación del gas en los microporos en capas equipotenciales.

$$\frac{V}{V_0} = \exp\left(-\frac{K}{\beta^2}\left(RT\ln\frac{p_0}{p}\right)^2\right) \qquad (1)$$

donde, V es el volumen adsorbido (como líquido) a la presión p, V_0 es el volumen de microporos, K es una constante dependiente de la estructura porosa y β es el coeficiente de afinidad que es característico del adsortivo. El término $(RT\ln(p_0/p))^2$ usualmente se nombra como A^2. Por tanto, una representación de Ln V frente al $\ln(p_0/p)^2$ permitirá

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

deducir el valor de V_0.

La representación de toda la ecuación completa, Ln V frente al término A^2, da una curva la cual es independiente de la temperatura y del adsortivo, siendo característica del adsorbente, por lo que se la ha denominado curva característica [33]. Por tanto, la representación conjunta de los valores obtenidos con dos o más adsortivos distintos para un mismo adsorbente deben dar una única curva. Para que ocurra esta correlación entre adsortivos se incluye en la ecuación de DR un coeficiente de afinidad β. Para el valor de éste suele tomarse como referencia el benceno, $\beta = 1$, y bien mediante el empleo de ecuaciones o mediante el ajuste matemático de las curvas se calculan el β de los restante adsortivos. Así, cuando las fuerzas predominantes son de dispersión (van der Waals) dicho coeficiente puede expresarse en términos de polarizabilidad, α_p, que resulta proporcional al volumen molar, Vm:

$$\beta = \alpha_p / \alpha_{pref} = Vm/Vm_{ref}.$$

En el caso de que el adsorbente posea centros iónicos que induzcan a la polarización electrónica de las moléculas adsorbidas, la relación puede establecerse como relación entre la polarización electrónica de los adsortivos, P_e:

$$\beta = P_e / P_{eref}$$

Si además, el adsortivo posee momentos dipolares permanentes, las fuerzas electrostáticas juegan un papel predominante en la adsorción, de este modo:

$$\beta = \mu^2 / \mu_{ref}^2$$

donde μ corresponde al momento dipolar.

Los datos experimentales, cantidad o volumen adsorbidos, han de ser convertidos a volumen de adsorbato líquido, para lo cual se necesita conocer la densidad del mismo a la temperatura de la experiencia. En general, para adsorciones a temperaturas inferiores, o próximas a la temperatura de ebullición del adsortivo, la densidad del adsorbato se considera equivalente a la que presenta el adsortivo en estado líquido [34]. Cuando se realiza a temperaturas superiores a la de ebullición, pero inferiores a la

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

temperatura crítica, se considera que la fase adsorbida está parcialmente líquida o es un gas comprimido en la medida en que esté más próximo a la temperatura de ebullición o a la crítica, respectivamente.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Diversos modelos han sido propuestos para estimar el valor de la densidad del adsorbato en este intervalo de temperaturas. Uno de los más utilizados es el propuesto por Nikolayev y Dubinnin [35] el cual considera la variación de la densidad con la temperatura como una relación lineal entre la densidad que posee a la temperatura de ebullición (densidad del adsortivo líquido) y la que posee a la temperatura crítica. A la temperatura crítica el adsorbato se considera que existe como un gas comprimido, cuya densidad se calcula aplicando la constante b de van der Waals la cual representa la incompresibilidad del gas, esto es, el mínimo volumen molar que puede ocupar el gas comprimido en un espacio de adsorción.

En el caso de que la adsorción se realice a temperaturas superiores a la crítica, obviamente el adsorbato no puede estar como líquido, sino que sólo puede presentarse como un gas comprimido, tanto menos comprimido cuanto mayor sea la temperatura. En este caso resulta dificil calcular la densidad del adsorbato. Una primera aproximación es considerarlo perfectamente comprimido, para lo cual se aplicaría la constante b de van der Waals. Sin embargo, la validez de ésta es dudosa tanto más cuanto más se aleja de la temperatura crítica, por lo que se han desarrollado distintos modelos para estimar su valor [36].

La ecuación (1) es aplicable cuando la adsorción se realiza a presiones subatmófericas. En el caso de que se realice a presiones elevadas, como ocurre en este estudio con el CO_2 y el metano (presión de saturación del adsortivo muy elevada), las presiones deben ser corregidas a sus fugacidades correspondientes. En este estudio, las fugacidades se han calculado aplicando los datos tabulados que se encuentra en la bibliografía [12].

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Por lo general, en los experimentos realizados en un sistema gravimétrico, la muestra y las distintas partes de la balanza no están a la misma temperatura. Esto da lugar a que se produzca una asimetría en el sistema de la balanza, lo que se traduce en una medida errónea propia del sistema, denominada empuje, que es de importancia cuando la medida se realiza a presiones elevadas. Por tanto, se han de realizar correcciones al efecto de empuje. Los resultados experimentales de esta memoria de Tesis han sido corregidos de los efectos de empuje [10].

Las isotermas que se obtienen experimentalmente son isotermas de Gibbs, mientras que los valores reales son los que definen la isoterma de adsorción absoluta definida por Young y Crowell [37] como el número de moles capturados por las fuerzas moleculares superficiales. La definición de Gibbs y Young difieren en el volumen de la fase gas localizado en la celda de adsorción. En particular, si se denomina n al número de moles y los subindices t, g y a denotan los totales, fase gas y adsorbida, respectivamente, entonces para la adsorción absoluta (denotada por el superíndice abs):

$$n_t = n_g^{abs} + n_a^{abs} = V_g/\nu_g + V_a/\nu_a$$

donde V es el volumen de la fase adsorbida y ν es es volumen molar específico.

Si se combina el volumen de la fase adsorbida, V_a, y el volumen de vapor en la celda de adsorción, V_g, se puede expresar la definición de la adsorción de Gibbs, del siguiente modo:

$$n_t = (V_g+V_a)/\nu_g + (V_a/\nu_a - V_a/\nu_g) = V_C/\nu_g + V_a/\nu_a\,(1-\nu_a/\nu_g)$$

siendo V_C el volumen de la celda de adsorción, entonces el primer término corresponde a los moles de Gibbs de vapor n_g^{gibbs} y el segundo a los moles de Gibbs adsorbidos n_a^{gibbs}. Así:

$$n_a^{abs}\,(1-\nu_a/\nu_g) = n_a^{gibbs}$$

de modo que los moles adsorbidos n_a^{gibbs} pueden ser corregidos a los moles actuales dividiendo por el factor $(1-\nu_a/\nu_g)$. El fallo de la definición de Gibbs es que el volumen de la celda de adsorción, V_C, y el volumen de la fase vapor, V_g, coinciden. A presiones moderamente bajas, el volumen molar del gas es muy superior al volumen

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

molar del gas adsorbido (como líquido o gas comprimido), $v_g >> v_a$, y el volumen vacío de la celda y del vapor prácticamente coinciden. Sin embargo, conforme aumenta la presión la densidad de la fase gas aumenta con lo que su volumen molar disminuye, de modo que a elevadas presiones v_g se aproxima al valor de v_a por lo que no cumple la suposición de Gibbs y los datos deben ser corregidos.

C) Porosimetría de mercurio.

La porosimetría de mercurio se basa en el hecho de que el mercurio es un líquido que no moja, por lo que éste sólo puede penetrar hasta poros de 7500 nm a presión atmosférica, mientras que para poros de menor tamaño se requiere de la aplicación de una presión exterior. Mediante la aplicación de la ecuación de Young-Laplace, Washburn llegó a la siguiente ecuación que establece una relación entre el radio r de un poro cilíndrico y la presión necesaria para forzar al mercurio a penetrar en éste [38]:

$$r = 2\sigma\cos\theta/\Delta P$$

donde σ es la tensión superficial, θ es el ángulo de contacto y ΔP es la presión aplicada. Esta técnica se utiliza para el estudio de la distribución de volúmenes de macro y mesoporosidad.

3. REFERENCIAS

1. The Economics of Carbon Fibre, 2ª edición. Roskill Information Services Ltd., 2 Claphan Road,London SW9 OJA (1990).
2. Apéndice de esta Tesis.
3. S. Otani y A. Oya; *Petroleum-Derived Carbons*, (Eds. J. D. Bacha, J. W. Newman y J. L. White), ACS Symposium Series, Vol. 303, 323 (1986).
4. J. B. Donnet y R. C. Bansal; *Carbon fibers*, International Fiber Science and

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Technology, 10. Marcel Dekker, New York (1990).

5. R. Loison, P. Foch y A. Boyer; *Coke, Quality and Production,* Cerchar. Butterworth & Co. (1989)
6. M. González Cimas. Curso de breas de alquitranes de hullas, Oviedo (1993).
7. M. Zander; *Fuel*, **66**, 1536 (1987).
8. A. L. Smith; *Applied IR espectroscopy*, Chemical Analisis, Vol. 54, (Eds. P. J. Elving y J. D. Winefordner). J.Wiley & Sons (1979).
9. J. C. Anderson, K. D. Leaver, R. D. Rawling y J. M. Alexander; *Materials Science*; 4ª edicion, Chapman & Hall (1990).
10. R. K. Argawal, J. A. Schwarz; *Carbon*, **26**, 873 (1988).
11. A. E. DeGance; *Fluid Phase Equilibria,***78**, 99 (1992).
12. R. C. Reid, J. M. Prausnitz y T. K. Sherwood; *The Properties of gases and liquids;* 3th ed. (Ed J. J. Carberry et al.) Mac Graw-Hill, New York (1977).
13. M. Zander; *Fuel*, **69**, 1206 (1990).
14. M. Zander; *Fuel*, **66**, 1459 (1987).
15. W. W. M. Wendlant; *Thermal Methods of Analysis*, Chemical Analysis, Vol. 19, (Eds. P. J. Elving y I. M. Kolthoff). Intersciense Publishers (1985).
16. R. C. Mackenzie; *Differential Thermal Analysis.*(Ed. R. C. Mackenzie). Academic Press (1970).
17. A. Martínez Alonso, J. Bermejo, M. Granda y J. M. D. Tascón; *Fuel*, **71**, 611 (1992).
18. M. P. Fuller, I. H. Hamedah y P. R. Griffiths; *Fuel*, **61**, 529 (1982)
19. G. Kortum; *Reflectance Spectroscopy*, Springer-Verlag, New York (1969).
20. P. Kubelka y F. Munk; *J. Opt. Soc. Am.*, **38**, 448 (1948).
21. W. Boenigk, M. W. Haenel y M. Zander; *Fuel*, **69**, 1226 (1990).
22. J. R. Kershaw y P. J. Smart; *The Journal of Supercritical Fluids*, **6**, 155 (1993).
23. H. A. Kremer; *Chem. Ind.*, 720 (1982).
24. M. H. Wagner, I. Letizia, S. Giannini y G. Wilhelmi; *Proc. 4th Internat.*

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Volver al índice/Tornar a l'índex

Carbon Conference, Carbon´86, Baden-Baden (Alemania), 69 (1986).

25. Y. Sanada, T. Furuta, H. Miura y H. Honda; *Fuel*, **52**, 143 (1973).

26. B. Charopey; *Proc. International Carbon Conference. Baden-Baden*, (Alemania) 17 (1986).

27. T. G. Lamond y H. Marsh; *Carbon*, **1**, 293 (1964)

28. S. J. Gregg y K. S. W. Sing; *Adsorption, Surface Science and Porosity*. Academic Press, New York (1982).

29. S. Lowell y J. E. Shields; *Powder, Surface Area and Porosity*, 3rd edición, Chapman and Hall, New York (1991).

30. *Characterization of Porous Solids III*, (Eds. J. Rouquerol y col.) Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1994).

31. F. Rodríguez Reinoso y A. Linares Solano; En *Chemistry and Physics of Carbon*, (Ed. P.A.Thrower) Vol. 21, 1. Marcel Dekker, New York (1988).

32. J. Garrido Segovia, A. Linares Solano, J. M. Martín Martínez, M. Molina Sabio, F. Rodríguez Reinoso y R. Torregrosa; *Langmuir*, **3**, 76 (1987).

33. M. M. Dubinin; En *Chemistry and Physics of Carbon*, (Ed. P.L. Walker) Vol. 2, 1. Marcel Dekker, New York (1966).

34. M. M. Dubinin; *Chem. Rev.*, 235, (1960).

35. K. M. Nikolayev y M. M. Dubinin; *Izv. Akav. nauk. SSSR*. Otd. khim. nauk., 1165 (1958).

36. M. M. Dubinin, O. Kadlec y A. Zukal; *Coll. Czech, Chem. Comm.*, **31**, 406 (1966).

37. D. M. Young y A. D. Crowell; En *Physical Adsorption of Gases*. Butterworths, Washington, D.C. 1962.

38. E. W. Washburn; *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **7**, 115 (1921).

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

II. PREPARACION DE FIBRAS DE CARBON DE USO GENERAL A PARTIR DE UNA BREA DE PETROLEO.

II. PREPARACION DE FIBRAS DE CARBON DE USO GENERAL A PARTIR DE UNA BREA DE PETROLEO.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1. INTRODUCCION.

La preparación de fibras de carbón (FC) requiere el uso de una materia prima adecuada que pueda ser sometida a las distintas etapas involucradas en su obtención. Estas etapas pueden resumirse del siguiente modo: 1) hilado (requiere el fundido de la brea), 2) estabilización de la fibra de brea, con el fin de evitar su fusión en la etapa de carbonización, y 3) carbonización de la fibra estabilizada. La idoneidad del material de partida dependerá de su composición y estructura molecular [1]. En el caso de fibras obtenidas a partir de polímeros, dado que se parte de una materia prima perfectamente conocida, es posible determinar su aplicabilidad y las condiciones de realización de las etapas necesarias para obtener fibras de carbón. Sin embargo, cuando se parte de breas de petróleo ó de carbón, se dispone de un material heterogéneo, que se puede considerar como una mezcla muy compleja de compuestos aromáticos con distintas funcionalidades y estructuras moleculares y con una amplia distribución de pesos moleculares. Por este motivo, dada la complejidad química de estos materiales, resulta difícil determinar, a priori, su aplicabilidad para el uso concreto a que se destinen (por ejemplo FC). Por todo esto, la caracterización de las breas está teniendo cada vez mayor importancia.

Se ha de hacer hincapié en la necesidad de disponer de una brea adecuada que permita los tratamientos posteriores para su uso en la fabricación de FC. Para conseguirlo, la brea debe ser convenientemente tratada. En este estudio se parte de una brea comercial "idonea", ya tratada, para la preparación de FC. El conocimiento de la composición química de esta brea y de los cambios que ocurren durante las etapas a las que es sometida en la fabricación de FC, proporcionará las características fisicoquímicas que ha de poseer una brea para que sea apropiada para utilizarse en la preparación de FC. Por tanto, es necesario estudiar la caracterización química de esta brea comercial,

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

que servirá de patrón a la hora de continuar el estudio y preparar breas hilables a partir de breas españolas. A continuación se describe brevemente los distintos métodos empleados en la caracterización de las breas.

Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

Existe una serie de parámetros utilizados en la industria que muestran un intervalo de condiciones que debe cumplir una brea para ser utilizada en la preparación de FC. Estos parámetros son: la temperatura de reblandecimiento, porcentaje de insolubles en quinoleina y en tolueno, relación H/C y la potencia calorífica [2]. Hay que destacar que estos parámetros sólo constituyen una orientación sobre la aplicabilidad del material ya que se ha observado que breas con características convencionales similares, se comportan de modo muy distinto al ser tratadas térmicamente [3].

Por esto, resulta conveniente caracterizar la brea mediante el uso de técnicas que permitan analizar su estructura molecular y su comportamiento fisicoquímico [2-12]. En este sentido, en este trabajo se utilizan las técnicas de análisis térmico (TG-ATD y DSC) y de espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa con transformada de Fourier (FTIR-DR) para caracterizar el material de partida y analizar los procesos de hilado y estabilización involucrados en la preparación de las FC.

2. EXPERIMENTAL.

La brea utilizada es una brea isotrópica procedente de petróleo suministrada por Showa Shell Oil Co. Ltd. El análisis elemental, las fracciones de insolubles en quinoleina y en tolueno y la temperatura de reblandecimiento de la brea se muestran en la Tabla I.

El hilado de la brea se realizó en un sistema experimental (Figura 1) que incluye un horno donde la brea se funde, un controlador de la temperatura del horno, una

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

bobina para enrollar la fibra y un controlador de la velocidad de giro de la bobina. Unos 5 gramos de brea se depositan en el horno y se calientan hasta alcanzar una temperatura de 543-553 K. Una vez alcanzada esta temperatura, se fuerza la salida del fundido a través del orificio presente en la base del depósito por aplicación de presión con nitrógeno.

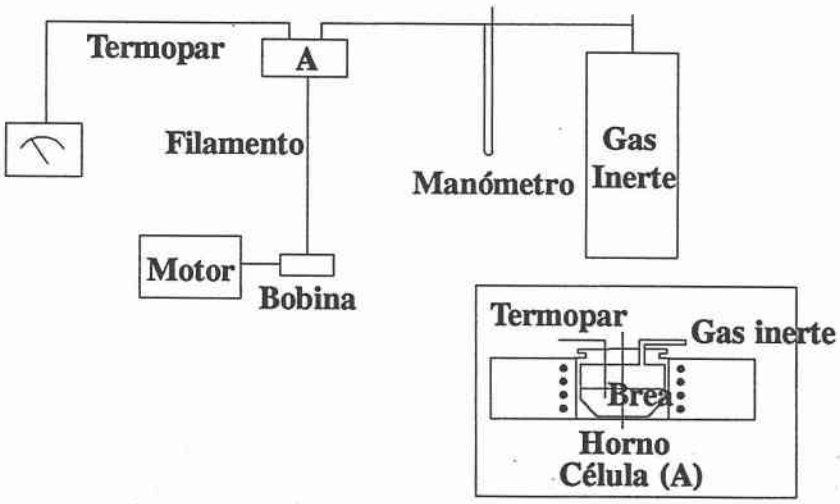


Figura 1. Sistema experimental de hilado de brea.

TABLA I. Características de la brea.

Análisis elemental:	
H	5,3 %
C	94,5 %
Insolubles en Quinoleina:	2,7 %
Insolubles en Tolueno:	31,4 %
Temperatura de Reblandecimiento:	540 K

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

La estabilización de las fibras de brea se llevó a cabo en un horno cilíndrico horizontal mediante un calentamiento en corriente de aire. El proceso de estabilización consta de las siguientes etapas:

1) calentamiento a 5 K/min hasta 403 K.
2) calentamiento a 1 K/min hasta 493 K, manteniendo 1 h esta temperatura.
3) calentamiento a 1 K/min hasta 573 K, manteniendo 2 h esta temperatura.

La carbonización de las fibras estabilizadas se llevó a cabo en el mismo horno que el utilizado en la estabilización, en corriente de nitrógeno (80 ml/min) con una velocidad de calentamiento de 10 K/min hasta 1273 K, permaneciendo 1/2 hora a esta temperatura.

La caracterización de la brea y el estudio de la estabilización de las fibras se obtuvo con experimentos de TG, DSC y FTIR-DR. En este sentido, para estudio de la pirólisis de la brea se han empleado las técnicas de calorimetría diferencial (DSC) (PERKIN-ELMER DSC7) y TG (SERATAM TG-DSC92), para lo cual la brea fue calentada en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de 20 K/min hasta 710 K.

Con el fin de ver en qué medida afecta a las propiedades de la brea el hilado y la fusión de la misma, se ha estudiado la reversibilidad de dicho proceso mediante ATD (SETARAM TG-DSC92) y FTIR-DR (Nicolet 510P). En el experimento de ATD, la muestra fue sometida a calentamientos sucesivos con una velocidad de 50 K/min hasta 598 K.

El estudio de la estabilización de las fibras de brea se siguió mediante TG (CI electronics) y FTIR-DR. En las experiencias de termogravimetría, la muestra se calentó en aire (80 ml/min), siguiéndose el mismo programa de temperaturas empleado en la estabilización de las fibras. Las medidas de FTIR-DR se llevaron a cabo en muestras

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

de brea hilada tomadas en diferentes momentos del proceso de estabilización.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

3. RESULTADOS Y DISCUSION.

3.1. Caracterización de la brea.

En la Tabla I se presentan los resultados obtenidos mediante el análisis elemental, así como el porcentaje de insolubles en tolueno y quinoleina. Es de reseñar que para que una brea sea hilable, ésta ha de poseer la mínima cantidad de insolubles en quinoleina (IQ) y un porcentaje de insolubles en tolueno (IT) entre un 20-60 % [7]. En el fraccionamiento de nuestra brea se obtuvo una fracción pequeña de insolubles en quinoleina (IQ) y un 30% de insolubles en tolueno (IT), con lo cual, de acuerdo con este primer análisis, la brea en cuestión se encuentra dentro de los márgenes recomendados de IQ e IT para su utilización como brea hilable. Los resultados del análisis elemental indican que la brea seleccionada está compuesta mayoritariamente por carbono, conteniendo una cantidad apreciable de hidrógeno, mientras que la presencia de oxígeno, nitrógeno y azufre es casi inapreciable. Por otro lado, el bajo contenido en hidrógeno y el alto contenido en carbono ó, lo que es lo mismo, la baja relación H/C sugiere un importante grado de aromaticidad en la brea.

Aun cuando, la interpretación del distinto grado de solubilidad de la brea en los disolventes empleados comúnmente conlleva muchas incertidumbres, se ha demostrado que la fracción de IQ está compuesta mayoritariamente de moléculas de un número elevado de anillos aromáticos condensados (PAC) presentes en la brea [8]. Por tanto, otro dato que se puede obtener del fraccionamiento con disolventes es la presencia de tales compuestos PAC que, como se aprecia en nuestra brea, son escasos lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos para breas de petróleo [8].

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Análisis térmico. Las Figuras 2 y 3 muestran los experimentos de TG y DSC correspondientes a la pirólisis de la brea. Del análisis de la curva de TG se aprecia que la muestra, a partir de 625 K, comienza a perder peso, iniciándose a estas temperaturas la destilación de compuestos volátiles estables, lo cual indica la elevada estabilidad térmica de las moléculas que la componen. El que no se observe pérdida de peso a temperaturas bajas indica que la brea empleada posee un escaso contenido en volátiles ligeros, lo cual es un parámetro de interés para su uso como precursor de FC [2].

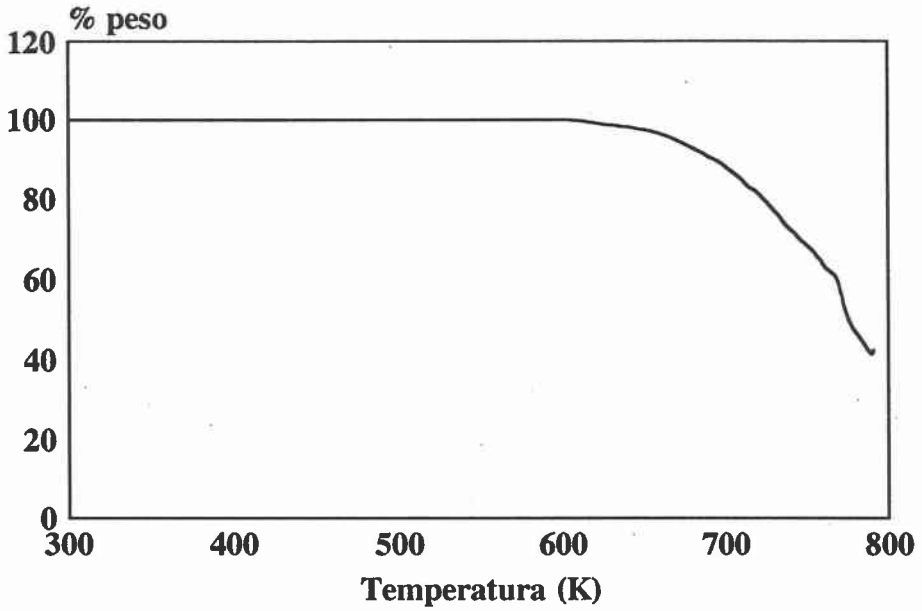


Figura 2. Curva TG de la pirólisis de la brea.

La experiencia realizada mediante DSC muestra distintos picos endotérmicos y exotérmicos relacionados con los diversos procesos fisicoquímicos que acontecen en la brea durante su pirólisis [10]. De esta forma, al aumentar la temperatura se observa inicialmente un pico endotérmico a 540 K y varios picos exotérmicos entre 563-648 K; por último, a 660-690 K aparece una zona fuertemente endotérmica. A continuación se pretende describir, de forma aproximada, la posible asignación de tales zonas de acuerdo con lo descrito por otros autores [10].

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

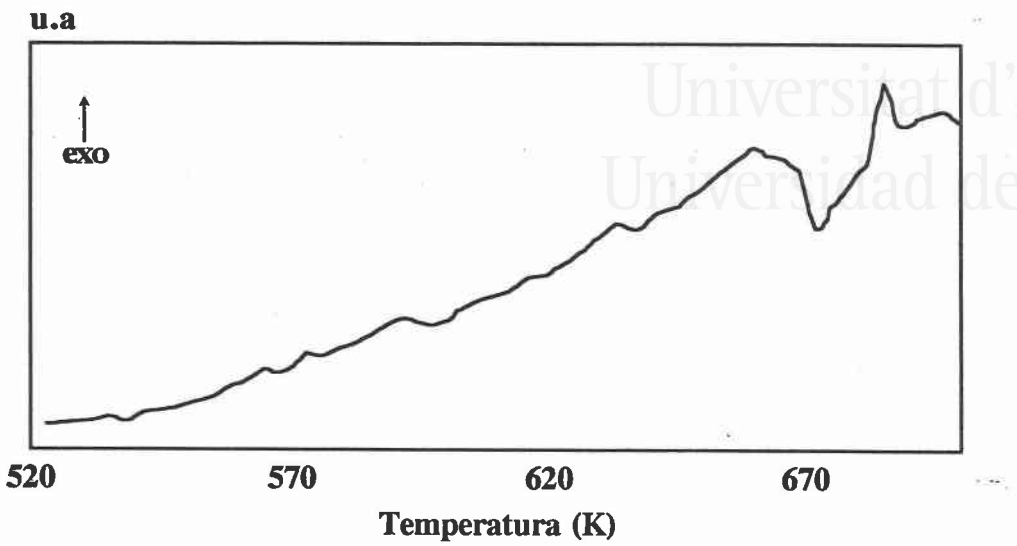


Figura 3. Curva DSC de la pirólisis de la brea.

- La zona endotérmica, observada entorno a 540 K, se ha relacionado con la transición vítrea y con el reblandecimiento de la brea [11]; lo cual queda corroborado por el hecho de que el hilado de ésta se realiza a la temperatura próxima, 543-553 K.

- La segunda zona entre 563-648 K, constituida por picos exotérmicos, es el resultado de los distintos fenómenos fisicoquímicos que se conocen que tienen lugar en la pirólisis de las breas a estas temperaturas (como son polimerización, condensación, isomerización, reacciones de transferencia de hidrógeno, reagrupamientos y asociaciones moleculares). En la zona entre 563 y 625 K, dado que en este intervalo de temperaturas no se apreció en la curva de TG perdida peso en la brea, los picos que aparecen en el DSC deben corresponder a procesos que no involucren cambios de peso; i.e., isomerizaciones, reagrupamientos y asociaciones moleculares, reacciones de transferencia de hidrógeno,... En cambio, dado que a 625 K comienza la perdida de peso, los picos exotérmicos observados a partir de esta temperatura pueden corresponder

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

a reacciones de polimerización y condensación.

- La tercera zona se encuentra entre 660-690 K correspondiendo a una zona muy endotérmica, asignada al craqueo y desprendimiento de volátiles [12], constituyendo la descomposición térmica del material propiamente dicha.

FTIR-DR. La espectroscopía infrarroja proporciona información acerca de la estructura molecular y su evolución durante una reacción. Por este motivo, ésta es una técnica útil para llevar a cabo una caracterización semicuantitativa de la brea, con la cual será posible analizar el grado de aromaticidad de la misma y la presencia de grupos funcionales. La asignación de las distintas bandas que se presentan se ha hecho en base a lo ya recogido en la literatura [13]. En este sentido hay que destacar la incertidumbre con la que se asignan ciertos picos debido a que una misma banda es asignada a distintos grupos funcionales dependiendo del autor, como así lo reflejan K. H. Michaelion y W. I. Frisen [14].

La Fig 4 (espectro a) muestra el espectro FTIR-DR obtenido para la brea precursora de las fibras de carbón. Se puede observar la existencia de un gran número de bandas bien definidas que reflejan la complejidad química del material analizado. Por este motivo, el análisis del espectro se ha realizado distinguiendo tres tipos de estructuras y/o grupos funcionales que existen en la brea. De este modo se distinguen las estructuras alifáticas, aromáticas y grupos funcionales oxigenados. La Tabla II recoge un resumen de las principales bandas observadas y sus posibles asignaciones.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Tabla II. Vibraciones características en espectroscopía IR

Número onda cm^{-1}	Designación de la banda
3550	Vibración de la tensión de enlaces O-H libres
3500-3300	Vibr. de tensión O-H en compuestos con múltiples enlaces puente de H
3045	Vibr. de tensión C-H de anillos aromáticos
2960	Vibr. de tensión asimétrica C-H de grupos metilo ($-CH_3$)
2920	Vibr. de tensión asim. C-H de grupos metileno ($-CH_2$)
2860	Vibr. de tensión simétrica C-H de grupos metilo y metileno
2727	Vibr. de tensión C-H de grupos -CH pertenecientes a aldehidos o estructuras puente tipo Ar_3-CH
2000-1660	Vibr. de combinación y sobretono de las estructuras aromáticas
1860 y 1780	Vibr. tensión C=O de anhidridos
1760-1650	Vibr. tensión C=O de carbonilos y carboxilos
1608	Vibr. tensión C=C de anillos aromáticos
1440	Vibr. de la deformación asimétrica de enlaces C-H de metilo y metileno
1375	Vibr. deformación simétrica C-H de metilos
1340-1110	Vibr. deform. C-O-H y de tensión C-O
1030	Vibr. deform. C-O-H de alcoholes y tensión C-O-C de éteres aromáticos
945	Vibr. deform. C-C de sistemas cíclicos saturados
880-690	Vibr. deform. fuera del plano C-H de anillos aromáticos

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

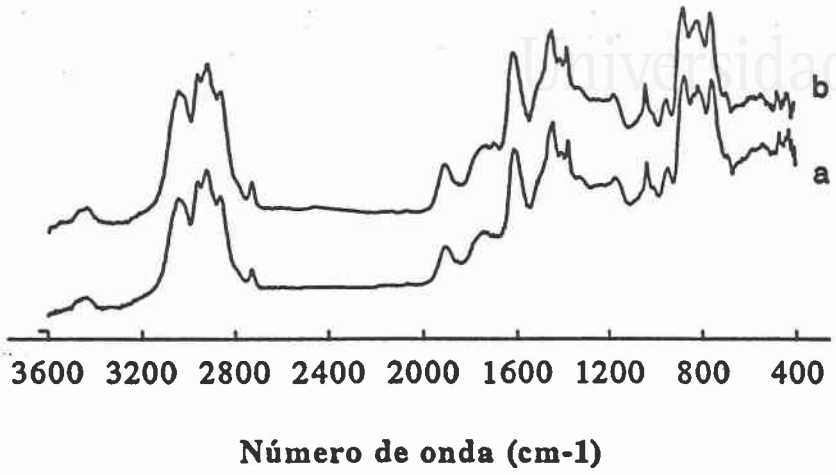


Figura 4. Espectro FTIR de a) brea sin hilar y b) brea hilada

a. Estructuras alifáticas. A continuación se analizan las bandas asociadas con las estructuras alifáticas, las cuales se encuentran a 2960 cm^{-1} (vibraciones asimétricas de la tensión (ν^a) de enlaces C-H de grupos metilo), 2920 cm^{-1} (ν^a de enlaces C-H de grupos metilenos), 2860 cm^{-1} (la asignación de este pico es difícil ya que en esta zona se encuentran solapadas las vibraciones simétricas de la tensión (ν^s_{C-H}) de los enlaces C-H tanto de los grupos metilo y como de los metileno), 1440 cm^{-1} (asignada a la deformación asimétrica (δ^a) de enlaces C-H tanto de grupos metilo como de metilenos) y 1375 cm^{-1} (deformación simétrica (δ^s) de enlaces C-H de grupos metilo) [15].

Teniendo en cuenta el solapamiento existente entre las bandas a 2960 cm^{-1} y 2920 cm^{-1}, resulta difícil analizar la relación de grupos metilo y metileno en la brea. No obstante, la mayor intensidad de la banda a 2920 cm^{-1} refleja una contribución más importante de grupos metilenos. Una conclusión similar se deduce de las bandas observadas a 1440 cm^{-1} y 1375 cm^{-1}. En este caso hay que tener en cuenta que la banda

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

a 1440 cm^{-1} contiene la contribución de grupos metilo y metileno y la banda a 1375 cm^{-1} corresponde a grupos metilo.

Con el fin de caracterizar el tipo de estructuras alifáticas presentes, se analiza a continuación los grupos metilénicos en la brea. En este sentido, la comparación de la banda a 945 cm^{-1}, correspondiente a la deformación C-C de sistemas cíclicos saturados, con la banda situada entorno a 700 cm^{-1}, correspondiente al balanceo de cadenas alifáticas de cuatro o más carbonos, sugiere que en la brea las estructuras metilénicas se encuentran en mayor proporción formando sistemas cíclicos saturados o sustituyentes tipo etilo y propilo. Este resultado está de acuerdo con las numerosas investigaciones realizadas sobre breas de petróleo y de carbón, en las cuales se llega a la conclusión de que la breas de petróleo poseen mayor contenido de estructuras alifáticas que las procedentes de alquitranes de carbón y que estas estructuras alifáticas suelen presentarse como sustituyentes de los anillos aromáticos que contiene la brea, en su mayor parte, formando estructuras cíclicas y/o puentes entre anillos aromáticos [9]. Por último hay que señalar que la aparición de la banda a 2727 cm^{-1} sugiere la existencia de estructuras metilénicas puentes entre los anillos aromáticos, lo cual no sería de extrañar dada la importante cantidad de grupos aromáticos presentes en la brea.

b. Estructuras aromáticas. Para el análisis de las estructuras aromáticas se han estudiado las siguientes bandas: i) 3045 cm^{-1} (vibraciones de la tensión (ν_{C-H}) de enlaces C-H existentes en los anillos aromáticos), ii) 880-690 cm^{-1} (deformación fuera del plano de los enlaces C-H de anillos aromáticos), iii) 2000-1660 cm^{-1} (características de las vibraciones debidas a la combinación y al sobretono propias de los anillos aromáticos) y iv) 1608 cm^{-1} (vibraciones de tensión de los enlaces C=C ($\nu_{C=C}$)) [13].

La importante intensidad de la banda a 3045 cm^{-1} indica que la brea posee un contenido apreciable en hidrógenos aromáticos; no obstante, como se aprecia en el espectro, existe una menor cantidad de hidrógenos aromáticos que alifáticos. La relación

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

entre las bandas a 3045 cm^{-1} y 2980-2800 cm^{-1} proporciona una estimación del índice de aromaticidad de la brea [6], parámetro éste que puede utilizarse en la comparación entre breas de distinta naturaleza y tratamientos [16]. La relación estimada entre los hidrógenos aromáticos (Haro) y los alifáticos (Hali) es de 0.51 (Haro/Hali). Esta relación se estimó mediante deconvolución manual de las bandas correspondientes, considerando una forma gausiana para las mismas, e integración de éstas.

El análisis de la distribución de los hidrógenos aromáticos o, lo que es lo mismo, el modo en que los anillos aromáticos están sustituidos, se puede realizar utilizando las bandas que se encuentran en la zona del espectro entre 890-690 cm^{-1}. Respecto a la asignación de estas bandas existe una importante controversia en la literatura. Si bien existen autores que asignan cada banda a un tipo específico de sustitución [6,15,17], otras fuentes muestran que cada banda puede contener las contribuciones de distintos tipos de sustituciones [13]. De todos modos, lo que sí puede deducirse es la escasa presencia de monosustitución, dado que a 690 cm^{-1} aparece una banda de muy pequeña intensidad comparadas con las bandas que aparecen entre 890-700 cm^{-1}, y que la di- y trisustitución es significativa.

Otra banda asociada a las estructuras aromáticas es la que se encuentra a 1600 cm^{-1}. Esta banda es típica de la tensión de los enlaces C=C de anillos aromáticos (1600 cm^{-1}), la cual en nuestra brea se ha desplazado a 1608 cm^{-1}, debido posiblemente a la presencia en los anillos aromáticos de sustituyentes fenólicos y de puentes metilénicos [17]. Por otra parte, el hombro observado entorno a 1500 cm^{-1} indica la existencia de moléculas con gran número de anillos aromáticos condensados [15], si bien éstas existen en baja proporción, en concordancia con la pequeña cantidad de IQ encontrada (Tabla I). Esto está de acuerdo con lo recogido en la literatura, según lo cual las breas procedentes de petróleo se caracterizan por presentar una pequeña cantidad de estas moléculas, mientras que en las breas procedentes de alquitrán de carbón existe una mayor cantidad de este tipo de moléculas [9].

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Por último, la banda que se observa a 1900 cm^{-1} también puede estar relacionada con las estructuras aromáticas. En un principio, la asignación de esta banda resulta difícil. Algunos autores la asocian a la existencia de grupos alénicos (1940 cm^{-1}) (dobles enlaces conjugados C=C=C) [17]. Otros autores la han asignado a anhidridos succínicos (1870 cm^{-1}) [19]. También podría ser debida a la presencia de organometálicos formados entre un metal de transición y el grupo carbonilo [19]; sin embargo, dada la ausencia de metales en nuestra brea queda descartada esta posibilidad. Por último, también puede estar asociada a las bandas de absorción debidas a la combinación y al sobretono características de compuestos aromáticos de forma que, según el tipo de sustitución que presentan los anillos, aparecen distintas bandas entre 2000-1660 cm^{-1} [13].

En vista de que la señal a 1900 cm^{-1} es bastante intensa y dado que la brea presenta una cantidad elevada de anillos aromáticos (deducido por el elevado grado de aromaticidad (C/H) y la intensa señal del espectro FTIR a 1608 cm^{-1}), la posible asignación más correcta sería la asociada con las bandas relacionadas con las estructuras aromáticas. En este sentido, la combinación y el sobretono en compuestos aromáticos siempre origina varias bandas cuya intensidad y número de onda depende del número de sustituciones existentes en el anillo aromático [13]. La aparición de una banda intensa a 1900 cm^{-1}, sugiere que las sustituciones más probables son bi- y trisustituciones.

c. Estructuras pertenecientes a grupos oxigenados. Para el estudio de las estructuras pertenecientes a grupos oxigenados se analizaron las bandas del espectro a 3500-3300 cm^{-1} (asignada a la vibración de tensión de enlaces O-H (ν_{O-H}), 1800-1650 cm^{-1} (asignada a la vibración de la tensión de enlaces C=O), 1320-1000 cm^{-1} (vibración de la tensión de enlaces C-O y a la deformación de enlaces O-H) [13].

En la zona entre 3500-3300 cm^{-1} se encuentra un pico a 3457 cm^{-1} característico de la tensión de enlaces O-H que pertenecen a grupos hidroxilos de alcoholes alifáticos

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

y fenoles (no descartándose la existencia de enlaces N-H). El hecho de que esta banda, que normalmente aparece a 3600 cm^{-1}, se haya desplazado a 3450 cm^{-1} indica posiblemente que los grupos -OH se encuentran interaccionando con otros grupos oxigenados formando puentes de hidrógeno [17].

En la zona entre 1340-1000 cm^{-1} se aprecia un pico muy claro a 1033 cm^{-1}, debido a la deformación C-O-H de alcoholes primarios y a la tensión de los enlaces C-O-C de éteres aromáticos [21]. La zona ancha que aparece a 1340-1110 cm^{-1} es de difícil asignación debido a que se solapan las bandas debidas a la vibración de los enlaces C-O pertenecientes a distintos grupos oxigenados (alcoholes, fenoles, éteres, ésteres y a cetonas unidas a grupos aromáticos [21]).

La zona entre 1740-1680 cm^{-1} se asigna a la tensión de los enlaces C=O, donde se solapan la contribución de los distintos tipos de grupos funcionales que contiene grupos carbonilo. La débil intensidad de esta banda refleja el bajo contenido de oxígeno de la brea (en concordancia con el análisis elemental de la brea -Tabla 1-). Por último, la presencia de bandas a 2727 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} podría sugerir la existencia de una cierta cantidad de grupos aldehidos (bandas debidas a la tensión y deformación del enlace C-H, respectivamente). Sin embargo hay que destacar que la banda a 2727 cm^{-1}, tal y como se comentó en el análisis de las estructuras alifáticas, puede corresponder a la vibración de la tensión de enlaces C-H pertenecientes a estructuras puente entre tres anillos aromáticos [21].

Como resumen de todo lo comentado sobre la caracterización de la brea se puede decir que la brea empleada está constituida fundamentalmente por carbono, poseyendo una cantidad apreciable de hidrógeno. Estos dos elementos se encuentran en la brea en forma de hidrocarburos, en su mayor parte de anillos aromáticos que presentan un elevado grado de sustitución, si bien apenas forman estructuras aromáticas muy condensadas. Los hidrocarburos alifáticos sustituyentes se encuentran formando

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

estructuras cíclicas saturadas y puentes entre los anillos aromáticos, no presentando cadenas alifáticas mayores de tres carbonos. La brea posee un contenido escaso en oxígeno en forma de alcoholes, carbonilos y carboxilos, sin descartar la presencia de pequeñas cantidades de nitrógeno y azufre. Destacar que todas estas moléculas presentan una estabilidad térmica elevada.

3.2. Hilado de la brea.

El hilado de la brea supone el calentamiento del material en una atmósfera inerte hasta una temperatura superior al punto de reblandecimiento (543-553 K en nuestro caso), con el fin de que el material se encuentre en un estado fundido. Posteriormente, se fuerza la salida de la brea para realizarse el hilado. A este respecto, se observó como el diámetro de las fibras obtenidas está determinado por el diámetro del orificio, por la presión de nitrógeno y por la velocidad de giro de la bobina.

De acuerdo con este procedimiento, para que la brea pueda ser hilada debe tener una viscosidad y una temperatura de reblandecimiento adecuadas. La viscosidad es importante, ya que si ésta es elevada, el fundido a la salida del orificio tenderá, por acción de la tensión superficial, a formar una gota en vez de fluir en forma de filamento. Además, la temperatura de reblandecimiento debe encontrase entorno a temperaturas a las cuales la reactividad del oxígeno frente a las moléculas de la brea no sea elevada, con el fin de evitar el quemado de las fibras.

Aparéntemente el proceso de hilado no implica ninguna reacción química, únicamente el fundido de la brea, por lo cual no es de esperar un cambio apreciable en las propiedades químicas de la fibra de brea. Este aspecto queda reflejado en la Fig 4 (espectro b), donde se muestra el espectro FTIR de la fibra de brea resultante. Es de destacar que este espectro es prácticamente idéntico al obtenido para la brea sin hilar (Fig 4 espectro a), lo cual muestra que el proceso de hilado no afecta a la composición

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

química del material. La diferencia más importante entre ambos espectros es que la brea hilada presenta un ligero aumento en la intensidad de la banda que se encuentra entorno a 1700 cm^{-1}. Este hecho indica que la brea hilada contiene una cantidad de grupos carbonilo algo mayor, que puede haberse formado durante el contacto que existe entre la brea y el aire desde su salida del depósito (a temperaturas entorno a 540 K) hasta la bobina donde se realiza el enrollamiento.

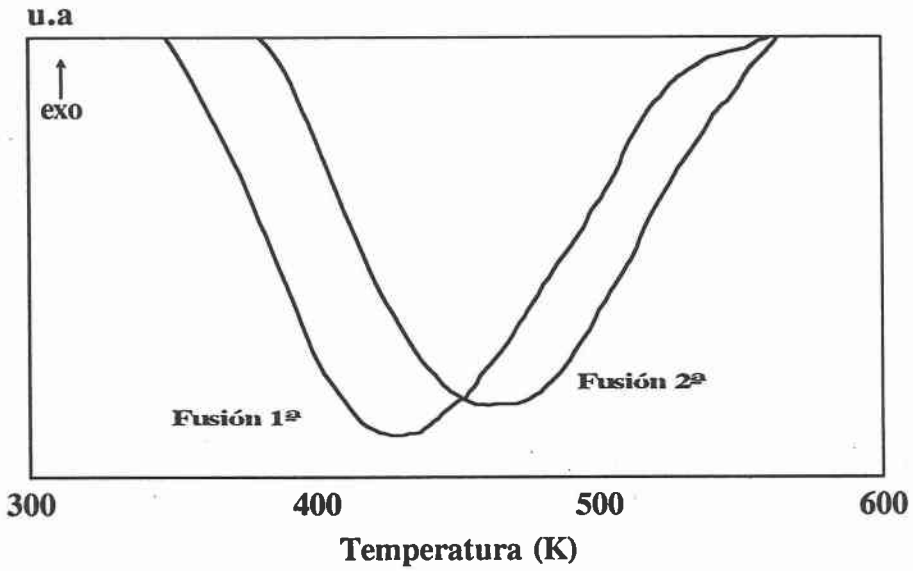


Figura 5. Curvas ATD del estudio de la fusión de la brea.

A pesar de que el hilado no involucra ninguna reacción química importante, el proceso de fusión, que ocurre durante el mismo, puede originar diferencias en las propiedades físicas del material tras la solidificación (por ejemplo en la viscosidad). La reversibilidad de este proceso se ha estudiado mediante ATD. La Fig 5 presenta las curvas resultantes de dos sucesivas fusiones de la misma brea. Se puede observar que la temperatura de pico de la segunda transición se desplaza a temperaturas superiores (469 K frente a 434 K para la primera fusión) y que el área de la curva de ATD (relacionada con la entalpía del proceso [22]) disminuye un 17%. Estos resultados

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

muestran que la fusión de esta brea no es completamente reversible, lo cual significa que durante este proceso está ocurriendo un cambio en la ordenación molecular, que no supone reacciones químicas, favorecido por interacciones intermoleculares del tipo van der Waals o puentes de hidrógeno. Como consecuencia de ello, la brea sometida a la primera fusión y solidificación tiene una temperatura de reblandecimiento y viscosidad superiores respecto al material original.

Estos cambios en sus propiedades físicas pueden ser de gran importancia durante la fabricación de las fibras de carbón, concretamente durante el hilado. En este sentido, si durante el hilado de la brea disminuyera la temperatura del depósito hasta tal punto que comenzara la solidificación, pudiera ocurrir que el material resultara inservible por el aumento de la temperatura, como consecuencia del aumento en la viscosidad y temperatura de reblandecimiento producidos. También hay que indicar que en el caso contrario de que durante la fusión de la brea se produjera un aumento en la temperatura, podría comenzar la volatización parcial con lo que se inutilizaría el material. En vista de ésto, resulta clara la importancia del control de la temperatura a la cual se ha de encontrar la brea durante el hilado y la estabilidad térmica de la misma.

3.3. Estabilización.

Se puede decir que la etapa de estabilización es, junto con el hilado, una de las más importantes de la tecnología de la fabricación de fibras de carbón. Una vez hilado el material, éste se somete a un proceso de oxidación, normalmente en aire y a temperatura moderada, con el fin de obtener una fibra estabilizada que pueda ser calentada a temperaturas elevadas (es decir, carbonizada) sin que reblandezca. De hecho, sólo un precursor debidamente estabilizado puede ser utilizado para obtener FC.

Los procesos fisicoquímicos que intervienen en la estabilización de las fibras son complejos (dado que el material de partida también lo es) y están poco definidos. En

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

principio se consideran dos posibles mecanismos de estabilización [23]: a) la adición de oxígeno a una molécula orgánica, lo cual eleva su punto de fusión y ebullición y/o b) la formación de enlaces cruzados entre moléculas. Dada la complejidad de los procesos involucrados y la importancia que tiene esta etapa en la fabricación de las FC, se han realizado numerosas investigaciones con el fin de profundizar en las reacciones que tienen lugar y en el efecto del proceso de estabilización en las propiedades finales de las FC [17, 23-26]. Hay que destacar que en la mayoría de los casos el estudio se ha realizado con breas mesofásicas [23-25], mientras que poco se ha profundizado en el caso de breas isotrópicas [17, 26].

A continuación se analizan los procesos que ocurren durante la estabilización de las fibras de una brea isotrópica siguiendo el proceso utilizado en la preparación de las FC de este trabajo. Para ello, se ha utilizado la termogravimetría, para seguir las variaciones de peso en la estabilización y la espectróscopia IR para analizar las características estructurales de las fibras durante su oxidación.

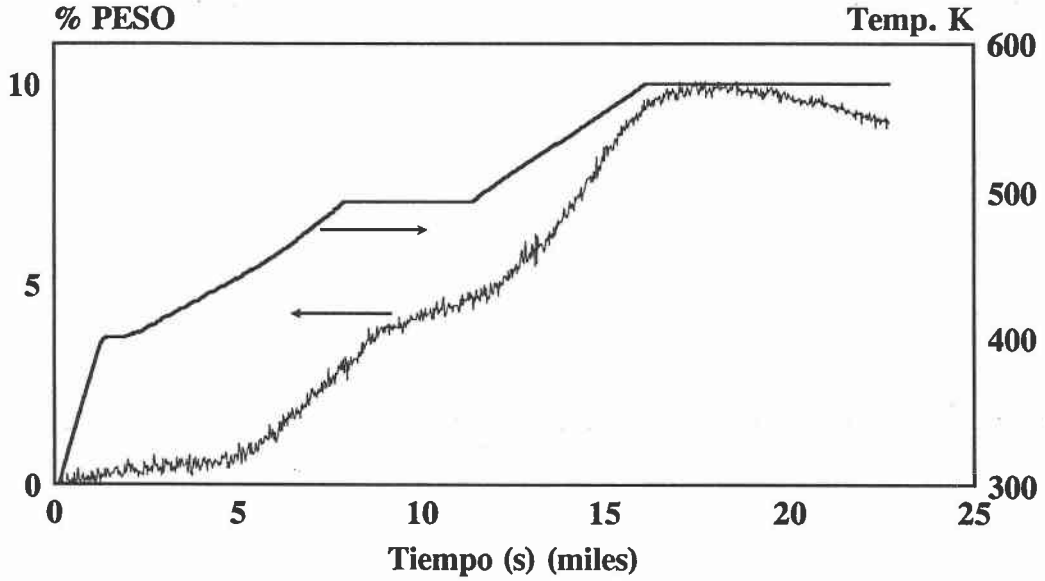


Figura 6. Curva TG del proceso de la estabilización de las fibras de brea.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Oxidación de las FC durante la estabilización. La Figura 6 muestra la variación de peso en las fibras de brea observada durante el proceso de estabilización utilizado. La estabilización de las fibras se realiza, en un principio, a temperaturas inferiores a la temperatura de reblandecimiento (T_r= 540 K) para que así se produzca la estabilización del material sin ocasionar su fusión. En este sentido, el programa se ha optimizado para conseguir una cantidad suficiente de oxígeno a temperaturas inferiores a la T_r. Hay que señalar, que en el caso de las breas, la velocidad de aumento de T_r con la oxidación a temperaturas bajas es muy lenta, por lo cual la velocidad de calentamiento del programa también debe serlo [25]. Por este motivo, el calentamiento de las fibras se realiza inicialmente a una velocidad baja (1 K/min) (observándose el comienzo de la ganancia de peso a 448 K), existiendo una etapa de mantenimiento a 493 K. Con estas etapas iniciales, se conseguirá un aumento en la T_r que permitirá calentar la brea a temperaturas superiores a la T_r inicial para introducir más oxígeno al seno de las fibras. Se puede observar que a la temperatura máxima (573 K), si bien se consigue la máxima ganancia de peso (10%), también se produce una clara disminución en el mismo conforme aumenta el tiempo de permanencia a esta temperatura, lo cual indica que está ocuriendo la gasificación del material carbonoso por el oxígeno. Es de destacar que estudios realizados sobre las reacciones químicas involucradas mediante FTIR-TG [23] muestran que ya a temperaturas bajas comienza el desprendimiento de H_2O, procedente de la oxidación de las moléculas de la brea y de la formación de enlaces intermoleculares, y CO y CO_2, resultantes de la descomposición de los complejos oxigenados formados en la superficie. Por tanto, a partir de experimentos como el mostrado de la Figura 6 no se puede determinar la cinética de la estabilización ya que no es posible diferenciar los productos de las reacciones de oxidación de las moléculas de la brea (que aumentan la T_r y forman enlaces intermoleculares), de los productos de la gasificación de la brea por O_2. Es por esto, por lo que es necesario considerar el experimento de TG sólo como una orientación sobre la etapa de estabilización.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

a. Análisis estructural de las fibras oxidadas. El estudio de los cambios estructurales sufridos por las fibras durante la oxidación se ha realizado analizando los espectros FTIR resultantes en diferentes momentos del programa de estabilización seleccionado de acuerdo con la ganancia de peso observada en Figura 6. De este modo, se han tomado muestras de las fibras a las siguientes temperaturas y/o tiempos: i) 403 K, temperatura a la cual no ha comenzado el aumento de peso en el experimento de TG (Figura 7a); ii) 448 K, temperatura en la que comienza el aumento de peso (Figura 7b); iii) 493 K a tres tiempos diferentes (Figura 7c, t=0, y Fig 8, t=0, 30, 60 min.); iv) 493 K, 60 min. (Figura 9a) y 533 K (Figura 9b) y v) 573 K a t=0, 30 min.(Figura 9c y 9d). Por otra parte, en la Figura 10 se ha representado la evolución de la relación H_{aro}/H_{ali} (obtendida mediante el cálculo de áreas integradas de las bandas H_{aro}= banda 3045 cm^{-1} y H_{ali}= banda 2960-2800 cm^{-1}).

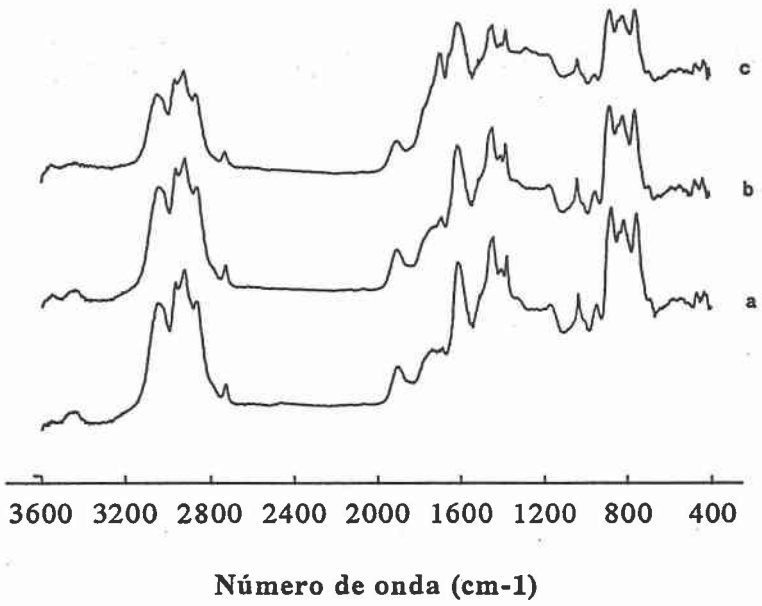


Figura 7. Espectro FTIR para muestras a 403 K, 448 K y 493 K.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

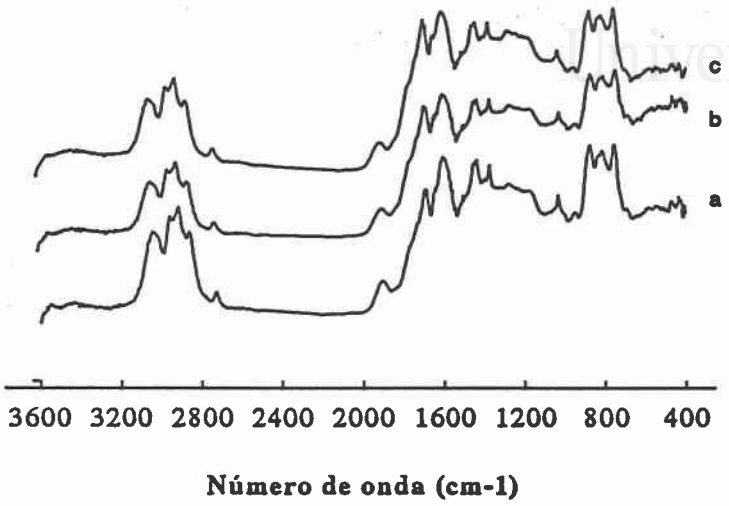


Figura 8. Espectro FTIR de muestras a 493 K a tiempos diferentes.

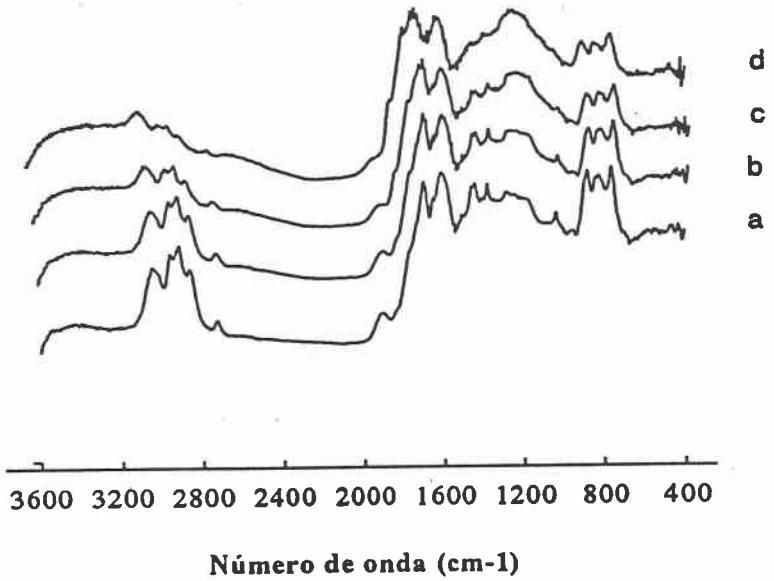


Figura 9. Espectro FTIR de fibras a 493, 533 y 573 K (t=0 y 30 min)

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

De la comparación de las Figuras 7-9 se observa la relación existente entre los cambios en los espectros FTIR y la ganancia de peso que sufre la fibra (Figura 6). En primer lugar, hay que comentar que hasta que no comienza la ganancia de peso no hay cambios importantes en el espectro FTIR respecto al que presenta la fibra sin estabilizar como se deduce al comparar la Figura 7a con la Figura 4b. Se observa que los cambios mayores sufridos en los espectros corresponden a muestras que han experimentado una ganancia de peso importante (comparar Figura 7 con Figura 9).

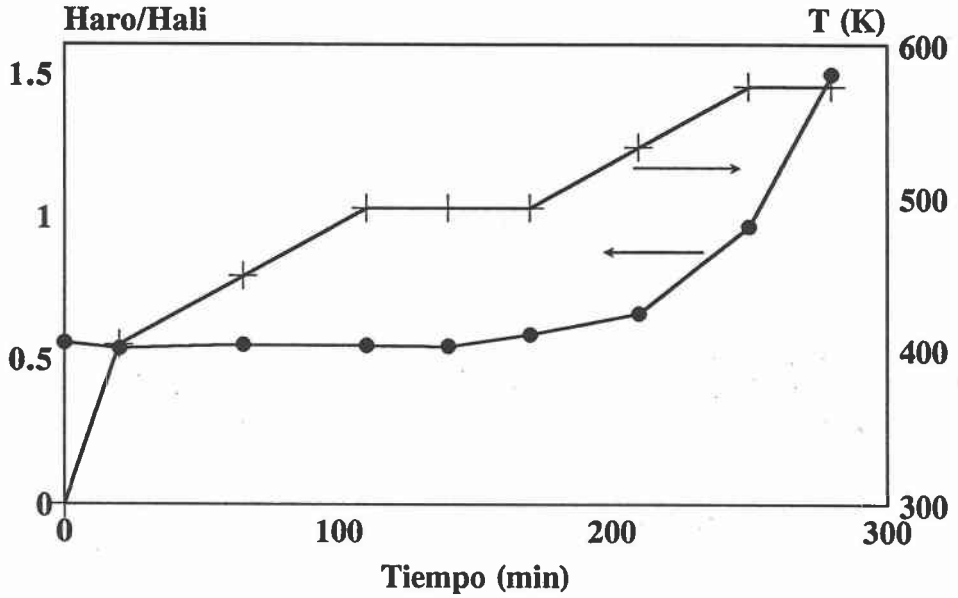


Figura 10. Evolución de la relación Haro/Hali con el grado de oxidación.

A la temperatura de 448 K, a la cual se inicia la ganancia de peso, se aprecia los primeros cambios en el espectro FTIR (Fig 7b). En este sentido se observa un aumento en la zona a 1700 cm^{-1} (correspondiente a grupos carbonilos) y la aparición de un nuevo pico a 3550 cm^{-1} (vibración de grupos hidroxilos libres) sin producirse cambios significativos en las bandas C-H (2800-3100 cm^{-1}, 1375-1440 cm^{-1} y 700-900 cm^{-1}). Esto muestra el inicio de la oxidación de la fibra que posiblemente está restringido a la superficie de la misma para estas temperaturas. Hay que destacar que

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

esta oxidación superficial inicial es importante ya que evita el pegado de las fibras durante la posterior oxidación a temperaturas superiores [25].

Al alcanzar la temperatura de 493 K (t=0) se observa un aumento de peso de un 4% (Figura 6). El espectro FTIR para este punto de la estabilización (Figura 7c) muestra un aumento importante en la zona a 1700-1650 cm^{-1} (carbonilos y carboxilos - fundamentalmente ácidos carboxílicos) y la aparición de nuevas bandas a 1740-1780 cm^{-1} (carboxilos y anhidridos) y 1250 cm^{-1} (vibración C-O), acompañado de la disminución de las bandas correspondientes a H_{aro} y H_{ali} (3100-2800, 1440-1375, 900-700). En el espectro FTIR se puede observar que la banda a 870 cm^{-1} disminuye en mayor medida que las que aparecen a 700 y 830 cm^{-1}, indicando la mayor reactividad de los H_{aro} correspondientes a anillos aromáticos muy sustituidos. Respecto a los H_{ali}, la disminución sufrida por la banda a 1440 cm^{-1} en relación a la banda a 1375 cm^{-1} sugiere que los grupos metileno se consumen en mayor proporción que los metilo. Por otra parte, en la Figura 10 se observa que hasta estas temperaturas la relación H_{aro}/H_{ali} permanece constante, lo cual indica que los hidrógenos consumidos hasta esta temperatura presentan similar reactividad. Dado que la fortaleza de enlace C_{aro}-H es mayor que la de C_{ali}-H, es razonable pensar que los H_{ali} presenten una mayor reactividad. El que hasta estas temperatura relativamente bajas ambos presenten similar reactividad está indicando que existen H_{aro} de reactividad exaltada. Este resultado estaría de acuerdo con lo encontrado por otros autores quienes han observado una exaltación en la reactividad de los H_{aro} adyacentes a un sustituyente metilo del anillo aromático [24]. Por otra parte, el espectro FTIR para esta muestra (T=493 K, t=0) (Figura 7c) presenta un aumento importante en la banda a 3200-3600 cm^{-1}, mostrando la existencia de una cantidad importante de grupos carboxílicos y alcoholes con puentes de H en la fibra.

Dados el aumento de peso producido al estabilizar y los cambios observados en el espectro FTIR (Figura 7c), la temperatura se mantiene constante durante una hora,

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

con el fin de conseguir una mayor entrada de oxígeno en el seno de la fibra y así hacer efectiva la estabilización de la brea. A partir de este momento, se producen cambios importantes en los espectros obtenidos a t=0 y t=30 min. (Figura 8). Así, se observa la disminución de las bandas C-H (2800-3100 cm^{-1}), el aumento la banda a 3450 cm^{-1} (indicando la desaparición de grupos OH libres), un aumento apreciable en la banda a 1700 cm^{-1} y la aparición de un hombro a 1780 cm^{-1} para mayores tiempos de permanencia (Figura 8b). Por una parte, la disminución de la banda a 2800-3100 cm^{-1} indica que tanto los H_{aro} como los H_{alif} están siendo atacados por el O_2, apreciándose que a partir de t=30 min comienza a predominar el consumo de los H_{alif} (Figura 10). Por otra parte, se observa que la disminución mayor de hidrógenos aromáticos sigue correspondiendo a la de los anillos aromáticos más sustituidos (banda 870 cm^{-1}), lo cual está de acuerdo con la reactividad mayor que muestran los hidrógenos pertenecientes a anillos aromáticos muy sustituidos [25]. Además, también se aprecia que el consumo más importante en los hidrógenos alifáticos corresponde a los grupos metileno (la banda a 1440 cm^{-1} disminuye en mayor proporción que la de 1375 cm^{-1})

Hay que destacar cómo la banda característica de los enlaces C=C (1608 cm^{-1}) apenas varía, lo cual es razonable ya que, en las condiciones a las que se realiza la estabilización, no es de esperar que los anillos aromáticos sean atacados por el oxígeno.

Acabado este régimen isotermo a 493 K, se continúa con un calentamiento lento de las fibras (1 K/min) hasta 573 K (Figura 9). Con este aumento de la temperatura se observa un aumento progresivo de las bandas entorno a 1860-1760 cm^{-1} (anhidridos, posiblemente aromáticos [17, 26]), 3450 cm^{-1} y 1250 cm^{-1} (asociadas con grupos -OH y enlaces C-O, respectivamente). También se aprecia que a estas temperaturas se produce un mayor consumo de los H_{ali} que de los H_{aro}, que se refleja en la disminución de las bandas entre 2800-3000 cm^{-1} con respecto a la que aparece a 3045 cm^{-1}. Este hecho también se observa en la Figura 10 con el aumento importante de la relación H_{aro}/H_{ali}. El espectro obtenido a 573 K (t=0) (Figura 9c), muestra claramente la

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

disminución de la banda a 870 cm^{-1} (correspondiente a H_{aro} aislados presentes en anillos aromáticos), en concordancia con lo observado a temperaturas inferiores. Para tiempos de oxidación elevados a 573 K (Figura 9d), el espectro FTIR muestra un gran aumento en la banda a 3450 cm^{-1} y a 1250 cm^{-1} y la desaparición casi total de las bandas relacionadas con los H_{ali}.

El aumento claro de las bandas correspondientes a los grupos anhidridos a esta temperatura, es reflejo del predominio de las reacciones de deshidratación de los ácidos carboxílicos a temperaturas elevadas.

Por último, hay que destacar que tras el proceso de estabilización, la banda a 1608 cm^{-1} permanece prácticamente constante, mostrando que en estas condiciones experimentales los anillos aromáticos presentes no se ven afectados por el oxígeno.

A la vista de todos estos hechos, se puede establecer, a modo de resumen, las tendencias generales de la estabilización oxidativa. La estabilización (<448 K) se realiza inicialmente mediante una oxidación superficial de las fibras [27], no apreciándose cambios apreciables en los H_{aro} y H_{ali}. A temperaturas superiores (>448 K) se observa una oxidación de las fibras importante con consumo de H_{aro} y H_{ali}, generándose una cantidad de alcoholes, grupos carbonilos y grupos carboxilos notable. A temperaturas de 573 K se llegan a consumir los H_{ali}, comenzando a ser destacable la formación de anhidridos (los cuales posiblemente originan enlaces intermoleculares). Los anillos aromáticos no se ven afectados por la estabilización.

Como consecuencia del proceso de hilado y de estabilización, tras la etapa de carbonización se han conseguido fibras de carbón con un rendimiento de un 70%, cuyo diámetro varía entre 20-40 μm y con una tensión de ruptura de 210 MPa. De acuerdo con estas propiedades las fibras obtenidas pertenecen al grupo de fibras de uso general [28].

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

4. CONCLUSIONES.

La brea empleada está constituida fundamentalmente por carbono e hidrógeno, los cuales se encuentran en su mayor parte formando anillos aromáticos (presentando éstos un cierto grado de sustitución), que poseen una elevada estabilidad térmica. La brea no contiene volátiles ligeros.

El programa seguido para la preparación de FC, adaptándose a las características de esta brea, ha permitido estabilizar apropiadamente la fibra de brea, la cual puede ser sometida a un proceso de carbonización. En el hilado de la brea no se aprecian cambios en la composición química de la misma.

Durante la estabilización, la fibra hilada aumenta de peso fruto de la captación de oxígeno, la cual se realiza desde la superficie hacia el interior de la fibra conforme aumenta el grado de estabilización. Con la estabilización se produce una disminución en el número de hidrógenos, produciéndose, hasta temperaturas de 500 K, una pérdida relativa similar de los hidrógenos alifáticos y aromáticos, mientras que a partir de esta temperatura se observa una disminución relativa de los hidrógenos alifáticos mayor. Con la estabilización se forman diversos grupos oxigenados, predominando alcóholes, carbonilos y carboxilos a temperaturas relativamente bajas (500 K) y la formación de grupos anhidridos y ésteres a temperaturas superiores.

5. REFERENCIAS.

1. J. B. Donnet. y R. C. Bansal; *Carbon Fibers,* International Fiber Science and Technology series, Vol 10. Marcel Dekker, New York (1990).
2. H. A. Kreme; *Chemistry and Industry*, 18, 702 (1982).
3. B. Charopey; *Proc. International Carbon Conference,* 17, Baden-Baden

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

(Alemania) (1986).

4. M. Zander; *Fuel*, **66**, 1459 y 1536 (1987).
M. Zander; *Fuel*, **69**, 1206 (1990).
5. J. Lahaye, R. P. Ehrburger, J. L. Saint-Romain y P. Counders; *Fuel*, **66**, 1467 (1987).
6. M. D. Guillen, M. J. Iglesias, A. Domínguez y C. G. Blanco; *Energy & Fuels*, **6**, 518 (1992).
7. B. S. Rhee, S. K. Ryu y S. J. In; *Proc. International Carbon Conference*, 491, Newcastle (Gran Bretaña) (1988).
8. H. Toshima, I. Mochida, Y. Korai, K. Murakami y T. Hino; *Proc. International Carbon Conference*, 141. Santa Barbara (USA) (1991).
9. B. Rand, A. J. Hosty y S.West; *Introduction to Carbon Science*, (Ed. H. Marsh), 75, Butterworths (1989).
10. A. M. Martínez Alonso, J. Bermejo, M. Granda y J. M. D. Tascón; *Fuel*, **71**, 611 (1992).
11. J. W. Stadelhofer; *Carbon*, **17**, 301 (1979).
12. J. S. Hayward, B. Ellis y B. Rand; *Carbon*, **26**, 71 (1988).
13. A. L. Smith; *Applied IR espectroscopy*, Chemical Analisis, Vol. 54, (Eds. P. J. Elving y J. D. Winefordner). J. Wiley & Sons (1979).
14. K. H. Michelion y W. I. Frisen; *Fuel*, **69**, 1271 (1990).
15. V. Calemma, R. Rausa, R. Margarit y E. Girardi; *Fuel*, **67**, 764 (1988).
16. S. Eser y R. G. Jenking; *Carbon*, **27**, 889 (1989).
17. C. Q. Yang y F. R. Sims; *Pre. pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **37**, 1251 (1992).
18. M. J. Wornat y P. F. Nelson; *Energy & Fuels*, **6**, 136 (1992).
19. S. Ram, D. K. Saraswot y K. A. Narayan; *Fuel*, **69**, 512 (1990).
20. K. Nakamoto; *IR and Raman Spectra of Inorganic and Coordination compounds*. John Wiley & Sons (1978).
21. K. Bukka, J. D. Miller y A. G. Obsand; *Energy & Fuels*, **5**, 333 (1991).

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Volver al índice/Tornar a l'índex

22. W. W. M. Wendlant; *Thermal Methods of Analysis*, Chemical Analysis, Vol. 19, (Eds. P. J. Elving y I. M. Kolthoff). Intersciense Publishers (1985).

23. J. G. Lavin; *Carbon*, **30**, 351 (1992).

24. Y. Korai, M. Nakamura y I. Mochida; *Carbon*, **29**, 561 (1991).

25. T. Matsumoto. y I. Mochida; *Carbon*, **30**, 1014 (1992).

26. C. Q. Yang y J. R. Simms; *Carbon*, **31**, 451 (1993).

27. T. Kasuh y H. Marsh; *Proc. International Carbon Conference*, 452. New Castle (Gran Bretaña) (1988).

28. S. Otani y A. Oya; *Petroleum-derived Carbons* (Eds. J. D. Bacha, J. W. Newman y J. L. White), ACS Symposium Series, Vol. 303, 323 (1986).

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

III. CARACTERIZACION DE LAS BREAS DE ORIGEN CARBOQUIMICO.

III. CARACTERIZACION DE LAS BREAS DE ORIGEN CARBOQUIMICO.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1. INTRODUCCION.

La caracterización de las breas es un aspecto de especial relevancia a fin de determinar las cualidades que poseen para su uso en la preparación de diversos materiales. Tradicionalmente, las breas han sido empleadas para la fabricación de electrodos de grafito y ánodos de carbón [1], si bien también se han introducido en la preparación de nuevos materiales como las fibras de carbón (FC) [2]. Desde un punto de vista industrial, se utiliza una serie de parámetros para caracterizar y determinar la aplicabilidad de las breas (porcentaje en insolubles en tolueno -IT- y en quinoleina -IQ-, relación H/C y temperatura de reblandecimiento -Tr-). Hay que destacar que estos parámetros son sólo orientativos y que, en muchas ocasiones, estas especificaciones no son válidas. Así se ha observado que breas con estas mismas especificaciones muestran un comportamiento térmico distinto [3].

Considerando el interés de las breas en la preparación de diversos materiales, resulta necesario llevar a cabo una caracterización detallada con el fin de determinar sus cualidades para una aplicación dada. Esta caracterización se debe extender a analizar su estructura molecular y su comportamiento fisicoquímico durante y tras determinados tratamientos térmicos.

Una de las técnicas que resulta interesante para este fin es la espectroscopía infrarroja, la cual proporciona información acerca de la estructura molecular y su evolución durante una reacción [4]. Permite llevar a cabo una caracterización semicuantitativa al dar información sobre el grado de aromaticidad de la misma y la presencia de grupos funcionales.

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

En el proceso de la aplicación y/o transformación de las breas en la elaboración de nuevos materiales, una de las principales cualidades de las breas es su comportamiento al ser sometidas a un tratamiento térmico. Por tanto, para una mejor caracterización del comportamiento fisicoquímico de las breas diversos autores han empleado el Análisis Térmico [5,6].

Es de destacar que la caracterización de las breas resulta sumamente difícil debido al enorme número de compuestos que la componen. Con el fin de simplificar y así facilitar su caracterización, se realiza el fraccionamiento de las mismas con el empleo de distintos disolventes orgánicos [7], lo que da lugar a fracciones con un menor número de constituyentes. De hecho, a título de ejemplo acerca de la utilidad del empleo de disolventes para la caracterización de las breas, es de reseñar el trabajo realizado por Wagner y col. [8] quienes mostraron que las propiedades más generales que caracterizan a las breas (temperatura de reblandecimiento, rendimiento en coque,..) se pueden expresar como funciones lineales de los porcentajes de insolubles en quinoleina y en tolueno que poseen.

El objetivo de esta Memoria de Tesis está relacionado con la preparación de FC a partir de breas de petróleo y de alquitrán de carbón y el del presente capítulo con la caracterización de cuatro breas comerciales de alquitrán de carbón, no aptas para la preparación de FC. En este sentido, y con el fin de adquirir conocimientos sobre las características que debe poseer una brea útil para la preparación de FC, en el capítulo anterior se ha abordado el estudio de una brea comercial de petróleo [9]. Tomando como referencia tal brea, a continuación se discute la caracterización de las breas carboquímicas realizada mediante análisis elemental, extracción con disolventes, análisis térmico y espectroscopía infrarroja (FTIR).

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

2. EXPERIMENTAL.

Para la realización de este trabajo, se han utilizado cuatro breas suministradas por dos compañías españolas. Denominaremos A y B a las procedentes de Bilbaina de Alquitranes, y C y D a las de Industrial Química del Nalón, S. A. Las breas A y B han sido obtenidas mediante destilación hasta 653 K, mientras las C y D han sido obtenidas mediante destilación a vacío hasta 653 K. Junto con éstas también se muestran los resultados de la caracterización de una brea comercial de petróleo (P) tomada como referencia ya que, convenientemente tratada, es una brea apropiada para la preparación de FC, por su hilabilidad y fácil estabilización.

Se ha realizado el análisis elemental de las breas, empleando un equipo Carlo Erba EA 1108. La extracción con disolventes (Benceno, Tolueno, Quinoleina, Tetrahidrofurano y Diclorometano) se realizó mezclando 1g de brea en 100 ml de disolvente a una temperatura de 353 K durante 1/2 hora (normas ASTM D-2317-66 y ASTM D-2318-66).

Los experimentos FTIR se realizaron en un equipo FTIR-DR (Nicolet 510P). La asignación de las distintas bandas que se presentan se ha hecho en base a lo recogido en la literatura [10,11].

Se realizaron experimentos de termogravimetría y análisis térmico diferencial (TG-ATD), utilizando una termobalanza SETARAM TG-DSC92. Unos 5 mg de brea se calentaron en atmósfera de helio (flujo 60 ml/min) a una velocidad de 20 K/min hasta 1273 K.

Las fracciones de insolubles en tolueno -IT- e insolubles en quinoleina -IQ- de cada una de las breas también han sido caracterizadas empleando los mismos sistemas experimentales que los usados para las breas de partida.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

3. RESULTADOS Y DISCUSION.

3.1. Caracterización de las breas

3.1.1 Análisis elemental, extracción con disolventes y temperatura de reblandecimiento.

En la Tabla I se presentan los resultados obtenidos mediante el análisis elemental, la extracción con tolueno (IT) y quinoleina (IQ), junto con la temperatura de reblandecimiento (Tr) de diferentes breas estudiadas.

Tabla I. Características de las breas de alquitrán carbón y de petróleo.

	Comp. elemental (% peso)					Insol. (% peso)		
	C	H	N	$S+O_{dif}$	H/C_{at}	IT	IQ	Tr K
A	92.13	4.46	0.77	2.64	0.58	44	22	383
B	91.85	4.79	0.79	2.65	0.62	19	3	346
C	92.86	4.32	0.70	2.13	0.56	40	27	393
D	92.90	4.33	0.68	2.19	0.56	41	22	378
P	93.30	6.60	0.00	0.1	0.81	0.3	0	352

Los resultados obtenidos mediante análisis elemental indican que estas breas están compuestas mayoritariamente por carbono, conteniendo una cantidad apreciable de hidrógeno, mientras que la presencia de oxígeno, azufre y nitrógeno es escasa. Por otro lado, el bajo contenido en hidrógeno y el alto contenido en carbono ó, lo que es lo mismo, la baja relación H/C indica el importante grado de aromaticidad de estas breas. Si se comparan estos valores con el obtenido para la brea de petróleo (H/C=0.81), se

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

observa que poseen una mayor aromaticidad, lo cual está de acuerdo con lo encontrado en la bibliografía [12].

En cuanto a la extracción con disolventes, hay que destacar el porcentaje elevado de insolubles que presentan estas breas, a excepción de la brea B, comparado con los obtenidos con la brea de petróleo. Esto está en concordancia con lo recogido en la literatura, según lo cual las breas procedentes de petróleo se caracterizan por presentar una cantidad pequeña de moléculas insolubles en quinoleina, mientras que en las breas procedentes de alquitrán de carbón existe una cantidad mayor de este tipo de moléculas [13]. Diversos autores han demostrado que la fracción de IQ está compuesta mayoritariamente de moléculas con un número de anillos aromáticos condensados elevado [14]. Por lo tanto, otro dato que se puede obtener del fraccionamiento con disolventes es la presencia de tales compuestos, lo cuales son numerosos en las breas de origen carboquímico, a excepción de la brea B. El menor contenido en IQ de la brea B está de acuerdo con la mayor relación H/C obtenida para esta brea y su menor temperatura de reblandecimiento.

Un aspecto negativo a destacar de estas breas es la temperatura de reblandecimiento baja que poseen, en comparación con las que presentan las que se usan en la preparación de fibras de carbón (entorno a 473-603 K). Estas temperaturas de reblandecimiento bajas les hacen inservibles para su uso en la fabricación de FC. Por lo tanto, han de ser sometidas a tratamientos que permitan elevar dicha temperatura [15].

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

3.1.2 Análisis FTIR.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En la Figura 1 se muestran los espectros FTIR obtenidos para las distintas breas de alquitrán de carbón y para la brea de petróleo.

Como se puede apreciar, los espectros son muy similares para las cuatro breas de alquitrán de carbón, mientras que se observa una diferencia clara entre éstos y el de la brea de petróleo. La espectroscopía FTIR permite pues diferenciar con claridad una brea procedente de petróleo de una de alquitrán de carbón, mientras que no aporta diferencias importantes entre breas procedentes de materia prima parecida. De forma general, del análisis y comparación entre los distintos espectros FTIR de las breas, se pueden destacar los siguientes aspectos:

* La zona del espectro comprendida entre 3100-2800 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de la tensión de los enlaces C-H, pertenecientes a estructuras aromáticas (banda 3100-3000 cm^{-1}) (hidrógenos aromáticos, Haro) y a estructuras alifáticas (bandas 2980-2800 cm^{-1}) (hidrógenos alifáticos, Hali) [10,11]. Al comparar las bandas debidas a los Haro y las debidas a los Hali, se observa que las breas de origen carboquímico poseen un mayor contenido en hidrógenos aromáticos que alifáticos (en una relación superior a 3), y que las breas A, C y D poseen una mayor relación Haro/Hali que la brea B. Estos resultados son distintos a los de la brea de petróleo, donde se observa una mayor cantidad de hidrógenos alifáticos que de aromáticos, reflejando el menor grado de aromaticidad de este material, de acuerdo con los resultados de análisis elemental (Tabla I).

* En todos los espectros se aprecia una banda intensa a 1600 cm^{-1}. Esta banda es típica de la tensión de los enlaces C=C de anillos aromáticos (1600 cm^{-1}) [10,11].

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

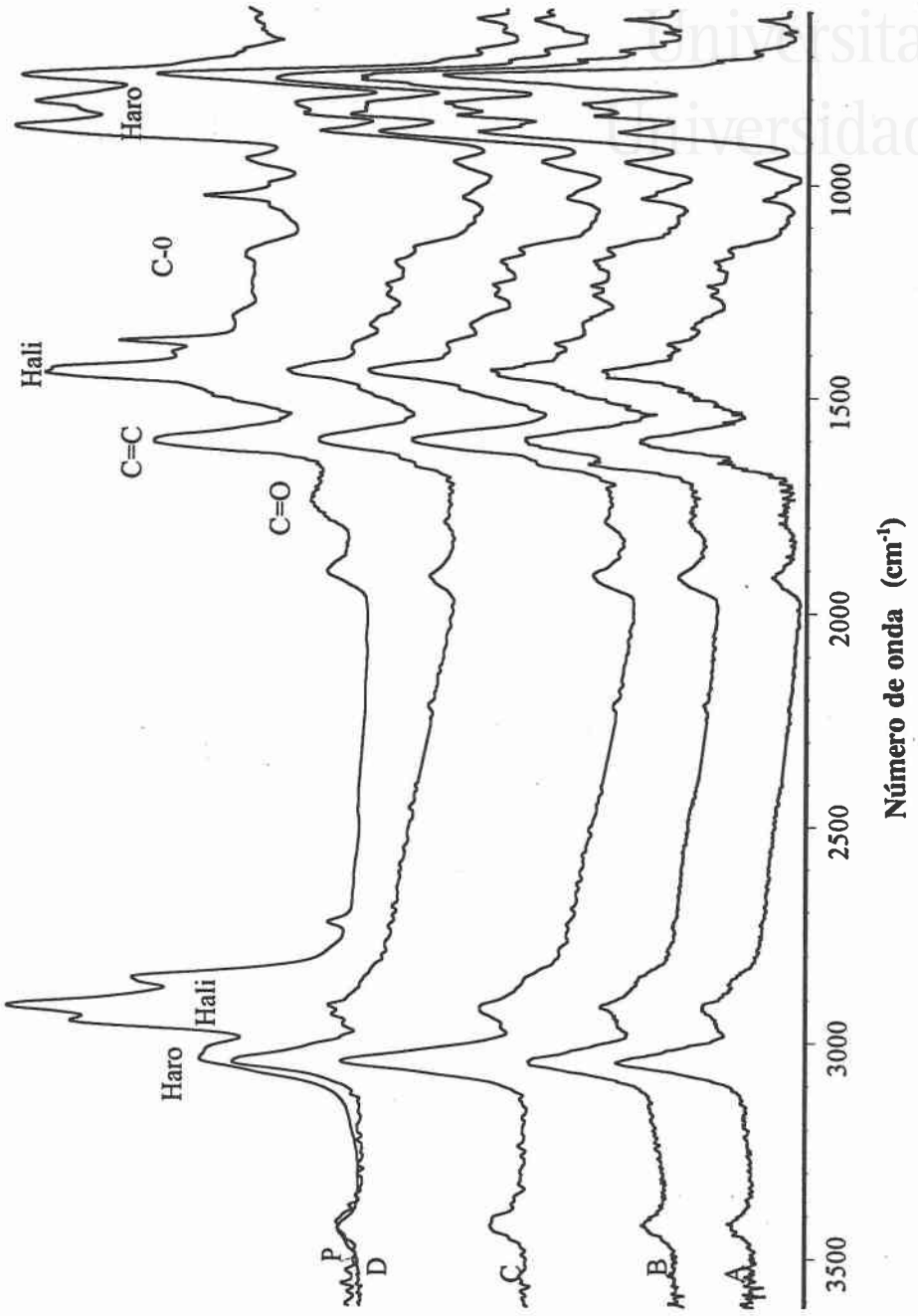


Figura 1. Espectros FTIR de las breas de alquitrán de carbón y de petróleo

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

* La zona del espectro que abarca 900-700 cm^{-1} muestra distintas bandas características de Haro pertenecientes a anillos aromáticos con distinto grado de sustitución [16]. En esta zona del espectro, se aprecian tres bandas intensas: 890 cm^{-1}, característica de Haro pertenecientes a estructuras aromáticas pentasustituidas, 830-800 cm^{-1}, propia de Haro presentes en anillos aromáticos tri y tetrasustituidos, y 750 cm^{-1}, característica de estructuras aromáticas conteniendo 4 hidrógenos adyacentes; esta última banda indica la presencia en las breas de estructuras oligoméricas [17] (ver Figura 2).

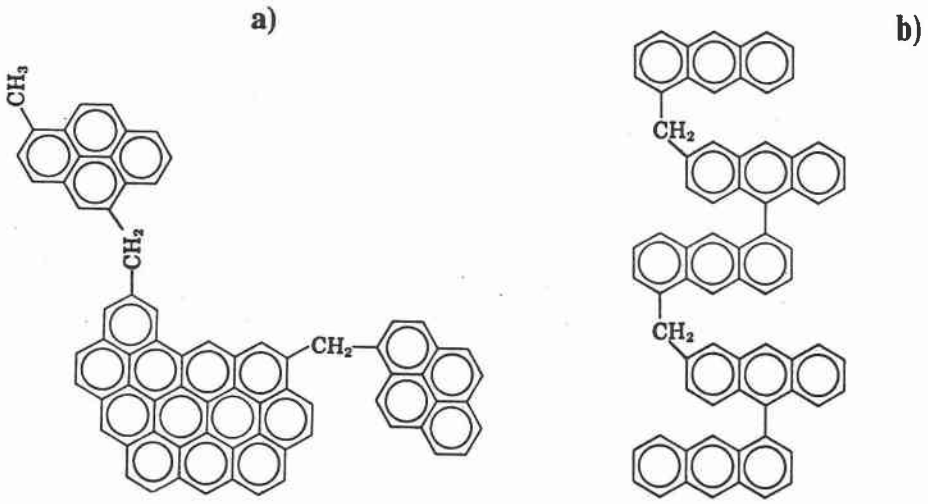


Figura 2. Estructuras de a) un sistema aromático muy condensado y b) de un oligómero.

De la relación entre estas tres bandas, se deduce que los hidrógenos aromáticos que contienen estas breas se encuentran en mayor medida en estructuras aromáticas poco sustituidas (en su mayor parte en anillos aromáticos disustituidos). En el caso de la brea de petróleo los hidrógenos aromáticos se encuentran en estructuras aromáticas bastante sustituidas.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

* La distribución de los hidrógenos alifáticos se obtiene del análisis de las zonas del espectro comprendidas entre 2980-2800 cm^{-1} y entre 1440-1370 cm^{-1}. En la primera se distinguen las bandas debidas a Hali pertenecientes a grupos metilo (2960 cm^{-1}) de las pertenecientes a grupos metilenos (2920 cm^{-1}); en la segunda, aparece una banda debida a los Hali totales (1440 cm^{-1}) y otra relacionada únicamente con la contribución de los Hali pertenecientes a grupos metilo (1375 cm^{-1}). Al comprobar estas zonas en los espectros de las breas, se deduce que los Hali se presentan en su mayor parte en grupos metilenos. Es de destacar la menor presencia de grupos metilo en las breas de alquitrán de carbón con respecto a la brea de petróleo. Esto es indicativo de que la mayor parte de las grupos alifáticos presentes en las breas de carbón están contenidos en estructuas cíclicas, mientras que en las breas de pétroleo predominan en cadenas alifáticas. Estudios realizados por otros autores mediante r.m.n. apoyan esta interpretación [18].

* Por último se debe destacar, que se observa en todos los casos la presencia escasa de grupos oxigenados (bandas a 3400 cm^{-1}, grupo -OH [19], bandas a 1780-1650 cm^{-1}, grupo carbonilo C=O [19], y bandas a 1300-1000 cm^{-1}, característica del enlace C-O, de alcoholes, ésteres y éteres [20]) y nitrogenados (bandas a 3400 cm^{-1}, grupos -NH [10,11]).

3.1.3 Análisis térmico TG-ATD

Las curvas TG-ATD, con las que se ha estudiado la pirólisis de las breas empleadas, se muestran en las Figuras 3 y 4.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

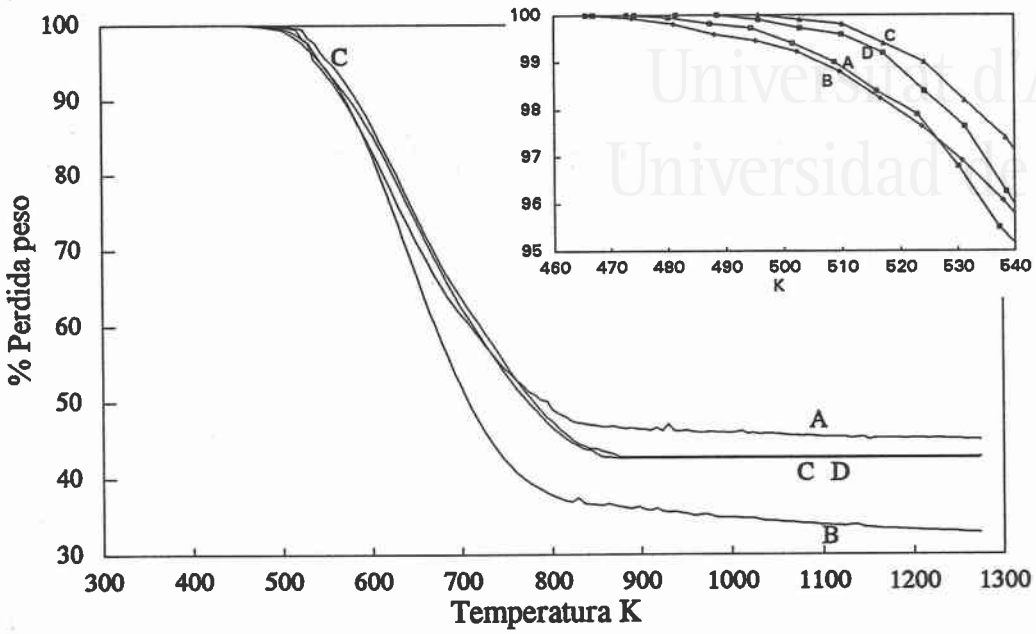


Figura 3. Curvas TG de las breas de carbón.

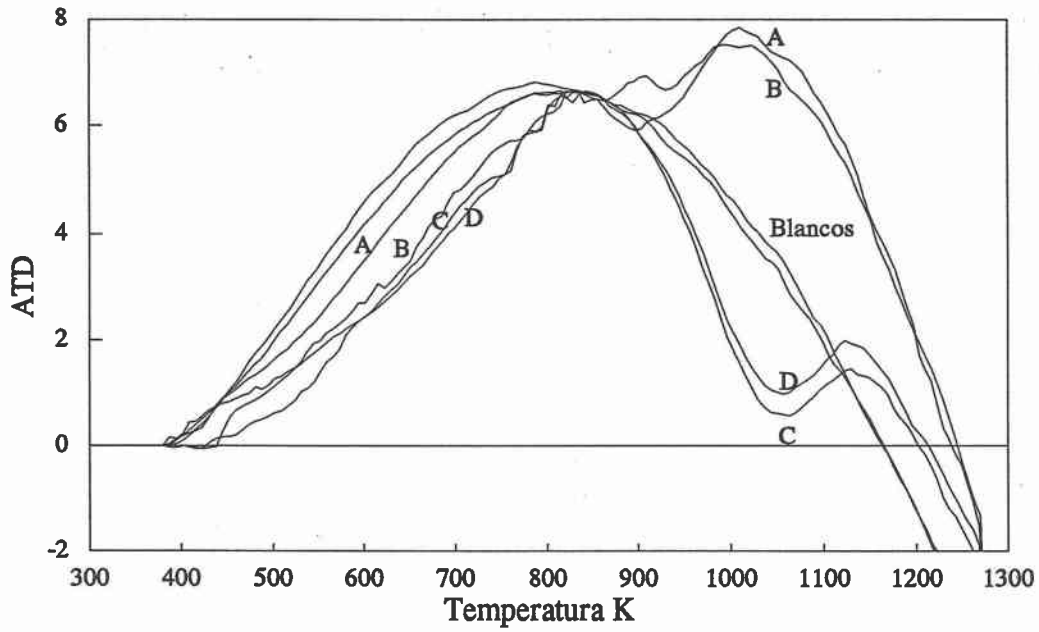


Figura 4. Curvas ATD de las breas de carbón.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

La observación de la curva termogravimétrica indica la temperatura a la cual sucede la pérdida de peso en las breas y la cantidad que se pierde, es decir, proporciona información acerca de la estabilidad térmica de las moléculas que componen la brea [21]. Este aspecto es muy importante, dado que durante la transformación de las breas a fibras de carbón, éstas sufren distintos tratamientos térmicos en los cuales la estabilidad térmica de las moléculas que las componen van a determinar su aplicabilidad.

Del análisis de las curvas de TG se aprecia que casi toda la pérdida de peso tiene lugar a temperaturas inferiores a 873 K, como consecuencia de procesos complejos, generalmente endotérmicos, que producen la volatilización de compuestos hidrocarbonados. Junto con estas volatilizaciones, tienen lugar procesos de polimerización y policondensación, reagrupamientos y reordenamientos moleculares, isomerizaciones, reacciones de transferencia de hidrógeno... que se corresponden a distintos fenómenos térmicos, tanto exotérmicos como endotérmicos [22]. Este solapamiento de procesos complica mucho la interpretación de las curvas de ATD [23]. No obstante, hasta 873 K el comportamiento de las cuatro breas es muy semejante ya que en todas ellas predominan las reacciones endotérmicas, que coinciden con la pérdida de peso mayor observada, mientras que a partir de esta temperatura se refleja la diferente procedencia de la brea (ver Figura 4).

Tabla II: Resultados de la pérdida de peso de las breas.

Muestra	Temperatura inicio (K)	Rendimiento a 873K (%)
A	493	45
B	488	32
C	508	44
D	498	44

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Los resultados del análisis de la curva TG de las breas se muestran en la Tabla II. Se observa que en todas estas breas la pérdida de peso empieza a temperaturas bajas, en comparación con la brea comercial de petróleo hilable que tenía lugar a unos 623 K [9]. Esto indica una mayor estabilidad térmica de las moléculas que componen la brea de petróleo, en esta zona de temperaturas, propiciada por el tratamiento a que ha sido sometida para obtener una brea hilable. Sin embargo, la brea de petróleo tras el tratamiento hasta 873 K pierde un 70 % en peso [9], mientras que las breas del alquitrán de carbón, exceptuando la brea B, sufren una pérdida menor. A la vista de los resultados obtenidos de la extracción de las breas (Tabla I), parece que las breas de alquitrán de carbón poseen una fracción térmicamente poco estable (posiblemente, volátiles ligeros) y una fracción con una estabilidad térmica elevada (fracción de insolubles en quinoleina). La presencia de estos volátiles ligeros perjudica el hilado de las breas, dado que ocurre a temperaturas próximas a las del hilado de la brea, distorsionando la salida y ordenamiento de la misma.

Las curvas de TG también muestran diferencias entre las breas de distintas industrias. Se aprecia que la brea B es la que sufre una mayor pérdida de peso, mientras que la brea C es la que menor pierde, lo cual concuerda con los resultados obtenidos con la extracción con disolventes (Tabla I); esto es, la brea B es la que posee la menor fracción de insolubles, por tanto, la que posee fracciones más ligeras. La brea C contrariamente posee la mayor fracción de insolubles, fracción mas condensada. En el rango de elevadas temperaturas (873-1273 K) se aprecia también una distinción entre breas de distinta procedencia, de forma que las breas C y D apenas sufren pérdida de peso a partir de 873 K, mientras que en las otras dos breas se observa una disminución lenta pero continua hasta 1273 K. Esto está de acuerdo con el análisis elemental de las breas (Tabla I). Teniendo en cuenta que a estas elevadas temperaturas la pérdida de peso se debe fundamentalmente a la evolución de H_2 y CH_4 [24], aquellas breas con un mayor contenido en hidrógeno (B > A > C = D) sufren una pérdida de peso mayor a alta temperatura.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

A la hora de interpretar las curvas de ATD es muy importante conocer la evolución del blanco como consecuencia del diseño del equipo y de las condiciones experimentales utilizadas [21]. Los blancos utilizados se han realizado con las propias muestras obtenidas tras su pirólisis hasta 1273 K, a pesar de la transformación importante que sufre el material. Un procedimiento similar a éste ha sido utilizado por Tromp y colaboradores para el análisis mediante DSC de carbones minerales [25]. Los blancos obtenidos también se presentan en la Figura 4.

Las experiencias ATD de todas las breas muestran un comportamiento similar según su origen. En general, se observa una serie de zonas endotérmicas y exotérmicas, las cuales se pueden relacionar con distintos fenómenos que sufren los materiales cuando son sometidos a un tratamiento térmico. La asignación posible de tales zonas se ha realizado de acuerdo con lo descrito por otros autores [6].

* Se aprecia como hasta 873 K predomina una zona endotérmica, la cual está asociada a fenómenos endotérmicos que suceden hasta estas temperaturas como son la transición vítrea y el reblandecimiento de la brea [26] (373-473 K, dependiendo del tipo de brea), así como la descomposición térmica del material propiamente dicha [27].

* En el rango de temperaturas que va de 873-1273 K, se puede observar como existe una diferencia clara entre las distintas breas. De tal forma que las breas A y B presentan un fuerte pico exotérmico en este rango de temperaturas mientras que en las breas C y D éste no aparece. Es de mencionar que el pico exotérmico a 1023 K que aparece en las curvas de ATD de las breas A y B se ha relacionado con las reacciones de ciclación y aromatización que tienen lugar durante la formación del coque [23]. Este distinto comportamiento puede estar relacionado con la diferente procedencia industrial de las breas (A-B y C-D). Bermejo y col. [28] observaron una distinción similar entre breas de alquitranes

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

de carbón obtenidas mediante destilación a vacío, las cuales presentan la zona exotérmica, y las obtenidas mediante tratamiento térmico de alquitranes de carbón, que carecen de ésta. En nuestro caso sucede lo contrario, es decir, las breas A y B, obtenidas mediante tratamiento térmico de alquitranes de carbón, presentan la zona exotérmica, mientras que las C y D, preparadas por destilación a vacío, no la muestran. Este aspecto parece, pues, estar más relacionado con la composición química de las breas que con el método industrial empleado en su obtención. Este aspecto, que será tratado en el siguiente apartado, refleja la complejidad química de estos materiales.

En resumen, la utilización del ATD hasta 1273 K ha permitido establecer una distinción entre las breas. Los diferentes picos observados en las curvas de ATD, así como el distinto comportamiento de las curvas de TG a elevadas temperaturas, se relacionan con el diferente origen industrial de éstas.

3.2. Caracterización de las fracciones insolubles.

Con el fin de profundizar en la caracterización de las breas se analizarán las fracciones que se consiguen con el empleo de los distintos disolventes. La extracción dará fracciones de las breas de composición química menos compleja que permitirá un análisis más detallado [7].

Se han estudiado los siguientes disolventes, para analizar su efecto en las las fracciones resultantes: Tolueno (Tol), Benceno (Ben), Tetrahidrofurano (THF), Diclorometano (DCM) y Quinoleina (Qui). Los resultados confirman, de acuerdo con la bibliografía [6], que los disolventes con mayor poder extrayente son: Qui - THF > DCM > Tol - Ben.

El análisis elemental de las distintas fracciones obtenidas indica, de forma

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

general, que conforme aumenta el poder extrayente del disolvente, la fracción insoluble va siendo más aromática, reflejado por una disminución en la relación H/C.

Los espectros FTIR de las diferentes fracciones (tanto solubles como insolubles) muestran la misma tendencia observada en el rendimiento de la extracción, de tal forma que los espectros de las fracciones obtenidas con THF son muy similares a los obtenidos con Qui, y los de las fracciones de Tol son muy similares a los de Ben. Todo esto refleja la similitud química de las fracciones resultantes con THF y Qui, por un lado, y Ben y Tol por otro. A la vista de estos resultados queda claro que para el análisis de las breas el uso de dos disolventes (como el Tolueno y la Quinoleina) es suficiente ya que los restantes no aportan información adicional relevante. Por otra parte se observa que los espectros FTIR de las fracciones insolubles presentan un número menor de bandas que los de las fracciones solubles, lo que indica que el número de compuestos moleculares que componen las fracciones insolubles es menor, resultando una simplificación en el análisis de éstas.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, el uso de dos disolventes es suficiente y el análisis de las fracciones insolubles resulta, en principio, más sencillo, por lo que en este capítulo se presentará y discutirá fundamentalmente las fracciones IT e IQ. Por otro lado, no se debe olvidar que el uso industrial de las breas viene siempre referido a estas dos fracciones ya que muchas propiedades fisicoquímicas de las breas muestran una correlación buena con el contenido en estas fracciones [8].

A continuación se van a comparar las fracciones insolubles en tolueno (IT) y en quinoleina (IQ) de las distintas breas, analizando de forma detallada sus relaciones H/C, sus espectros FTIR y sus curvas TG-ATD.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

3.2.1 Análisis elemental.

En la Tabla III se presentan los valores de la relación H/C de las breas originales y de las fracciones insolubles. Como se puede observar, de forma general, todas las fracciones insolubles poseen una menor relación H/C que la brea original, indicativo de una mayor aromaticidad de éstas. Se aprecia como la relación H/C de las fracciones IT siguen la misma tendencia, en orden, que las breas originales. En cambio, en el caso de la fracciones IQ, resalta el caso de los IQ de la brea B ya que, siendo la brea con una mayor relación H/C, su fracción de IQ posee una menor relación H/C, indicativo de su aromaticidad elevada.

Tabla III. Análisis elemental de las fracciones insolubles, junto con el % en peso de cada fracción que contiene cada brea.

	H/C Brea	H/C IT	% IT	H/C IQ	% IQ
A	0.58	0.47	44	0.44	22
B	0.62	0.51	19	0.38	3
C	0.56	0.44	43	0.40	27
D	0.56	0.43	44	0.39	22

3.2.2. Análisis mediante espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier.

Las distintas fracciones insolubles de las breas fueron analizadas mediante la técnica de espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa con transformada de Fourier. En las Figuras 5 y 6 se presentan los espectros FTIR de las fracciones IT e IQ de las cuatro breas.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

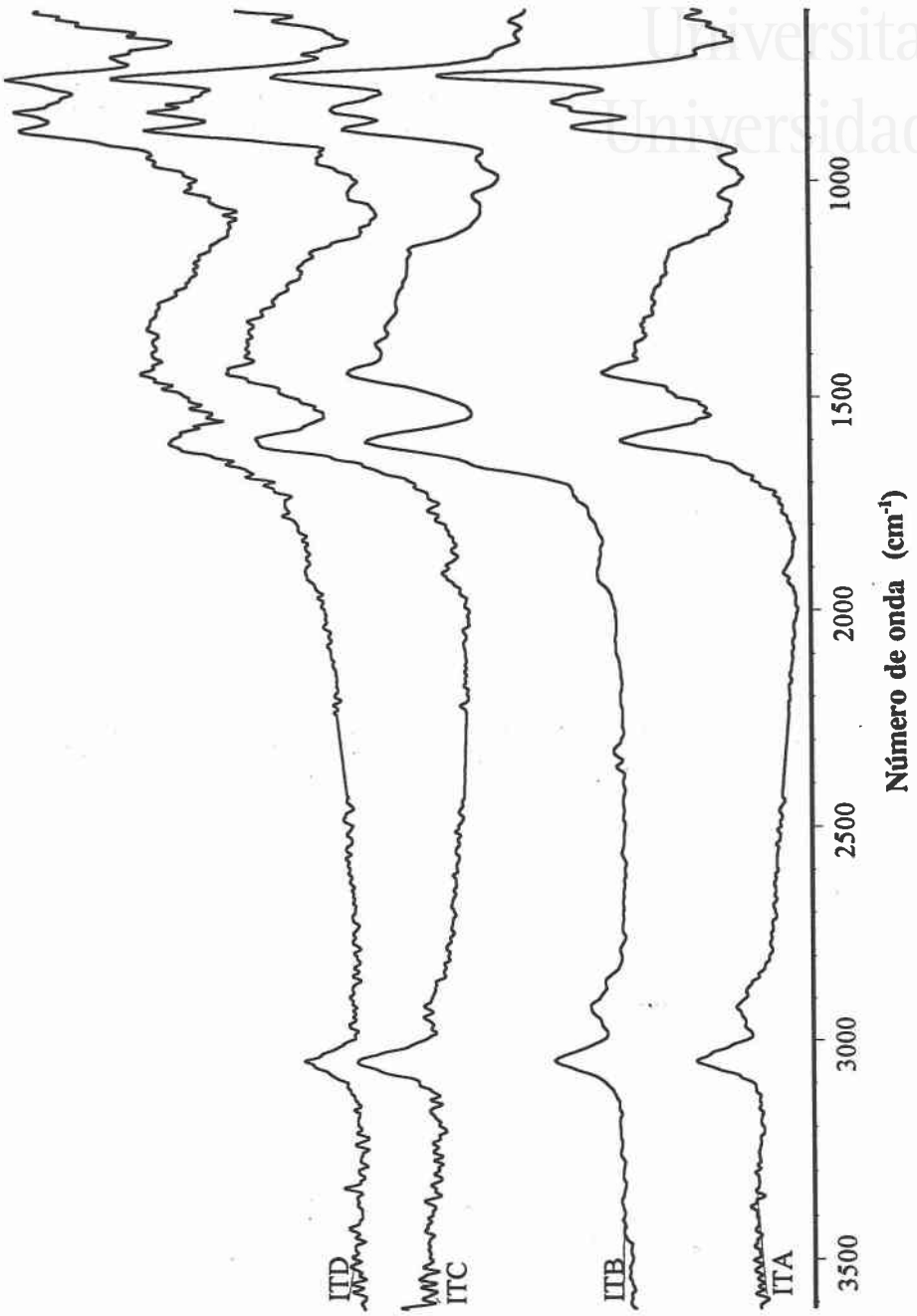


Figura 5. Espectros FTIR de los IT de las cuatro breas de carbón.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

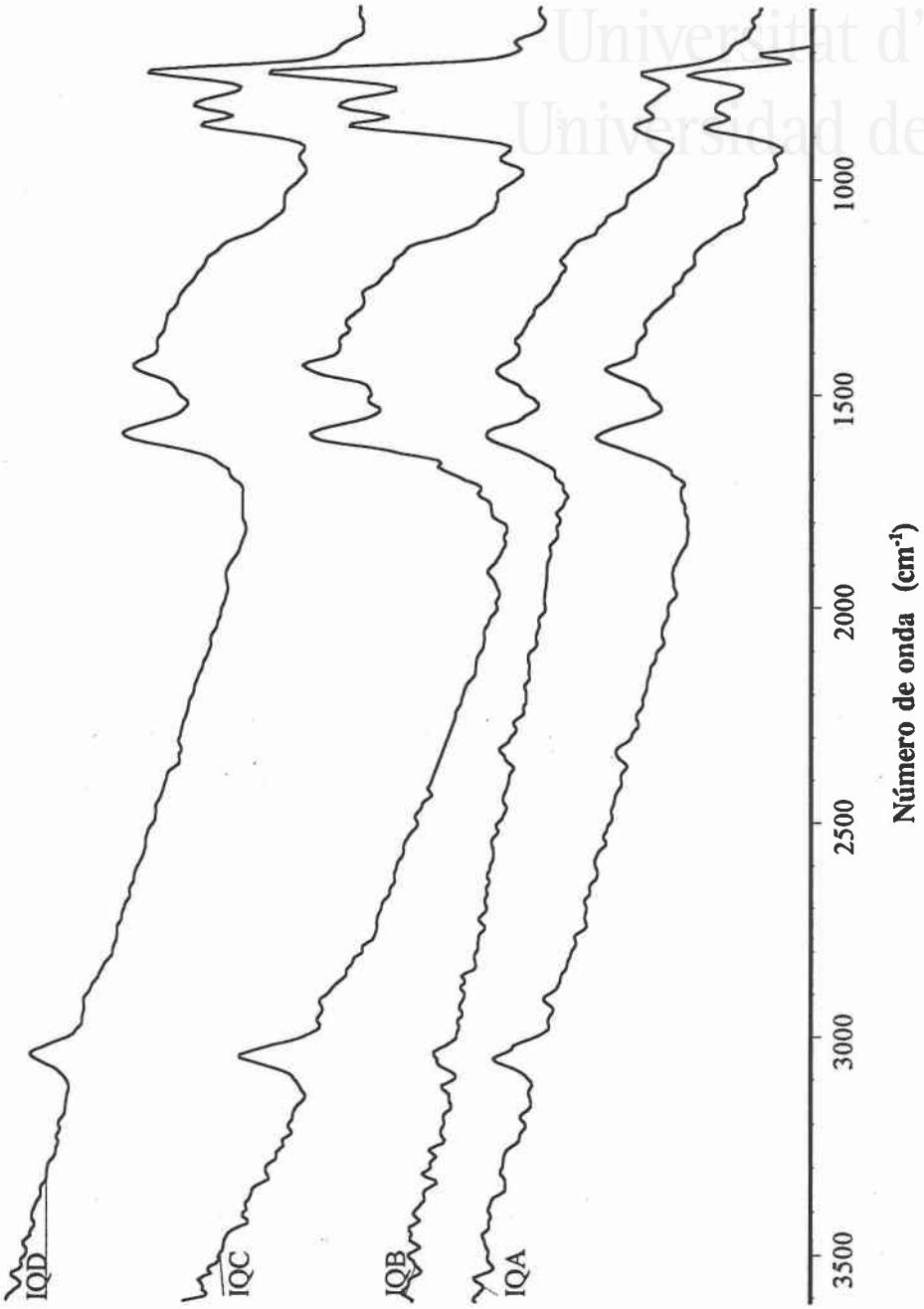


Figura 6. Espectros FTIR de los IQ de las cuatro breas de carbón.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

En el análisis FTIR de las fracciones insolubles de las breas también se aprecian diferencias entre breas de distintas industrias, reflejo de la distinta composición química de éstas. Así, se observa como los IT de las breas A y B presentan una intensidad mayor en las bandas características de los hidrógenos (regiones del espectro a 3100-2800, 1440-1375 y 900-700 cm^{-1}), apreciándose una buena correlación entre la disminución en las intensidades de dichas bandas y el menor contenido en hidrógeno en las fracciones, obtenido de los resultados del análisis elemental (Tablas I y III). Se aprecia como los IT de las breas A y B presentan un contenido de hidrógenos alifáticos mayor (bandas presentes a 3000-2800 y 1440 cm^{-1}) que los IT de las breas C y D. Este hecho se aprecia mejor en la Tabla IV donde se presentan las relaciones Haro/Hali de los IT, obtenidas mediante la integración de las bandas a 3100-3000 cm^{-1}, propia de los hidrógenos aromáticos, y a 3000-2800 cm^{-1}, debida a los hidrógenos alifáticos.

Tabla IV. Relación Haro/Hali de las fracciones IT.

	ITA	ITB	ITC	ITD
Haro/Hali	1.6	1.9	3.9	*

* Hali despreciables

También se observa entre los IT diferencias en la distribución de los Haro, lo cual se deduce del análisis de las tres bandas presentes en la región del espectro que va de 900-700 cm^{-1}. Estas corresponden a Haro presentes en estructuras aromáticas con diferentes grados de sustitución (cuanto mayor es el número de onda al que aparecen los picos, mayor es la sustitución en los anillos aromáticos que contienen a los Haro). Se observa en los FTIR de los IT de las breas A y B que el pico presente a 750 cm^{-1} (característico de 4 Haro adyacentes) es el de mayor intensidad, mientras que en los FTIR de los IT de las breas C y D los tres presentan similares intensidades. Estos resultados pueden estar relacionados con el contenido en estructuras oligoméricas de las breas [17]. A mayor intensidad del pico a 750 cm^{-1} mayor sería el contenido en éstas.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Por otra parte, es de mencionar que también se observan diferencias entre los IT en la zona del espectro 1300-1200 cm^{-1}, correspondiente a enlaces C-O, la cual se muestra con mayor intensidad en los IT de las breas C y D.

Del análisis de las fracciones insolubles en quinoleina se observa, en la zona del espectro entre 900-700 cm^{-1}, una diferencia clara entre los IQ de las breas A y B de los de las breas C y D. Los IQ de las breas C y D muestran una intensidad mayor en estas bandas, siendo la intensidad relativa del pico a 750 cm^{-1} superior al de los IQ de las breas A y B. Se aprecia como en los IQ la línea base entre 3600-2000 cm^{-1} se desvía más que en los IT. Esta intensificación en la línea base de los espectros FTIR de los IQ en esta zona del espectro, es debida a la presencia de una absorción amplia en esta zona, la cual corresponde al extremo de las transiciones electrónicas que suceden en las regiones del espectro superiores a los 6000 cm^{-1}; éstas se extienden a regiones más bajas del espectro debido a la presencia de estructuras poliaromáticas que contienen más de 10 anillos bencénicos, en las cuales las transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi$ requieren menos energía [29]. Así pues queda claro que cuanto mayor es el poder extrayente del disolvente, la fracción insoluble está compuesta en mayor medida de estructuras poliaromáticas de anillos condensados (PAC) con un número de anillos aromáticos elevado.

En vista de los resultados anteriores, queda claro que los IT de las breas A y B contienen una proporción importante de estructuras aromáticas oligoméricas que presentan sustituyentes metilo y estructuras hidroaromáticas, unidas por puentes metilo, o metileno, o enlaces fenilo-fenilo. Sin embargo, la fracción IQ de estas dos breas se caracteriza por presentar estructuras aromáticas más condensadas compuestas por un número de anillos aromáticos elevado.

En cambio, los IT de las breas C y D se caracterizan por presentar una proporción de estructuras aromáticas condensadas mayor que de estructuras

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

oligoméricas, lo cual está relacionado con la menor presencia de hidrógenos alifáticos y de sustituyentes alquílicos, importantes en el caso de estructuras oligoméricas por actuar como puentes. En cambio, los IQ de estas breas contienen un número elevado de estructuras oligoméricas, unidas en su mayor parte por enlaces fenilo-fenilo, habida cuenta de la escasa presencia de Hali observada en estos IQ.

3.2.3 Análisis TG-ATD.

En las Figuras 7 y 8 se presentan las curvas TG-ATD de las distintas fracciones insolubles.

En lo que se refiere a las curvas de TG, se observa que las fracciones insolubles de las breas sufren una pérdida de peso menor que las breas de que proceden (ver Figura 3), y que cuanto más insoluble es la fracción (IQ) menor es la pérdida de peso. Así, mientras las breas pierden alrededor del 55 %, sus IT sólo pierden aproximadamente un 17 % y sus IQ entorno a un 7 % (exceptuando los IQ de la brea B). También se observa un aumento en la temperatura del inicio de la descomposición, la cual sucede a mayores temperaturas en las fracciones insolubles que en las breas de que proceden y que ésta ocurre a mayores temperaturas cuanto más insoluble es la fracción. Así, mientras las breas comienzan a descomponer en el rango de temperaturas comprendido entre 498-518 K, sus IT lo hacen entorno a los 523-533 K y sus IQ a partir de los 600 K. Todo estos hechos ponen en evidencia la mayor estabilidad térmica de las moléculas que componen las fracciones insolubles.

Por otra parte, se observa que al contrario que las curvas de TG de las breas, las cuales presentan una zona de pérdida de peso muy definida en el intervalo 473-973 K (ver Figura 3), sus fracciones insolubles muestran distintas zonas de pérdida de peso. Así, en ambos tipos de insolubles se distinguen dos zonas de pérdida de peso, una al inicio de la descomposición (523-673 K para el caso de los IT y 600-773 K para los IQ)

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

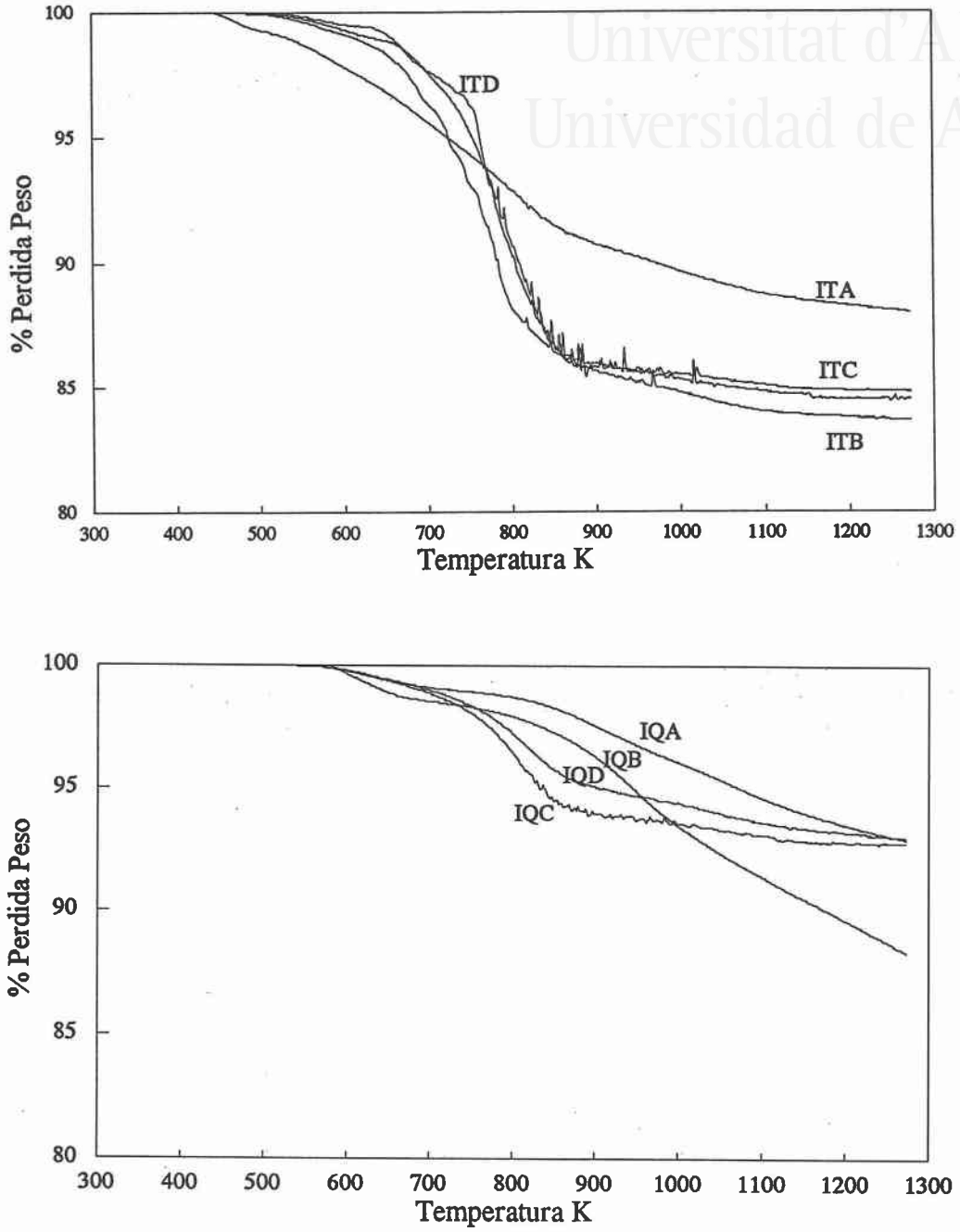


Figura 7. Curvas TG de los IT a) y de IQ b) de las cuatro breas de carbón.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

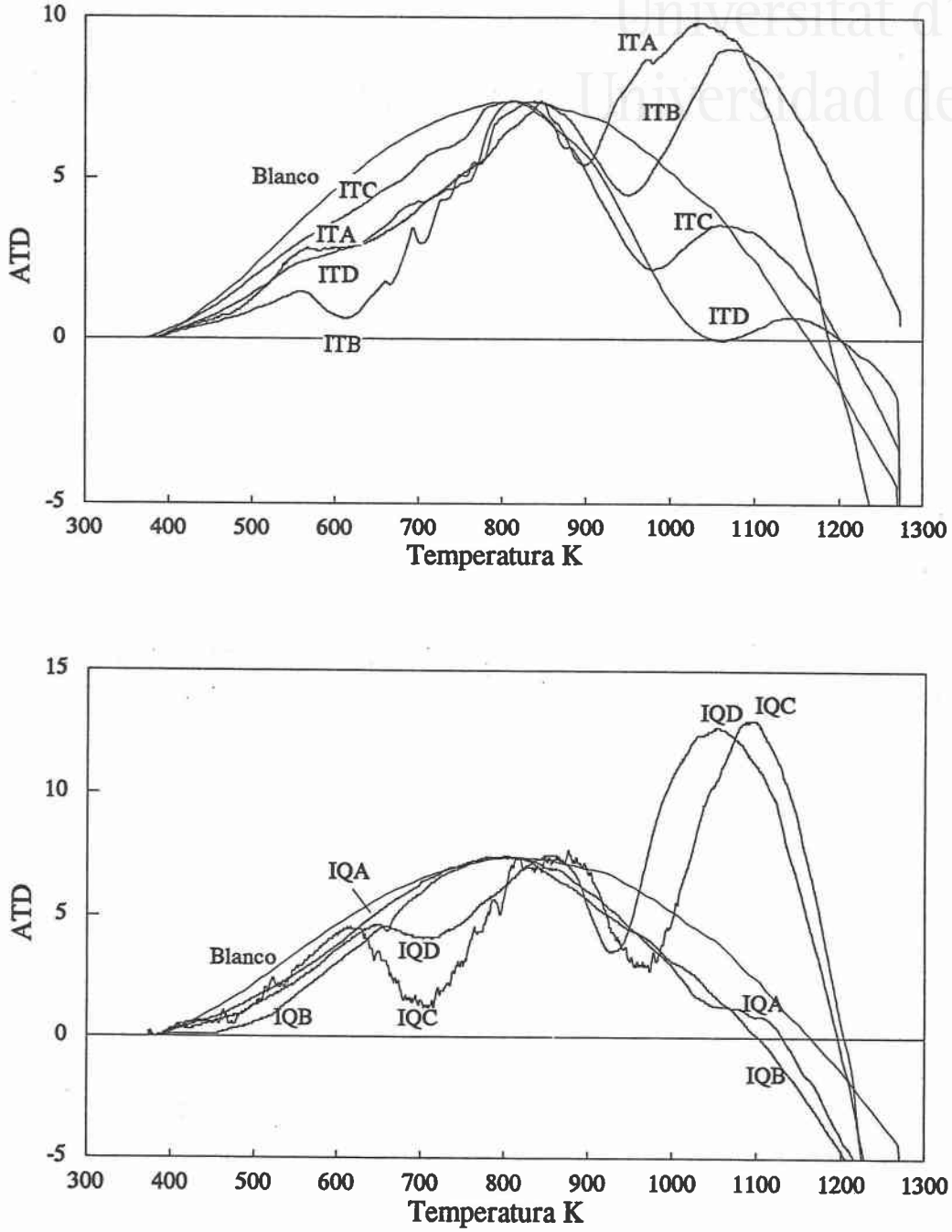


Figura 8. Curvas ATD de los IT a) y de IQ b) de las cuatro breas de carbón.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

y otra a mayores temperaturas (673-973 K y 773-1273 para los IT e IQ, respectivamente). En el caso de las breas, el proceso de pirólisis es muy complejo dada la enorme diversidad de moléculas que contienen. Se producen descomposiciones en un rango de temperaturas amplio, pudiéndose además dar reacciones entre las distintas moléculas. Todo esto da lugar a que únicamente se observe una zona de pérdida de peso bien definida entre 473-973 K. Con la extracción, se consigue reducir el número de distintos tipos de moléculas, lo que hace que disminuyan este tipo de interacciones y que se puedan diferenciar zonas de pérdida de peso distintas y más definidos en las curvas TG.

Si se analiza con mayor detalle las pérdidas de peso obtenidas con los IT e IQ se puede profundizar en posibles interacciones entre la diversidad de moléculas que componen las breas. Se debe recordar que al analizar los IT se está incluyendo la fracción IQ más la fracción de la brea que es soluble en quinoleina pero insoluble en tolueno, denominada β-resina [30]. Puesto que se conocen los porcentajes en peso de cada fracción, se puede determinar el porcentaje de IQ que contiene los IT. Ya que se dispone experimentalmente de la perdida peso de los IQ, se puede calcular la contribución esperada de los IQ en la perdida de peso en los IT. La Tabla V incluye las pérdidas de peso observadas en los IT a temperaturas inferiores y superiores a 873 K, así como las pérdidas de peso esperada a $T > 873K$ calculada a partir de las curvas TG de los IQ.

A temperaturas inferiores a 873 K, la pérdida de peso mayor que experimentan los IT es la correspondiente a sus β-resinas, en concordancia con lo observado por otros autores [31]. Sin embargo, a la vista de las curvas de TG, y de los valores mostrados en la Tabla V, se observa que a partir de 873 K la perdida de peso de los IT corresponde fundamentalmente a la que ocurre en los IQ que contiene. Por tanto, mediante TG no se observan interacciones importantes entre ambas fracciones.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Tabla V. Pérdida de peso en IT a temperaturas inferiores y superiores a 873K.

Muestra	IT- Experimental		IT- Calculada
	T<873 K	T>873 K	T>873 K
A	8.9	3.0	3.0
B	13.9	2.7	1.5
C	13.7	0.8	1.3
D	13.7	1.4	1.4

En cuanto a los experimentos de ATD (Figura 8), en general se aprecia que los IT de las breas muestran las mismas pautas que las curvas ATD de las breas originales (Figura 4), mientras que las de los IQ presentan un comportamiento bastante diferente. Así los IT de las breas A y B muestran la zona exotérmica a temperaturas elevadas 973-1273 K y los IT de las breas C y D no la presentan, lo mismo que se observaba en las breas de que proceden (Figura 4).

En cambio, en los IQ de las breas A y B no se observa dicha zona, mientras que en los IQ de las breas C y D sí aparece un pico exotérmico importante a temperaturas elevadas. Llegado a este punto debemos recordar los resultados de la caracterización mediante FTIR de las fracciones insolubles de las brea, donde se observaba nuevamente una distinción entre las breas de distinta procedencia. Así se comprobó la importante presencia de estructuras oligoméricas en las fracciones de IT de las breas A y B y en las IQ de las breas C y D, que son las fracciones que muestran en el ATD el pico exotérmico a altas temperaturas. Este hecho viene a confirmar lo que ya se sugirió en el análisis de estos picos presentes en las curvas de ATD de las breas, respecto a que el fenómeno asociado a dicho pico podría correspoder a un proceso de coquización de moléculas poliaromáticas condensadas [32].

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Otro hecho interesante que se observa en las curvas de ATD es la relación existente entre la presencia de la zona exotérmica a temperaturas elevadas, con la aparición de una zona endotérmica importante a menores temperaturas, en torno a 573-773 K (como se aprecia en los IT de las breas A y B y en los IQ de las breas C y D). Asimismo, se observa también una correlación entre la mayor endotermicidad de la zona a 573-773 K con el desplazamiento, a temperaturas superiores, del máximo de la zona exotérmica que se observa a temperaturas superiores a 973 K.

Por último es de destacar, como lo reflejan las curvas de ATD, la considerable interacción química considerable existente entre las distintas fracciones que componen la brea que hace que los resultados obtenidos sean diferentes en las breas, los IT e IQ. En este sentido, hay que resaltar que esta información no se observaba a partir de las curvas TG. Este hecho se muestra muy claramente al comparar los IT y los IQ de las breas C y D, donde el pico exotérmico importante que presentan sus IQ desaparece en sus IT, a pesar de que estos últimos contienen un 68 % de los IQ en el caso de la brea C y un 54 % en el caso de la brea D. Esto muestra la diferente interacción entre las β-resinas y los IQ de las distintas breas en función del método de preparación de estas.

4. CONCLUSIONES.

Mediante la técnica de FTIR se observa una distinción clara entre las breas de origen carboquímico y la brea de petróleo. Es de destacar el contenido mayor en hidrógenos en la brea de petróleo que en las de carbón. Asimismo, la distribución de los hidrógenos (en aromáticos o alifáticos) es distinta según sea la procedencia de la brea, presentando la brea de petróleo un mayor predominio de hidrógenos alifáticos que de aromáticos, mientras que con las breas de carbón sucede lo contrario.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

La utilización de la técnica TG-ATD hasta 1273 K ha permitido establecer una distinción entre las breas de origen carboquímico, en concordancia con el diferente origen industrial de éstas.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En el análisis elemental y FTIR de los IT e IQ de las breas de origen carboquímico, también se han encontrado diferencias entre las breas. Se observa una importante presencia de estructuras oligoméricas en los IT de las breas A y B y en los IQ de las breas C y D. Las curvas obtenidas con el análisis de TG de los insolubles permite diferenciar claramente distintas zonas de pérdida de peso en las curvas de TG. Además, comparando las pérdidas de peso que muestran sus fracciones, parece ser que a temperaturas menores de 873 K, la perdida que experimentan los IT se debe a su fracción en β-resinas, mientras que a temperaturas mayores está relacionada con los IQ que contienen.

La interacción química existente entre las distintas fracciones queda reflejada en las curvas de ATD. Se ha establecido una estrecha correlación entre la presencia del pico exotérmico que se observa en las curvas de ATD con las diferencias en la composición química de las distintas fracciones, observándose la aparición de este pico sólo en fracciones con un contenido importante en estructuras oligoméricas.

5. REFERENCIAS.

1. G. Colling; *Erdöl, Kohle-Erdgas, Petrochem*, **38**, 489 (1985).
2. S. Otani; *Carbon*, **3**, 213 (1965).
3. B. Charopey; *Proc. International Carbon Conference. Baden-Baden*, (Alemania) 17 (1986).
4. P. Painter, M. Starsinic y M. Coleman; en *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, **4**, (Eds. J. R. Ferraro y L. Basile). Academic Press, Orlando

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

1985, p 169.

5. J. Lahaye, P. Ehrburger, J. L. Saint-romain y P. Coudersc; *Fuel*, **66**, 1467 (1987).

6. M. D. Guillén, M. J. Iglesias, A. Domínguez y C. G. Blanco; *Energy & Fuels*, **6**, 518 (1992).

7. W. Boenigk, M. W. Haenel y M. Zander; *Fuel*, **69**, 1226 (1990).

8. M. H. Wagner, I. Letizia, S. Giannini y G. Wilhelmi; *Proc. 4th Internat. Carbon Conference, Carbon´86, Baden-Baden (Alemania), 69 (1986).*

9. Capítulo II de esta Tesis.

10. A. L. Smith; *Applied IR espectroscopy*, Chemical Analisis, Vol. 54, (Eds. P. J. Elving y J. D. Winefordner). J. Wiley & Sons (1979).

11. N. B. Colthup; *J. Optical Soc. Am.*, **40**, 397 (1950)

12. H. A. Kremer; *Chemistry and Industry*, **18**, 702 (1982).

13. B. Rand, A. J. Hosty y S. West; *Introduction to Carbon Science*, (Ed. H. Marsh), 75. Butterworths (1989).

14. H. Toshima, I. Mochida, Y. Korai, K. Murakami y T. Hino; *Proc. International Carbon Conference. Santa Barbara*, (USA) 141 (1991).

15. Capítulo IV de esta Tesis.

16. H. L. McMurry y V. Thornton; *Annal. Chem.*, **24**, 318 (1952).

17. M. Zander; *Fuel*, **66**, 1459 (1987).

18. M. Hamaguchi y T. Nishizawa; *Fuel*, **71**, 747 (1992).

19. J. F. McKay, P. J. Amend, T. E. Cogswell, P. M. Harnsberger, R. B. Erickson y D. R. Latham; en *Analytical Chem. of Liquid Fuels Sources: Tar Sands, Oil Shale, Coal, and Petroleum.* ACS **170**, cap. 9. (Eds. P. C. Uden, S. Siggia y H. B. Jensen). ACS, Washintong, D. C. (1978).

20. J. E. Stewart; *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **58**, 265 (1957).

21. W. W. M. Wendlandt; *Thermal Methods of Analysis*, Chemical Analysis, Vol. 19, (Eds. P. J. Elving y I. M. Kolthoff). Intersciense Publishers (1985).

22. I. C. Lewis y T. Edstrom; *J. Org. Chem.*, **28**, 2050 (1963).

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Volver al índice/Tornar a l'índex

23. J. Bermejo, M. Granda, R. Menéndez y J. M. D. Tascón; *Carbon*, **32**, 1001 (1994).

24. I. C. Lewis; *Carbon*, **20**, 519 (1982).

25. P. J. J. Tromp.Tesis Doctoral. Maastricht, Holanda (1987).

26. J. W. Stadelho; *Carbon*, **17**, 301 (1979).

27. J. S. Hayward, B. Ellis y B. Rand; *Carbon*, **26**, 71 (1988).

28. J. Bermejo, M. Granda, R. Menéndez y J. M. D. Tascón; *20ª International conference on carbon, Santa Barbara (USA)*, 116 (1991).

29. O. Ito, H. Seki y M. Lino; *Fuel*, **67**, 573 (1988).

30. Y. Sanada, T. Furuta, H. Kimura y H. Honda; *Fuel*, **52**, 143 (1952).

31. H. Marsh y C. S. Latham; en "*Petroleum-Derived Carbons* ", ACS Symposium series **303**, 1. Ed. J. D. Bacha, J. W. Newman y J. L. White. ACS, Washington, DC (1986).

32. A. Martínez Alonso, J. Bermejo, M. Granda, J. M. Tascón; *Fuel*, **71**, 611 (1992).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

IV. PREPARACION DE FIBRAS DE CARBON DE USO GENERAL A PARTIR DE BREAS DE ORIGEN CARBOQUIMICO.

IV. PREPARACION DE FIBRAS DE CARBON DE USO GENERAL A PARTIR DE BREAS DE ORIGEN CARBOQUIMICO

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1. INTRODUCCION.

Las fibras de carbón se preparan a partir de distintos precursores como son el poliacrilonitrilo, rayón, breas, resinas [1], y gases tales como metano, benceno.. [2]. Las primeras fibras de carbón basadas en breas se prepararon en 1963 por Otani y colaboradores [3], las cuales, hoy en día han cobrado una importancia industrial considerable. Las breas empleadas como materia prima para la preparación de fibras de carbón son subproductos de las industrias petroquímicas y de coquerías. De esta forma, éstas presentan la ventaja importante de ser un precursor barato para la preparación de fibras de carbón.

Existen dos tipos de fibras de carbón basadas en breas: fibras de carbón de uso general (FCUG) y fibras de carbón de altas prestaciones (FCAP) [4]. Las primeras se obtienen a partir de breas isotrópicas convencionales, mientras que las segundas se preparan a partir de breas que presentan anisotropía óptica (brea mesofásica). Las FCAP son bastante caras si se comparan con las FCUG y sus aplicaciones están limitadas, fundamentalmente, a la industria aerospacial y a la elaboración de materiales deportivos de alta competición. En cambio, las FCUG dado su precio más bajo tienen potencialmente muchas aplicaciones [5].

Dada la importancia que tienen estos materiales y puesto que en España apenas se ha investigado en el tema, desde hace tres años se ha iniciado un estudio enfocado a la preparación de FCUG a partir de breas españolas. Las breas seleccionadas tienen una temperatura de reblandecimiento (Tr) muy baja como para ser estabilizadas de forma directa, por lo que es necesario someterlas a un tratamiento adicional que eleve su Tr. En este capítulo se describirán los distintos tratamientos usados para preparar

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

precursores de fibras de carbón con una Tr suficientemente alta y una buena hilabilidad. Es de destacar que la aplicación de las técnicas convencionales para conseguir materiales adecuados no da buenos resultados en nuestras breas. En el presente trabajo, se van a aplicar varias técnicas, unas convencionales y otras novedosas, para el desarrollo de un adecuado precursor de brea hilable partiendo de breas españolas de origen carboquímico. El estudio se centra en una de las cuatro breas españolas estudiadas a lo largo de esta memoria de Tesis (brea B), aplicándose los procedimientos más prometedores a las restantes breas. De este modo, se ha conseguido preparar FCUG a partir de las cuatro breas, cuyas propiedades se presentan en este capítulo.

2. EXPERIMENTAL.

2.1. Materiales.

Como materiales de partida se han usado cuatro breas españolas de alquitrán de carbón y una brea isotrópica de petróleo disponible en el comercio (Showa-Shell Co. Run-18). La Tabla I resume algunas de sus propiedades (análisis elemental,temperatura de reblandecimiento -Tr-, insolubles en quinoleina -IQ- e insolubles en tolueno -IT-). Como se puede observar, las Tr de las breas españolas de alquitrán de carbón son muy bajas como para ser usadas directamente en la preparación de fibras de carbón, por la dificultad y encarecimiento que conllevaría la etapa de estabilización. Por otro lado, las breas españolas contienen una cantidad importante de materia infusible (relacionada con su contenido en IQ) que distorsiona seriamente un hilado continuo. De todas ellas es la brea B la que tiene un contenido menor en IQ, por lo que los tratamientos que se estudian en este trabajo se centran en primer lugar en esta brea, extendiéndose a continuación a los restantes materiales (breas A, C, D).

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Tabla I. Características de las breas de alquitrán carbón y de petróleo.

	Comp. elemental (% peso)					Insol. (% peso)		
	C	H	N	$S+O_{dif}$	H/C_{at}	IT	IQ	Tr K
A	92.13	4.46	0.77	2.64	0.58	44	22	383
B	91.85	4.79	0.79	2.65	0.62	19	3	346
C	92.86	4.32	0.70	2.13	0.56	40	27	393
D	92.90	4.33	0.68	2.19	0.56	41	22	378
P	93.30	6.60	0.00	0.1	0.81	0.3	0	352

2.2. Tratamientos para transformar las breas en fibras de carbón.

La eliminación de la materia infusible se realizó bien mediante filtración de la fracción insoluble en quinoleina o del fundido de brea. En este último caso se usó una malla de acero (50 μm) a 373-423 K. El material resultante fue empleado como materia de partida para los tratamientos que se detallan a continuación.

A la brea B se le aplicaron los siguientes tratamientos térmicos: i) calentamiento en aire; ii) calentamiento en N_2; iii) calentamiento consecutivo en N_2 y aire; iv) adición de $AlCl_3$ (catalizador de reacciones de policondensación [6]) y posteriores tratamientos i y ii; y v) mezclado con una brea de petróleo (relación 1/1). Los tratamientos térmicos se realizaron a distintas temperaturas (de 423 a 773 K) y tiempos de tratamiento (entre 1 y 10 h), usando flujos de aire y N_2 de 100 ml/min. En todos los caso se emplearon 5 gramos de brea española. Las breas A, C y D se sometieron a los tratamientos i, ii y iii para preparar fibras de carbón de acuerdo con el procedimiento general que se comenta a continuación.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Las muestras con Tr mayores de 453 K fueron utilizadas en la etapa de hilado, utilizando un hilador de monofilamento, el cual ha sido descrito en un capítulo anterior [7], mientras que las muestras con Tr menores no se usaron dado las dificultades que entrañaría la posterior etapa de estabilización. El diámetro del orificio del aparato de hilado es de 1.5 mm. La temperatura de hilado es 50-100 K mayor que la Tr de la brea hilable.

La fibra de brea obtenida fue posteriormente estabilizada en una corriente de aire de flujo 500 ml/min utilizando el siguiente programa de estabilización:

1) calentamiento a 5 K/min hasta 403 K.
2) calentamiento a 1 K/min hasta 493 K, manteniendo 1 h esta temperatura.
3) calentamiento a 1 K/min hasta 573 K, manteniendo 2 h esta temperatura.

La fibra de brea estabilizada se calentó a 10 K/min hasta 1273 K en una atmósfera de N_2 (80 ml/min) y mantenida durante 30 min, con el fin de carbonizar las fibras y obtener fibras de carbón.

2.3. Técnicas de caracterización.

La temperatura de reblandecimiento, Tr, fue medida mediante la técnica de análisis térmico diferencial, ATD (Setaram TG-DCS92), y/o por análisis termomecánico, ATM (Rigaku TMA-8140). En el segundo caso se usó el método de penetración. El diámetro del palpador y la carga usados fueron 1 mm y 500 mg, respectivamente.

Se realizó el análisis elemental de las muestras siguiendo un método convencional. Los espectros FTIR se obtuvieron de las muestras pulverulentas usando reflectancia difusa (Nicolet 510P). Se midió el peso molecular mediante un método osmométrico. La Tabla II muestra los resultados obtenidos de las medidas del peso

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

molecular de algunas muestras obtenidas. Las fibras se observaron mediante microscopía electrónica de barrido, SEM (JEOL JSM-35C), sin recubrimiento con oro.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla II.Caracterización de las breas antes y después del tratamiento térmico en aire *: Tr, peso molecular y relación H/C.

Muestra[+]	Tr (K)	Peso molec. (g)	H/C
B, sin tratar	346	---	0.621
P, sin tratar	352	366	0.853
B +tratamiento	461	314	0.529
B+$AlCl_3$+trat.	460	340	0.536
B+P +trat.	451	355	0.648
P+tratamiento	470	488	0.717

*condiciones: temperatura 623K, tiempo 1hora.

[+]B = brea de origen carboquímico; P = brea de petróleo

Las propiedades mecánicas de las fibras se midieron en un equipo Tensilon U-II. La curva de carga-elongación se obtuvo aplicando una velocidad estiramiento de 2 mm/min partiendo de una distancia entre los extremos de 25 mm. La tensión de ruptura (σ), elongación de fractura (ϵ) y módulo de Young (E) se calcularon de acuerdo con las siguientes ecuaciones.

$$\sigma = P/A; \quad \epsilon = \delta L/L; \quad E = \sigma/\epsilon$$

donde: P significa la carga aplicada cuando sucede la fractura, A el área de la sección transversal de la fibra, δL es la elongación a la fractura y L es la distancia entre los extremos.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

3. RESULTADOS Y DISCUSION.

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos con una de las cuatro breas utilizadas. A este respecto se ha de mencionar el hecho de que con todas ellas se han podido preparar con éxito fibras de carbón y que los resultados obtenidos con cada una de ellas son muy similares. Por tanto, se ha considerado suficiente exponer los resultados de sólo una de ellas. La brea seleccionada es la B ya que, como se ha comentado anteriormente es la que posee el menor contenido en IQ primarios y la menor Tr.

3.1. Calentamiento en N_2, aire y N_2+aire.

El tratamiento térmico en una atmósfera inerte, como N_2, o la destilación a vacío son los métodos comúnmente empleados en la industria para la obtención de breas a partir de alquitranes con las que se preparan electrodos y ánodos de carbón [8]. Del mismo modo, Sawran y col. [9] han utilizado el tratamiento térmico en la preparación de breas isotrópicas a partir de un residuo de petróleo, Ashland 240, como materia prima para la elaboración de FCUG. Es de destacar que, una excesiva polimerización del material durante el tratamiento térmico, bien porque la materia prima presente una elevada reactividad o bien porque se emplee un excesivo tiempo en el procedimiento, conduce a la formación de esferas de mesofase, y en último término, a una brea mesofásica [10], motivo por el cual este método no sería apropiado para la preparación de FCUG. Esto es todavía más importante en el caso de las breas de origen carboquímico, ya que son, en general, más aromáticas que las breas de petróleo [11]. En este último caso se requiere un control mayor tanto de la temperatura como de la duración del tratamiento térmico.

Otro método utilizado en la manufactura de productos derivados de alquitrán de carbón o residuos de petróleo, empleado comúmente en la preparación de asfaltos para

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

las carreteras, es el tratamiento térmico en aire [12]. Con este tratamiento, se consigue un aumento notable tanto en la temperatura de reblandecimiento como en la viscosidad respecto al material de partida. Asimismo, también se ha empleado este método en la preparación de breas de temperatura alta [13]. En estos casos, se observó como el rendimiento era superior al obtenido mediante el tratamiento térmico en nitrógeno. Otani [14] en la preparación de FC a partir de breas de PVC ya introdujo una etapa de estabilización oxidativa en aire, puesto que había observado como las reacciones de oxidación que se suceden en el seno de las fibras de brea conferían infusibilidad a las mismas, requerimiento necesario para realizar su carbonización posterior. Otani sugirió que la etapa de estabilización modificaba la estructura molecular de la brea generando enlaces de entrecruzamiento entre las moléculas de la brea, que impiden la fusión de la misma. Barr y Lewis [15] han estudiado los cambios químicos que suceden en las breas durante el tratamiento térmico en aire, demostrando que el tratamiento en aire produce una oxidación en las moléculas de la brea vía reacciones de polimerización deshidrogenativa sin la formación de productos oxigenados. Brooks y Taylor [16] observaron como la oxidación de la brea afecta marcadamente al desarrollo de esferas de mesofase, hasta el punto que, tras un cierto grado de oxidación de la misma, se suprimiría la formación de esferas de mesofase. Habida cuenta de los efectos que tiene la oxidación en las breas, Matsumura [17] desarrolló la preparación de FCUG mediante el tratamiento térmico en aire de breas de origen carboquímico. En los últimos años se han realizado diversos estudios encaminados a la profundización de los cambios fisicoquímicos que experimentan las breas con el tratamiento térmico en aire, tanto para su aplicación como precursores de FCUG [18-20], como en la preparación de matrices de materiales compuestos carbón-carbón [21,22].

Considerando los hechos mencionados arriba, se ha realizado un estudio de la aplicación del tratamiento térmico en nitrógeno y del tratamiento en aire para la transformación de las breas en materiales con elevada Tr y adecuada hilabilidad para la preparación de FCUG. A continuación se comentan los resultados obtenidos.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

3.1.1 Rendimiento del proceso, evolución de la Tr y extracción con disolventes.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

La Figura 1 muestra la evolución del rendimiento y de la Tr con la temperatura del tratamiento para las muestras tratadas en N_2 y aire.

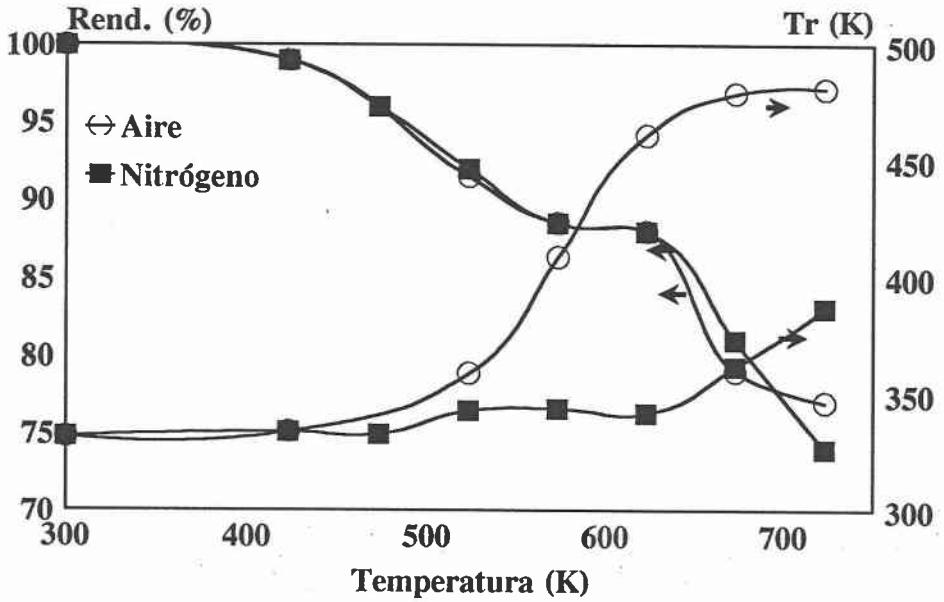


Figura 1. Evolución del rendimiento del proceso de tratamiento térmico en aire y en nitrógeno de la brea y de la temperatura de reblandecimiento de las muestras resultantes.

En ambos casos, la perdida de peso comienza alrededor de 473 K, no observándose diferencias importantes entre el tratamiento en N_2 y aire. Por el contrario, el cambio de la Tr con la temperatura de tratamiento es bastante diferente. Mientras el calentamiento en N_2 da lugar a un aumento de la Tr para temperaturas de tratamiento mayores de 623 K, el calentamiento de aire produce este efecto a temperaturas inferiores (entorno a 523 K); asimismo se observa como temperaturas de tratamiento superiores a 673 K no producen apenas un aumento en la Tr de las muestras calentadas en aire, mientras en el caso del tratamiento con nitrógeno se observa lo contrario. Debe notarse

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

que sólo el tratamiento en aire proporciona muestras con Tr lo suficientemente altas (453-473 K) para la estabilización posterior de la fibra de brea resultante en aire utilizando un programa de estabilización razonablemente corto.

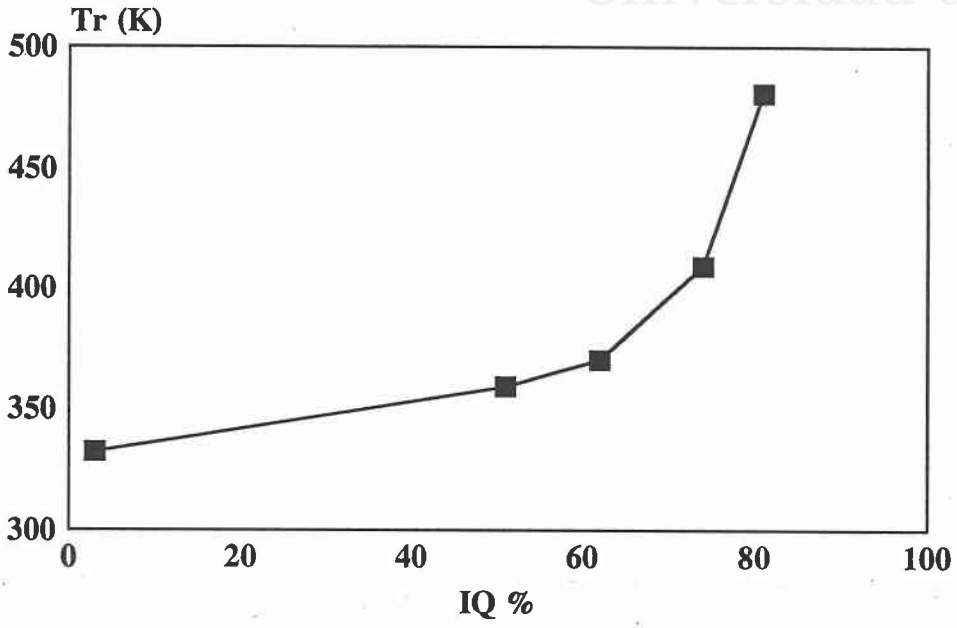


Figura 2. Relación entre el contenido en IQ y la Tr de las muestras obtenidas mediante el tratamiento en aire.

La extracción con disolventes, tolueno y quinoleina, de las muestras tratadas en nitrógeno y en aire, pone de relieve una diferenciación clara entre ambos tratamientos. Se observa que el tratamiento térmico en aire produce muestras con un contenido en fracciones insolubles elevado, que no sucede con el tratamiento en nitrógeno. En este último caso se observa un aumento en las fracciones insolubles sólo en las muestras tratadas a temperaturas elevadas y en menor proporción que con el tratamiento en aire. El contenido de IQ varía con la temperatura de tratamiento y se puede correlacionar con la Tr de las muestras. Esta observación concuerda con el trabajo realizado por M. H. Wagner y col. según los cuales las propiedades que presentan las breas se correlacionan

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

bien con el contenido en IQ que poseen [23]. La Figura 2 muestra la evolución de la Tr de las muestras, obtenidas tras tratamiento térmico en aire, frente al contenido en insolubles en quinoleina (IQ). Se ha de recordar que los IQ constituyen la fracción de la brea formada por estructuras moleculares con un elevado grado de condensación. La figura confirma la relación existente entre el contenido de insolubles en quinoleina y la Tr de las muestras. Es de destacar como a partir de un contenido en IQ superior al 60 % la Tr crece con mayor rapidez. Un comportamiento similar ha sido observado por J. Hüttinger y col. con respecto a la relación entre el contenido en mesofase y la temperatura de transición vítrea [24]. Por tanto, parece claro que a medida que crece el contenido en insolubles, o lo que es lo mismo, al aumentar el contenido en moléculas de elevado peso molecular y grado de condensación, la viscosidad de la brea (observada cualitativamente durante el hilado de las muestras) y su Tr crecen. Todo esto indica que el tratamiento en aire favorece reacciones de condensación, en concordancia con lo observado por otros autores [15,18].

3.1.2 Análisis elemental y espectroscopía FTIR.

La Figura 3 muestra la evolución de la relación H/C de las distintas muestras obtenidas tras tratamiento térmico en aire y en nitrógeno, junto con la Tr de las mismas. Se observa que la evolución de la relación H/C con la temperatura muestra una correlación clara con la seguida por la Tr. Así, se aprecia en las muestras calentadas en aire un aumento notable de la Tr a partir de 500 K unido a una disminución considerable en la relación H/C. En las muestras calentadas en nitrógeno se observa lo mismo, aunque la disminución en la relación comienza a ser apreciable a partir de 673 K, a la par que la Tr de estas muestras experimenta un cierto aumento.

Del mismo modo que ocurre con la evolución en la Tr observada en la Figura 1, se aprecia que temperaturas de tratamiento superiores a 673 K no producen apenas una disminución en la relación H/C para las muestras tratadas en aire, mientras que en

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

el caso de las muestras calentadas en nitrógeno se observa una considerable disminución.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

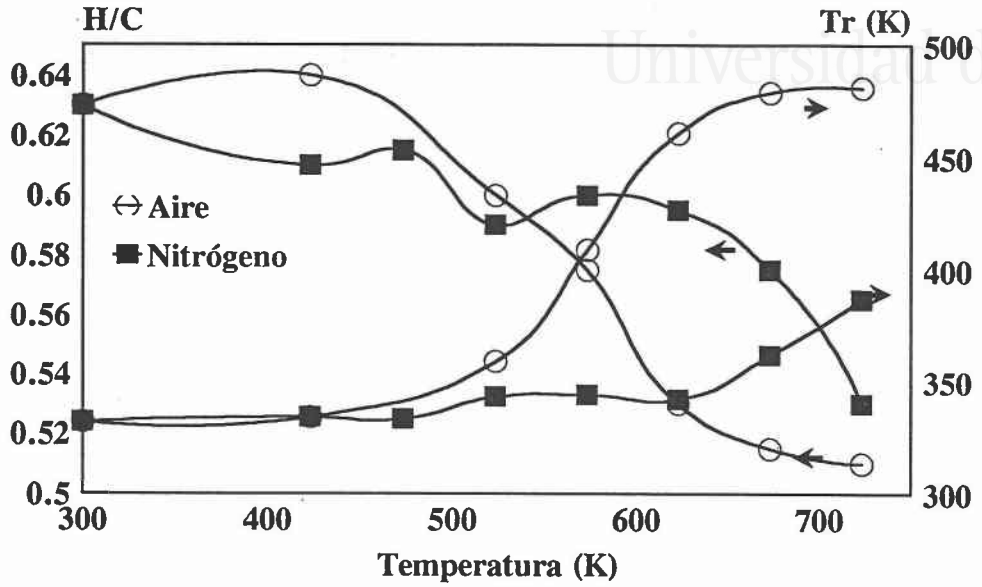


Figura 3. Evolución de la relación H/C y de la Tr de las muestras obtenidas en función del tratamiento realizado.

El hecho de que en las muestras calentadas en aire la disminución en la relación H/C ocurra en mayor extension y a temperaturas menores que las calentadas en nitrógeno, es indicativo del efecto oxidativo del oxígeno. Por tanto, la distinta pauta que siguen las curvas de la evolución en la Tr y H/C en las muestras calentadas en aire y en nitrógeno, están relacionadas con las reacciones diferentes que suceden durante ambos tratamientos.

Queda por aclarar dos aspectos de la evolución de la relación H/C. Por una parte, el origen de la disminución en la relación H/C; que puede ser debido a un incremento en la aromaticidad o a la deshidrogenación que ocurra durante el tratamiento,

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

siendo esta última más relevante en el tratamiento con aire de acuerdo con Barr y Lewis [15]. Por otra parte, es de mencionar el hecho de que dos muestras con la misma relación H/C obtenidas con distinto tratamiento presenten una diferencia notable en su Tr. Así, por ejemplo, la muestra obtenida tras calentamiento en aire a 623 K presenta una H/C de 0.53 y una Tr de 461 K, mientras la obtenida tras calentamiento en nitrógeno a 723 K también presenta una H/C de 0.53 y que su Tr es de 387 K. Por tanto, parece claro que el valor en H/C no es el principal parámetro que pueda explicar el aumento en la Tr. La interpretación de estos aspectos se realizará en base a los resultados obtenidos mediante la espectroscopía FTIR.

La observación de los espectros FTIR de las muestras revela que el tratamiento en aire produce una considerable disminución de las bandas caracteristicas de los hidrógenos, tanto de los hidrógenos aromáticos como de los hidrógenos alifáticos. Tampoco, lo que es de destacar, aparecen grupos oxigenados. En cambio, con el tratamiento en nitrógeno se observa una menor disminución en el contenido en hidrógenos de las muestras. De hecho, donde se aprecian las diferencias mayores entre el tratamiento en aire y en nitrógeno, es en la zona del espectro característica de la vibración de los enlaces C-H. Esta zona se analiza a continuación con mayor detalle calculando la evolución de la relación entre los hidrógenos aromáticos y los alifáticos, a partir del área de cada una de las bandas. Un aumento en dicha relación es indicativo de un aumento en el grado de aromatización en la muestra. En la Figura 4 se representa la evolución de la relación Haro/Hali obtenida de los espectros para las muestras preparadas en aire y en nitrógeno.

Como se aprecia claramente, con el tratamiento en nitrógeno apenas se produce variación en la relación Haro/Hali, en el rango de la temperatura y del tiempo de tratamiento estudiado. Contrariamente, con el tratamiento en aire sí se produce un cambio notable. Se observa, asimismo, que se experimenta el cambio mayor durante los primeros minutos del tratamiento, reflejo de una mayor disminución en los hidrógenos

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

alifáticos. Este hecho es indicativo del ataque rápido que sufren tales hidrógenos durante el inicio de la reacción con aire, mientras que para mayores tiempos bien los hidrógenos alifáticos que restan son menos accesibles al ataque con oxígeno, o bien comienza a ser la disminución de los Haro importante.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

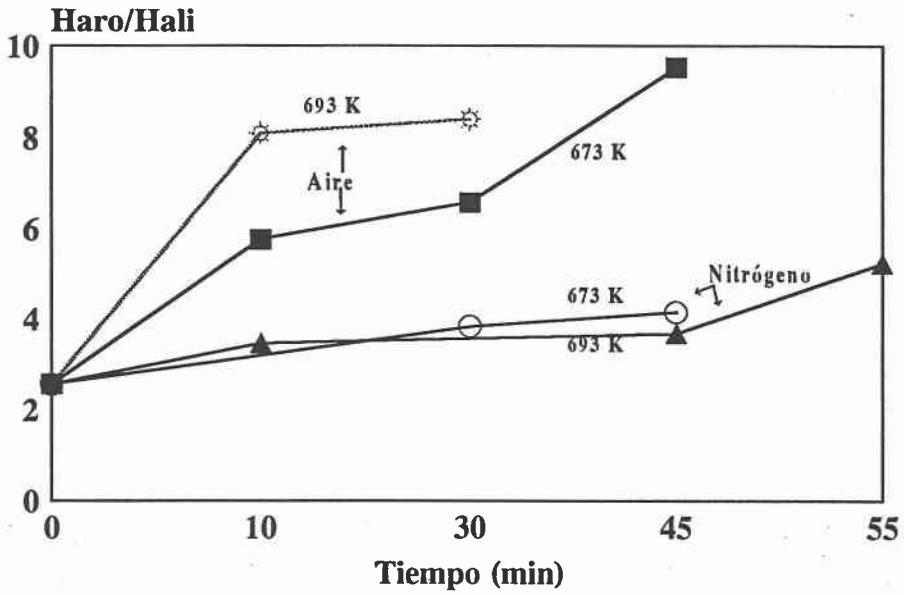


Figura 4. Evolución de la relación Haro/Hali de las muestras obtenidas con el tratamiento en aire y con el tratamiento en nitrógeno.

A modo de resumen se puede decir que con el tratamiento térmico en nitrógeno ocurren procesos físicos (tal como devolatilizaciones de fracciones ligeras que contiene la brea) y procesos químicos (tal como el craqueo de grupos alifáticos o de anillos aromáticos poco condensados). Con el tratamiento con aire, adicionalmente, se están atacando los hidrógenos alifáticos, como así lo demuestra el considerable aumento de la relación Haro/Hali observada con respecto al tratamiento en nitrógeno, lo que concuerda con lo encontrado por otros autores [18-20]. Este hecho favorece las

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

reacciones de policondensación de los anillos aromáticos con estructuras más condensadas [15], aumentando el contenido en IQ. Por estos motivos, el tratamiento en aire produce un aumento de la Tr mayor.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Un inconveniente de estas muestras, con Tr elevadas, es el presentar una viscosidad elevada que hace difícil el hilado de las mismas. Además, aun cuando se ha conseguido el hilado de algunas muestras (caso de la tratada a 623 K, que fue hilada con éxito a 550 K), se obtiene una dispersión considerable en el diámetro de las fibras obtenidas. En cambio, el tratamiento con N_2 que produce muestras con una viscosidad adecuada, no es apropiado ya que la Tr no aumenta mucho. Por tanto, se ha aplicado en este trabajo una combinación novedosa de ambos tratamientos: **i)** calentamiento en N_2, lo que permite la evolución de la materia volátil de bajo peso molecular y **ii)** calentamiento en aire para favorecer las reacciones de policondensación e incrementar considerablemente la Tr después de un corto tiempo de tratamiento. Este tratamiento ha permitido obtener muestras con Tr entre 453-473 K con una buena hilabilidad.

El control de las propiedades de las breas, para su uso como precursores en la preparación de FC, ha sido investigado por Otani y Oya empleando la adición de catalizadores [25]. Mochida y colaboradores continuaron con esta línea [26,27] y, además, desarrollaron una nueva técnica, la co-carbonización con distintos materiales [28]. A continuación se estudiará el empleo de estas dos técnicas para la preparación de breas apropiadas para la obtención de FCUG.

3.2. Efecto de la adición de $AlCl_3$ (calentamiento de N_2 y aire).

La adición de $AlCl_3$ ha sido utilizada por diversos autores [25-27]. Así Mochida y col. han realizado un exahustivo estudio de la utilización del $AlCl_3$ para la preparación de breas a partir de naftaleno mediante tratamiento en nitrógeno. Concluyen que la adición de $AlCl_3$ resulta efectiva para el desarrollo de breas mesofásicas [26,27].

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Asimismo, observaron como el $AlCl_3$ desarrolla estructuras cíclicas saturadas en las moléculas de las breas, lo cual confiere una baja viscosidad del fundido de las breas resultante a elevadas temperaturas, interesante para el hilado de las breas [29]. Por otro lado, se ha observado que el tratamiento oxidativo en $AlCl_3$ impide el desarrollo de la mesofase [30], por lo que su utilidad en la transformación de las breas, en precursores adecuados, para la preparación de FCUG se ha estudiado en esta Memoria de Tesis.

La Figura 5 muestra los efectos de la adición de $AlCl_3$ en el rendimiento y en la temperatura de reblandecimiento de las muestras resultantes en función de la temperatura de tratamiento en N_2.

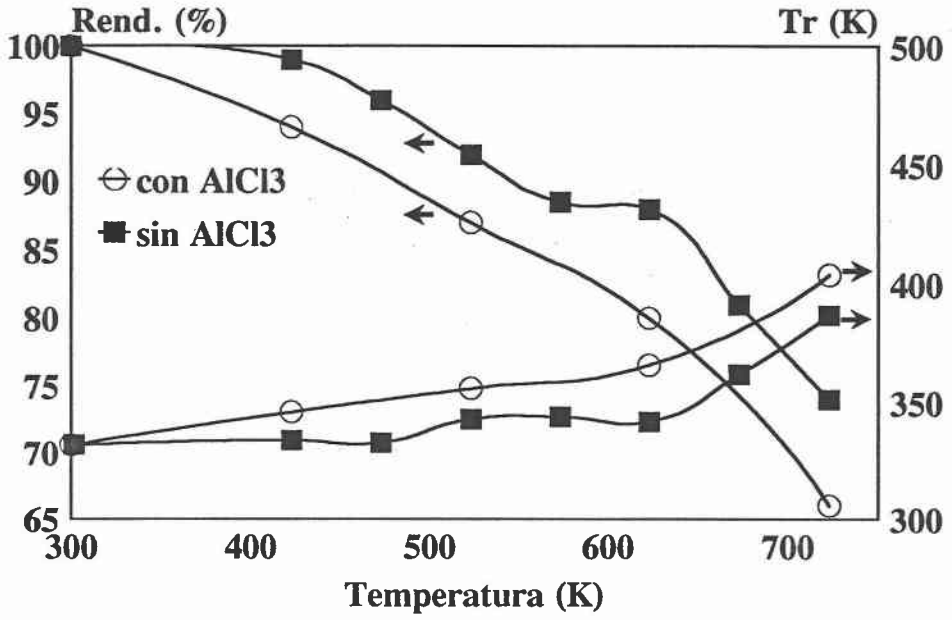


Figura 5. Evolución del rendimiento del proceso y de la temperatura de reblandecimiento de las muestras resultantes de tratamiento térmico en nitrógeno de la brea con y sin adición de $AlCl_3$.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Se observa claramente, que la adición de $AlCl_3$ a la brea es apropiada para aumentar la Tr. En lo que respecta a la evolución del rendimiento, se aprecia que, si se compara para temperaturas de reblandecimiento iguales, éstas son muy similares a partir de Tr superiores a 365 K.

La Figura 6 muestra los efectos de la adición de $AlCl_3$ en el rendimiento y la temperatura de reblandecimiento en función de la temperatura de tratamiento en aire. No se observa un efecto claro de la adición de $AlCl_3$ en la temperatura de reblandecimiento de las muestras obtenidas, lo cual difiere del caso del tratamiento en N_2 con $AlCl_3$. Además, existe en prácticamente todo el rango de temperaturas de tratamiento, diferencias mayores entre los rendimientos obtenidos sin y con $AlCl_3$ cuando el tratamiento se realiza en aire.

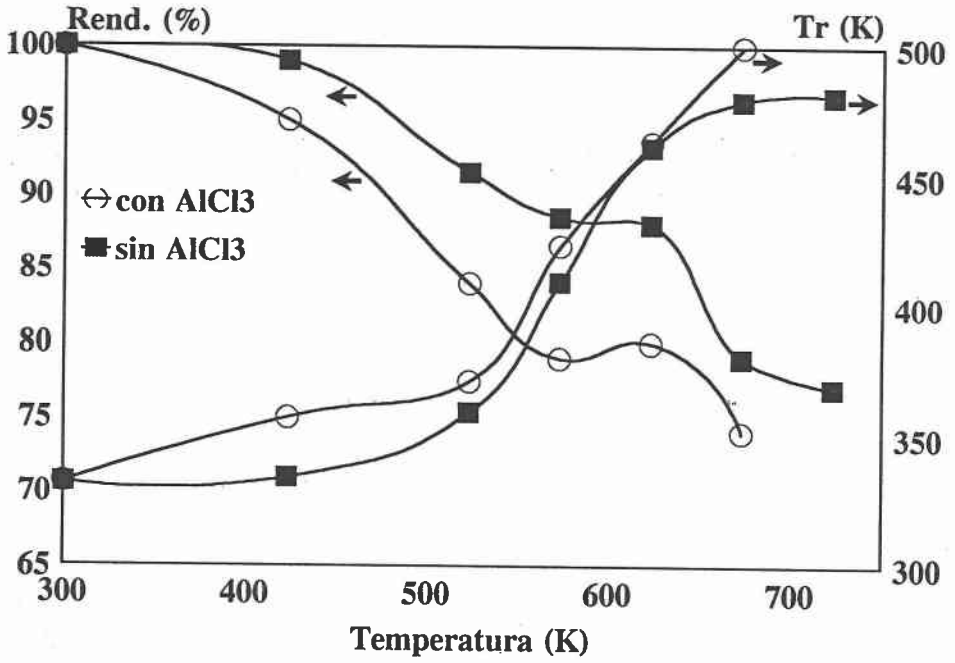


Figura 6. Evolución del rendimiento del proceso y de la temperatura de reblandecimiento de las muestras resultantes de tratamiento térmico en aire de la brea con y sin adición de $AlCl_3$.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

El espectro FTIR de dos muestras obtenidas tras tratamiento con aire, sin adición y con adición de $AlCl_3$, revela que la adición de $AlCl_3$ reduce el consumo de hidrógenos, tanto aromáticos como alifáticos, lo que sucede de forma considerable durante el calentamiento en aire. Por otra parte, los resultados obtenidos de la determinación de pesos moleculares (Tabla II) muestran un aumento en el peso molecular promedio en las muestras obtenidas con adición de $AlCl_3$, respecto a la muestras obtenidas sin adición de catalizador. Estos resultados indican que el $AlCl_3$ es un catalizador efectivo para las reacciones de policondensación. Otro aspecto importante, que se deduce de los espectros de la muestra obtenida con $AlCl_3$, es la presencia considerable de anillos aromáticos conteniendo 4 hidrogenos adyacentes (como lo denota la importante intensidad de la banda 750 cm^{-1}). Posiblemente estos anillos estén formando parte de estructuras oligoméricas [31], indicativo de que el mecanismo de polimerización catalizada por $AlCl_3$ da lugar a sistemas oligoméricos con un mayor contenido en hidrógeno, que el conseguido en su ausencia. Este aspecto es de revelancia tanto para que las muestras presenten una viscosidad más baja [32] como para que presenten una reactividad mayor, frente al oxígeno, en la etapa de estabilización [33].

Desafortunamente, la muestra no presentaba un hilado continuo debido a la excesiva formación de pequeñas partículas, las cuales aparecen posiblemente por una polimerización heterogénea en la proximidad de las partículas de $AlCl_3$. La filtración del fundido del residuo no resulta adecuada puesto que durante su realización se produce una excesiva polimerización, modificando las propiedades de la muestra.

3.3. Efecto de la mezcla con una brea de petróleo: tratamiento en aire.

A tenor de lo comentado, un problema importante a la hora de adecuar una brea, es su hilabilidad baja a temperaturas elevadas debido a la viscosidad elevada que presentan (caso del tratamiento con aire) o la presencia de partículas infusibles (caso del tratamiento en aire con adición de $AlCl_3$). Además, existe el problema de la menor

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

reactividad hacia la oxidación que presentan las breas de origen carboquímico, lo cual dificulta la estabilización de las fibras de brea resultantes. Las breas de origen carboquímico, en general, contienen una cantidad de hidrógenos menor lo que dificulta la transformación de la brea en un material con una hilabilidad elevada (ver Tabla I) y una reactividad elevada durante la estabilización de las fibras.

Se ha demostrado que el contenido en hidrógeno es un factor muy importante en la viscosidad de las breas [32], disminuyendo ésta con el contenido en hidrógenos, lo cual se traduce en una mejora en la hilabilidad. Asimismo, se ha comprobado la elevada reactividad que los grupos alquílicos de las breas presentan hacia la oxidación con aire [33]. Por tanto, se han realizado diversos estudios encaminados a introducir grupos alquílicos en la breas de origen carboquímico, en especial en forma de estructuras cíclicas saturadas, las cuales confieren una elevada reactividad hacia la oxidación y una baja viscosidad. De este modo, Mochida y colaboradores [34] han estudiado el efecto de añadir PVC a una brea de origen carboquímico. Las muestras obtenidas presentan una elevada reactividad frente a la estabilización, si bien, a fin de conseguir una elevada Tr, ha de añadirse hasta un 2 % lo que causa una hilabilidad menor. Mochida y colaboradores también han analizado la carbonización de la mezcla de distintos compuestos orgánicos [35] y de distintas breas preparadas sintéticamente [36] con el fin de preparar breas mesofásicas.

Teniendo en cuenta que la brea de petróleo, con la que se ha iniciado este estudio, es fácilmente hilable y reactiva durante la etapa de estabilización [37] y que presenta mayor contenido en hidrógenos (sobre todo alifáticos) que las de origen carboquímico [38], se ha considerado interesante estudiar el mezclado de la brea de origen carboquímico con una brea de petróleo como un material adecuado para obtener FCUG.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

La Figura 7 muestra el cambio de la temperatura de reblandecimiento de la brea de petróleo, de carbón y de la mezcla de ambas con la temperatura de tratamiento en aire. Las tres muestras presentan similares comportamientos. La técnica de mezclado produce, después del tratamiento en aire a 673 K, muestras con temperaturas de reblandecimiento próximas a 473 K.

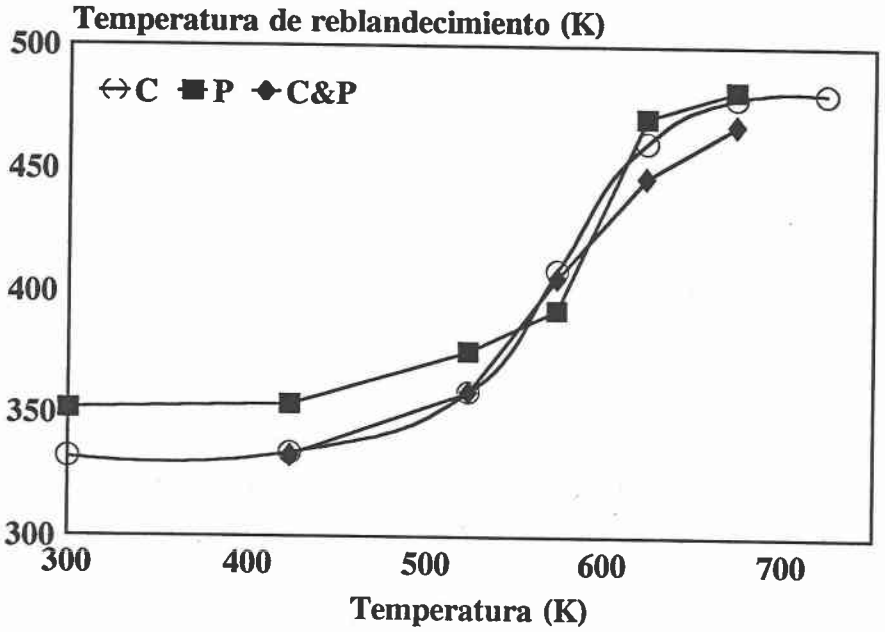


Figura 7. Evolución de la Tr de la brea de petróleo, de carbón y de la mezcla de ambas con la temperatura de tratamiento en aire.

La Figura 8 muestra la evolución del rendimiento con la temperatura de tratamiento en aire. Se observan comportamientos interesantes. La brea carboquímica (C) muestra un decrecimiento gradual del rendimiento con el aumento de la temperatura del tratamiento en aire. El rendimiento de la brea de petróleo (P) disminuye marcadamente a partir de 573 K, posiblemente por la eliminación de volátiles de peso molecular bajo formados por craqueo (recordar el contenido elevado en sustituyentes alifáticos que posee la brea de petróleo). Debe notarse que el mezclado de ambas breas

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

(P&C) presenta un comportamiento similar al observado para la brea de carbón (C). Este hecho que muestra claramente que ambas breas P y C reaccionan entre sí durante el tratamiento es importante ya que el mezclado eleva el rendimiento de la brea de petróleo notablemente.

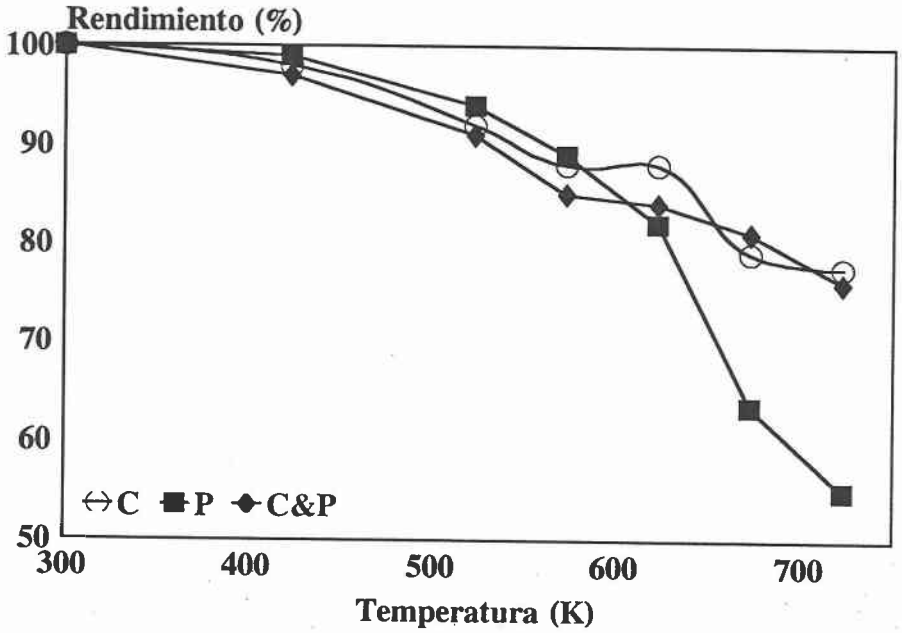


Figura 8. Evolución del rendimiento de la brea de petróleo, de carbón y de la mezcla de ambas con la temperatura de tratamiento en aire.

Los espectros FTIR de las muestras obtenidas mediante tratamiento en aire a 623 K durante 1h, en la breas de carbón, petróleo y la mezcla de ambas, revelan que el contenido en hidrógenos en la muestra resultante del mezclado es intermedio al que presentan las muestras por separados. Es de destacar una mayor presencia de anillos aromáticos con cuatro hidrogenos adyacentes (banda a 750 cm^{-1}) que en las breas por separado, indicando que se favorece la formación de estructuras oligoméricas con el mezclado de las breas.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

La relación entre H/C y la temperatura de tratamiento en aire se muestra en la Figura 9. Como se aprecia, la evolución de la relación H/C de cada una de las breas por separado sigue la misma pauta que las curvas del rendimiento (ver Figura 7); así, se observa como la brea de petróleo experimenta una disminución considerable en su relación H/C para temperaturas de tratamiento superiores a 573 K, del mismo modo que lo hace su rendimiento, mientras la brea de carbón experimenta una disminución menor durante todo el intervalo de temperaturas de tratamiento. En cambio, para el caso de la mezcla se observa un comportamiento distinto. Así, mientras la evolución en el rendimiento sigue la misma tendencia que la brea de carbón, la relación H/C presenta una tendencia similar a la brea de petróleo, con valores intermedios entre los de la brea de petróleo y la de carbón para todas las temperaturas de tratamiento en aire.

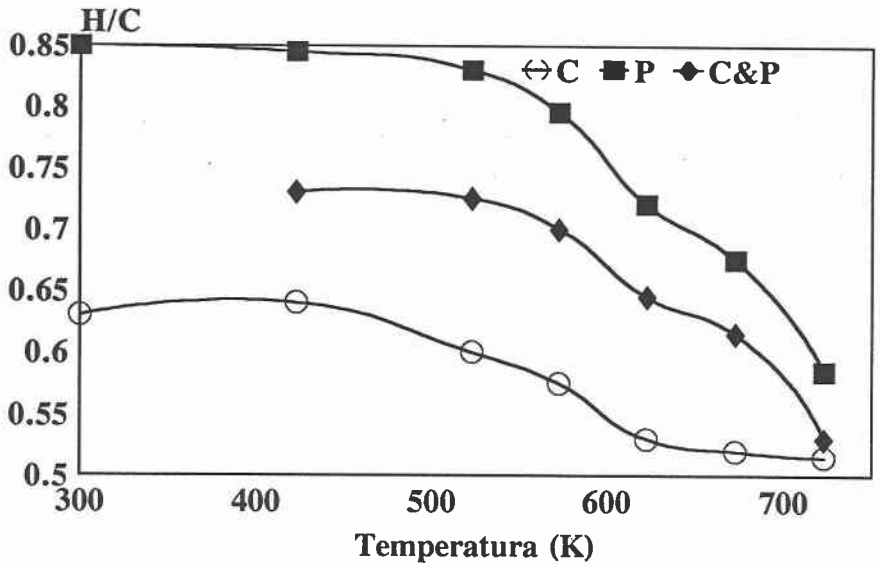


Figura 9. Evolución de la renlación H/C de la brea de petróleo, de carbón y de la mezcla de ambas con la temperatura de tratamiento en aire.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

La determinación de los pesos moleculares de las distintas muestras obtenidas tras tratamiento en aire a 623 K durante 1 h a partir de la brea de carbón, brea de carbón pretratada con $AlCl_3$, brea de petróleo y mezclado de ambas breas (Tabla II), revela el hecho de que con el mezclado se consigue una muestra con un mayor valor de peso molecular que con la adición de $AlCl_3$, a la par que presenta un contenido en hidrogenos alifáticos importante, lo cual es relevante para conseguir una baja viscosidad a la vez que una mayor reactividad a la hora de realizar la etapa de la estabilización [32,33].

En este sentido, la muestra obtenida después del tratamiento en aire a 623 K durante 1h de la mezcla, presenta la mayor hilabilidad de todas las breas preparadas en este trabajo.

3.4. Preparación de fibras de carbón: Propiedades mecánicas de las fibras de carbón obtenidas.

Las breas que han podido ser hiladas, han sido sometidas al proceso de estabilización y carbonización (ya descritos en la parte experimental). El rendimiento del proceso completo (estabilización más carbonización) ha sido de un 85 %. Este hecho es de destacar, pues con la brea comercial de petróleo se consiguieron rendimientos del 70 % [37]. Estos resultados son un fiel reflejo de la diferente composición química existente entre las breas procedentes de alquitranes de carbón y las procedentes de petróleo.

Las FC obtenidas fueron estudiadas mediante SEM, cuyas fotografías se muestran a continuación en la Figura 10. Adicionalmente, en la Figura 11 se muestra la fotografía SEM de una FC obtenida a partir de la brea B sin extraer los infusibles que contiene inicialmente.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

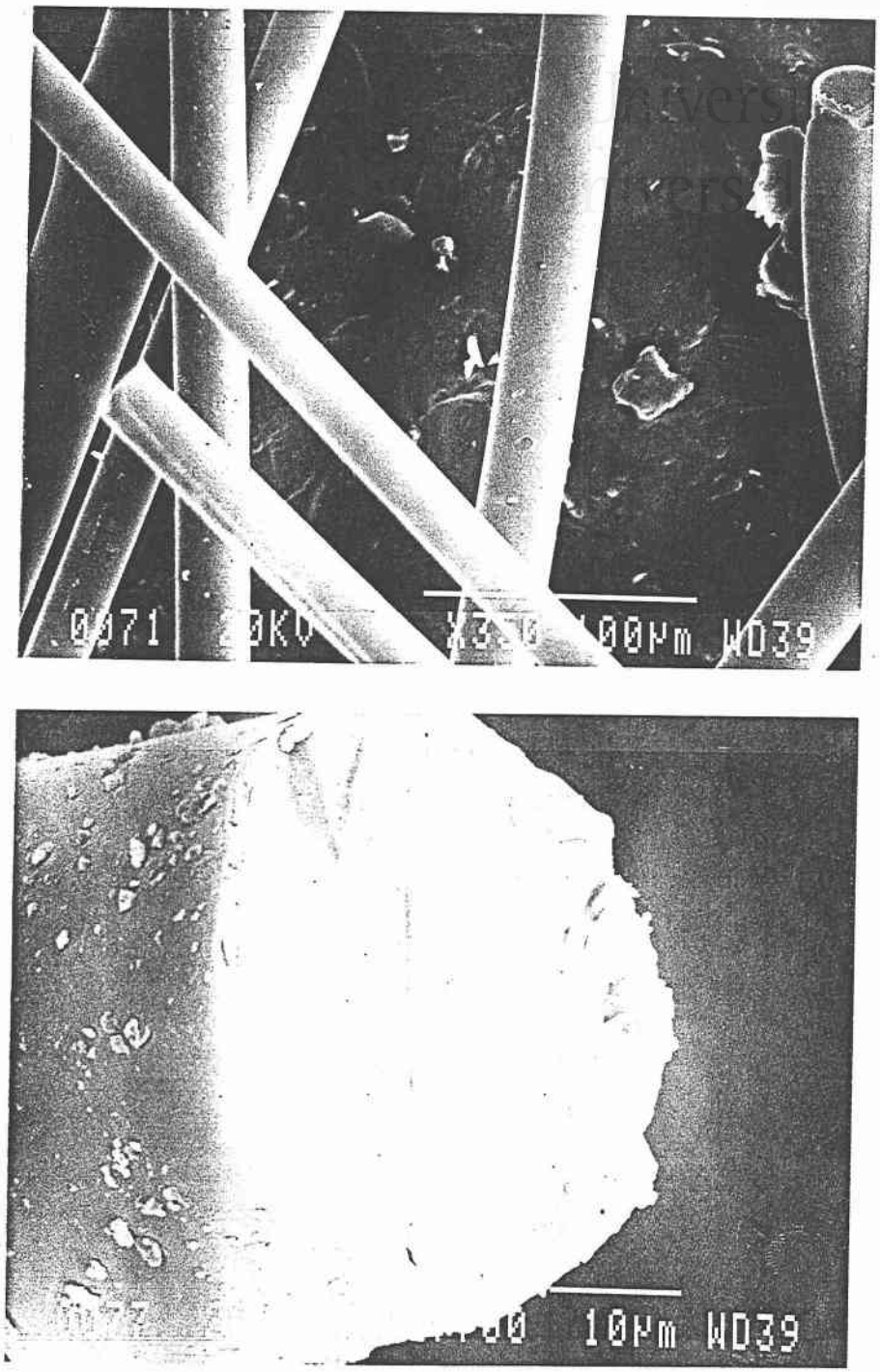


Figura 10. Fotografía SEM de FC obtenidas a partir de una brea carboquímica.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

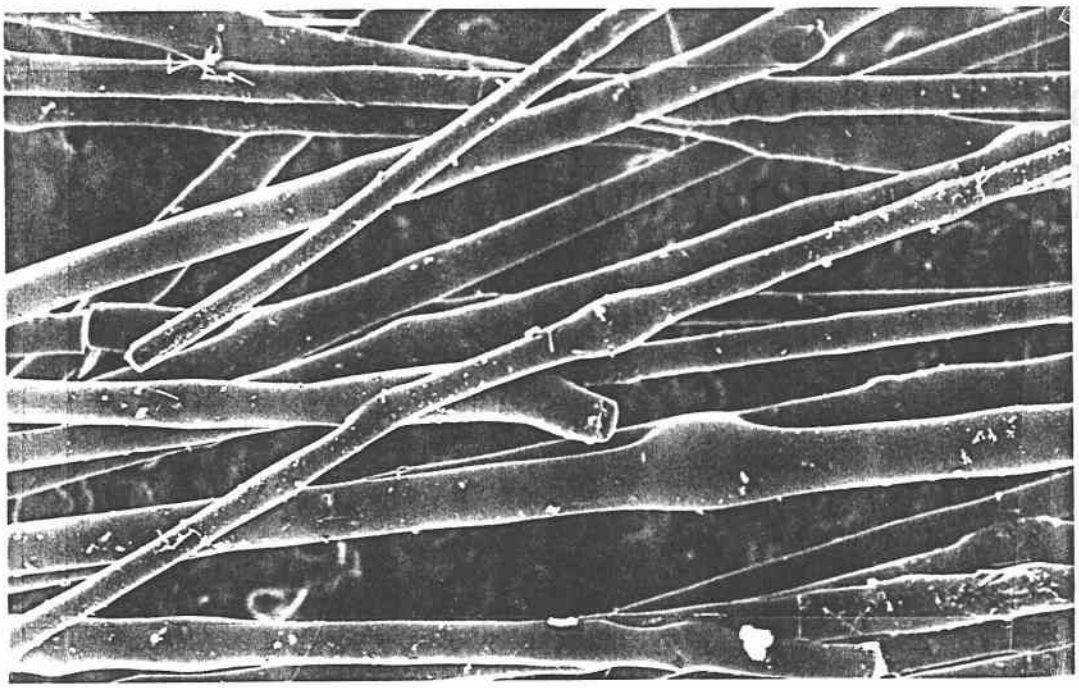


Figura 11. Fotografía SEM de FC obtenidas a partir de una brea carboquímica a la cual no se les han extraido sus partículas infusibles.

Como se puede apreciar en las fotografías, las fibras de carbón obtenidas presentan un tamaño muy uniforme entre 20-40 μm, con una superficie lisa, sin abultamientos. En cambio, en la Figura 11 se observa como las FC a las cuales no se les han extraido sus infusibles, presentan abultamientos en su superficie. Por tanto, es razonable pensar que éstos sean debidos a la presencia de partículas infusibles. Si bien una extracción inicial de estos insolubles conduce a fibras sin estos defectos, hay que analizar la conveniencia de dicho tratamiento (caro) frente al aumento en prestaciones (mejora en las propiedades mecánicas) que se conseguiría. Asimismo se observa en la Fig 10 que las fibras se presentan sueltas, no adheridas, lo que indica que el proceso de estabilización ha sido adecuado. Por último, destacar que presentan una sección transversal lisa, propia de breas isotrópicas.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

La Tabla III recoge los resultados de la medida de las propiedades mecánicas de las siguientes fibras de carbón: a) preparada con la técnica de mezclado a partir de la brea B, b) por calentamiento consecutivo N_2 y aire para las breas A, C y D, c) fibra de carbón a partir de una brea de petróleo [37] y d) una fibra de carbón de uso general comercializada por Kureha Co.

Tabla III. Propiedades mecánicas de las fibras de carbón.

	Diámetro Fibra(μm)	Tensión de ruptura (MPa)	Módulo de Young (GPa)
a) Mezclado	35	226	24.9
b) FC A	30	225	25.4
b) FC C	36	330	29.5
b) FC D	40	171	18.8
c) FC Petróleo	30	205	22.0
d) Kureha T-101T	18	590	30.0

A la vista de estos resultados queda claro que las FC preparadas a partir de las breas de origen carboquímico, poseen unas propiedades mecánicas comparables (e incluso superiores, caso de la FC C) a las obtenidas a partir de una brea de petróleo comercial apta para la preparación de FC [37]. Por otro lado, se observa como los valores del módulo de Young son también comparables a los de una FC comercial, mientras que los valores de tensión de ruptura son inferiores. Estas diferencias se deben fundamentalmente al mayor diámetro que poseen las fibras preparadas, lo que puede introducir una mayor cantidad de defectos estructurales. Además, se ha de recordar que las breas de partida contienen una cantidad de materia infusible importante, la cual se eliminó mediante extracción con quinoleina. A pesar de esto, es muy probable que una

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

pequeña cantidad de estas partículas infusibles no sean eliminadas, las cuales son causa de la creación de defectos en el interior de las FC [4]. Si se consideran sólo las fibras con diámetros próximos a 20 μm, se encuentran valores en las propiedades mecánicas similares a las de las fibras comerciales, destacando la FC C que alcanza valores de tensión de ruptura próximos a 500 MPa.

Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

4. CONCLUSIONES.

En primer lugar es de destacar que se han podido preparar FC a partir de todas las breas que partida, mediante un tratamiento adecuado que permite controlar las características (viscosidad y Tr) que resulta esencial para poder hilar y estabilizar las fibras. Este tratamiento consecutivo nitrógeno más aire resulta novedoso con respecto a los métodos clásicos usados en la bibliografía.

La adición de $AlCl_3$ ha resultado efectiva para incrementar la Tr en la brea, a la vez que permite conseguir un contenido mayor en hidrogeno y estructuras oligoméricas. Sin embargo, es muy difícil evitar una excesiva polimerización, la cual es causante de la presencia de partículas finas que hacen que la muestra resultante presente una hilabilidad baja.

Con la mezcla de la brea de carbón con una de petróleo se consiguen muestras con una elevada hilabilidad y una estabilización fácil, lo cual está motivado por el contenido importante en grupos alilfáticos de la muestra obtenida.

Las fibras de brea preparadas han podido ser estabilizadas y, por tanto, carbonizadas. Los rendimientos alcanzados son superiores a los obtenidos con la brea comercial de petróleo.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Las FC preparadas poseen unas propiedades mecánicas comparables e incluso superiores (caso FCC) a las de las fibras preparadas a partir de una brea de petróleo comercial apta para preparar FC.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Las propiedades mecánicas de las FC preparadas en esta Memoria de Tesis, no son muy diferentes a las de las FC disponibles en el comercio. Las mejores prestaciones de las comerciales se debe, fundamentalmente, al menor diámetro de las mismas. Muy posiblemente si el diámetro de salida del hilador hubiera sido inferior, las FC hubieran tenido diámetros comparables a las FC comerciales, y las propiedades mecánicas serían más semejantes. De todos modos, las fibras pertenecen al grupo de FC de uso general y tienen unas propiedades adecuadas para sus aplicaciones más usuales (por ejemplo, la obtención de fibras de carbón activas).

5. REFERENCIAS.

1. The Economics of Carbon Fibre, 2ª edición. Roskill Information Services Ltd., 2 Claphan Road,London SW9 OJA (1990).
2. A. Madroñero; *J. Mater. Sci.*, **30**, 2061(1995).
3. S. Otani, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **63**, 249 (1981).
4. S. Otani y A. Oya; en Petroleum Derived Carbons, ACS symp. series No. 303, 323,(Eds. Bacha-Newman-White) (1986).
5. J. B. Donnet and R. C. Bansal; *Carbon fibers,* International Fiber Science and Technology, 10. M. Dekker, New York y Basel (1990).
6. I. Mochida and Y. Korai; en Petroleum Derived Carbons, ACS symp. series No. 303, 29, (Eds. Bacha-Newman-White) (1986).
7. Capítulo I de esta Tesis.
8. D. McNeil; *J. Appl. Chem.*, **11**, 90 (1961)
9. W. R. Sawran, F. H. Turill, J. W. Newman, y N. W. Hall; Process for the

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

manufacture of carbon fibers, U.S. Patent, 4, 497, 789 (1985)

10. S. Chawatiak, British Patent Application GB 2005298A (1979).
11. D. D. Edie; en *Carbon Fibers Filamentes and Composites*, 43. (Eds, J. L. Figueiredo y col.). Kluwer Acad. Publishers, Netherlands (1990).
12. E. J. Barth; *Asphalt Science and Technology*, 386. Gordon & Breach, New York (1962).
13. L. A. H. Baum, U. S. Patent, 3, 725, 240 (1973).
14. S. Otani; *Carbon,* **3**, 31 (1965).
15. J. Barr, I.C. Lewis; *Carbon,* **16**, 439 (1978).
16. J. D. Brooks y G. H. Taylor; en *Chemistry and Physics of carbon*, **4**, 243. (Ed. P. L. Walker, Jr.) Marcel Dekker, Inc., New York (1968).
17. Y. Matsumura; *Sekiyu Gakkaishi*, **30**, 291 (1987).
18. T. Maeda, S. M. Zeng, K. Tokumitsu, J. Mondori y I. Mochida; *Carbon*, **31**, 407 (1993).
19. S. M. Zeng, T. Maeda, K. Tokumitsu, J. Mondori y I. Mochida; *Carbon,* **31**, 413 (1993)
20. S. M. Zeng, T. Maeda, J. Mondori, K. Tokumitsu y I. Mochida; *Carbon,* **31**, 421 (1993).
21. J. J. Fernández, A. Figueiras, M. Granda, J. Bermejo y R. Menéndez; *Carbon*, **33**, 295 (1995).
22. J. J. Fernández, A. Figueiras, M. Granda, J. Bermejo y R. Menéndez; *Carbon*, **33**, 1239 (1995).
23. M. H. Wagner, H. Jäger y G. Wilhelmi; *Carbon´87*, 391 (1987).
24. K. J. Hüttinger y A. Gschwindt; *Carbon*, **32**, p. 1105 (1994).
25. S. Otani y A. Oya; *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Section,* **73**, 493 (1970)
26. I. Mochida, E. Nakamura, K. Maeda, K. Takesita; *Carbon*, **13**, 489 (1975).
27. I. Mochida, E. Nakamura, K. Maeda, K. Takesita; *Carbon*, **14**, 123 (1976).
28. I. Mochida, K. Tamura, Y. Korai, H. Fujitsu, K. Takesita; *Carbon*, **20**, 231 (1982).

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Volver al índice/Tornar a l'índex

29. I. Mochida, K. Maeda, K. Takeshita; *High Temp. High Press.*, **9**, 123 (1977).

30. I. Mochida y Y. Korai; en *Petroleum Deried Carbons*, ACS symp. series, **303**, 29. (Ed. M. J. Comstoch). ACS, Washington, DC (1986).

31. M. Zander; *Fuel*, **66**, 1459 (1987).

32. S. Eser y R. Jenkins; *Carbon*, **27**, 889 (1989).

33. I. Mochida, H. Toshima, Y. Korai y T. Matsumoto; *J. Materials Sci.*, **23**, 670 (1988).

34. I. Mochida, Y. Korai, M. Nakamura, S. M. Zeng y M. Kameyama; *Carbon*, **27**, 498 (1989).

35. I. Mochida, T. Ando, K. Maeda, H. Fujitsu, K. Takeshita; *Carbon*, **18**, 318 (1980).

36. H. Toshima, I. Mochida, Y. Korai y T. Hino; *Carbon*, **30**, 773 (1992).

37. Capítulo II de esta Tesis.

38. Capítulo III de esta Tesis.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

V. ESTUDIO DEL PROCESO DE ESTABILIZACION.

V. ESTUDIO DEL PROCESO DE ESTABILIZACION.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1. INTRODUCCION.

La preparación de fibras de carbón de uso general (FCUG) se considera como una vía importante para incrementar el consumo de fibras de carbón (FC), dadas las prestaciones importantes que presentan y el bajo precio de las mismas en comparación con otras fibras de carbón [1]. Para tal fin, la utilización de precursores económicos resulta imprescindible, siendo las breas los más apropiados, no sólo por su bajo precio sino también por los elevados rendimientos que se obtienen. En principio, cualquier brea que sea fácilmente hilable sería un buen precursor para la preparación de FCUG. Sin embargo, el problema principal es la estabilización de las fibras de brea obtenidas, que consiste en una oxidación de las moléculas de la brea. Tal es así, que la realización de esta etapa controla el costo de las FC obtenidas [2], como consecuencia del elevado tiempo que se requiere para la realización de la misma. La etapa de estabilización normalmente se realiza mediante calentamiento en aire, por lo que, cuando la temperatura de reblandecimiento de las breas empleadas es baja (480-530 K), la estabilización ha de realizarse a temperatura más baja, con el fin de evitar la fusión parcial de las fibras. Puesto que a bajas temperaturas la reactividad del oxígeno es pequeña, el proceso en su globalidad es lento.

Generalmente, las reacciones de estabilización repercuten en los hidrógenos alifáticos, con la introducción de diversos grupos oxigenados [3]. Por este motivo, se ha observado como, en general, las breas de petróleo presentan una mayor reactividad hacia la oxidación que las breas de origen carboquímico [4,5] debido al mayor contenido en hidrógenos alifáticos de las primeras [6]. Por esto último, la utilización de breas de origen carboquímico está algo limitada.

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Para solventar este problema se han realizado números estudios encaminados en dos distintas direcciones. La primera consiste en la introducción de grupos alquílicos en las breas de carbón; así, Mochida y colaboradores [7] añadiendo PVC a una brea de origen carboquímico, eleva la reactividad de la misma. En el capítulo anterior se ha comprobado que la mezcla con una brea de petróleo también resulta apropiada [8]. La segunda posibilidad consiste en la utilización de otras atmósferas oxidantes, tales como NO_2 [9] o halógenos [10], o bien incorporar a la brea iniciadores de reacciones radicalarias, como el peróxido de dicumilo [11].

En el capítulo IV [8], relacionado con la preparación de FCUG a partir de breas de origen carboquímico, se destacó que uno de los problemas principales a la hora de preparar breas aptas para la preparación de fibras de carbón es la baja temperatura de reblandecimiento (Tr) de las breas. La primera fibra de brea que se obtuvo, a partir de una brea ya tratada, tenía una Tr de 460 K. Con una Tr tan baja, el proceso de estabilización de las fibras de brea requiere más de 12 horas. Puesto que el proceso de estabilización de las fibras consiste en un tratamiento oxidante, se ensayarán agentes oxidantes más enérgicos que el oxígeno de modo que la estabilización pueda realizarse a tiempos menores. Por tal motivo, en este capítulo se presenta un método nuevo para realizar la etapa de estabilización de las fibras, consistente en un pretratamiento de las mismas con un agente oxidante en fase líquida. A continuación se presentan y se analizan los resultados de la estabilización de una misma muestra utilizando ácido nítrico y peróxido de hidrógeno, como agentes oxidantes.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

2. EXPERIMENTAL.

El estudio del proceso de estabilización se ha llevado a cabo en fibras de brea de una muestra que ha sido obtenida a partir de la brea B mediante tratamiento térmico a 653 K, primero en atmósfera de nitrógeno (durante 45 minutos) y, después, en atmósfera de aire (durante 7 minutos). Esta muestra, que presenta la mayor facilidad para ser hilada sólo puede estabilizarse a temperaturas bajas (473 K), dada la Tr baja de la muestra (463 K).

Para conseguir estabilizar las fibras de esta muestra mediante tratamiento en aire, se ha diseñado un programa de velocidades de calentamiento, temperaturas y tiempos de permanencia con una duración total de 12 horas. Dado el problema de estabilización de esta muestra en aire, se ha ensayado la estabilización de las fibras utilizando un pretratamiento, previo al calentamiento en aire, con H_2O_2 y HNO_3. En todos los casos, el pretratamiento se realizó durante 10 minutos.

El tratamiento con H_2O_2 se llevó a cabo poniendo en contacto las fibras de brea con una disolución de H_2O_2 al 21%, mientras que para el tratamiento con HNO_3 la disolución fue del 30%.

Una vez se han tratado las muestras, se determina el programa de velocidades de calentamiento, temperaturas y tiempos de permanencia que requerían las muestras pretratadas para conseguir la estabilización mediante ensayos de fusibilidad a la llama.

Con el fin de seguir los cambios que suceden en las fibras durante cada una de las etapas del programa de estabilización, se han tomado muestras con distinto grado de oxidación y se han analizado mediante FTIR (Nicolet 510P). Asimismo, se ha seguido mediante termogravimetría el proceso completo de la estabilización (Setaram DCS92).

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

3. RESULTADOS Y DISCUSION.

3.1. Estabilización en aire.

A continuación se comentan las etapas seguidas en el programa de estabilización en aire que han resultado más apropiadas, indicando la evolución que experimentan las fibras de brea durante su realización:

1º Calentamiento a 20 K/min hasta 393 K, cuyo fin es eliminar la humedad que puedan contener las fibras. No se observan cambios apreciables en las fibras de brea.
2º Calentamiento a 0.5 K/min hasta 443 K, y permanencia 1 hora. A esta temperatura la acción del oxígeno se localiza en la superficie de las fibras de brea, lo que es importante para evitar el pegado posterior de las mismas. Aún así, se observa como algunas fibras se pegan, fruto de la estabilización insuficiente de las moléculas de la superficie de las fibras [12]. Esto es debido a la escasa reactividad del oxígeno a estas temperaturas. Por tanto, se ha realizado un calentamiento lento a una temperatura algo mayor, a fin de elevar su reactividad.
3º Calentamiento a 0.5 K/min hasta 453 K y permanencia 30 minutos, a fin de mejorar la oxidación superficial de las fibras. Dado que se está ya cerca de la Tr de la muestra y que a estas temperaturas la reactividad del oxígeno sigue siendo baja, las velocidades de calentamiento han de ser bajas.
4º Calentamiento a 0.5 K/min hasta 463 K y permanencia 90 minutos. Al finalizar esta etapa, siguen observándose fibras pegadas. Con todo lo anterior, la muestra no ha aumentado su Tr en más de unos 30-40 K, por lo que aún se calienta lentamente hasta 493 K.
5º Calentamiento a 0.5 K/min hasta 493 K y permanencia durante 30 min. A estas temperaturas la reactividad del O_2 comienza a ser importante y la Tr de las fibras ha aumentado considerablemente. Con esto se consigue que las fibras puedan ser sometidas a la siguiente etapa.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

6º Calentamiento a 0.5 K/min hasta 583 K, permaneciendo dos horas a esta temperatura.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En total se requieren más de 12 horas para conseguir estabilizar las fibras. Aún con ello, algunas fibras se encuentran pegadas.

Con el fin de estudiar los cambios que suceden en las fibras durante cada una de las etapas del programa de estabilización, se han tomado muestras con distinto grado de oxidación y se han analizado mediante FTIR. En las Figuras 1 y 2 se muestra la evolución de los espectros FTIR obtenidos.

Las muestras que han sido sometidas a un proceso de estabilización se denominan **Est** seguido de un número que denota la temperatura hasta la cual han sido tratadas. En algunos casos también se incluye el tiempo de permanencia a una temperatura concreta.

En los espectros de la Figura 1 se observa que la muestra Est443-1h presenta un pico a 1700 cm^{-1} (correspondiente a grupos carbonilos) que va aumentando en intensidad conforme vamos aumentando la temperatura del proceso de la estabilización. Asimismo, se observa en esta muestra una disminución en las bandas correspondientes a los hidrógenos alifáticos (Hali- 3000-2800 cm^{-1} y 1440 cm^{-1}), presentes en grupos metilenos puente o grupos cíclicos saturados [13], las cuales decrecen conforme avanza el proceso de estabilización. Se ha de recordar que la oxidación superficial inicial es un aspecto importante en el proceso de la estabilización de las fibras, ya que evita el pegado de éstas durante la posterior oxidación a temperaturas superiores [12]. El aumento en la banda a 1700 cm^{-1} es indicativo de la existencia de una oxidación superficial en la fibra, que sucede en los hidrógenos Hali, como lo corrobora el hecho de la disminución de las bandas características de éstos.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

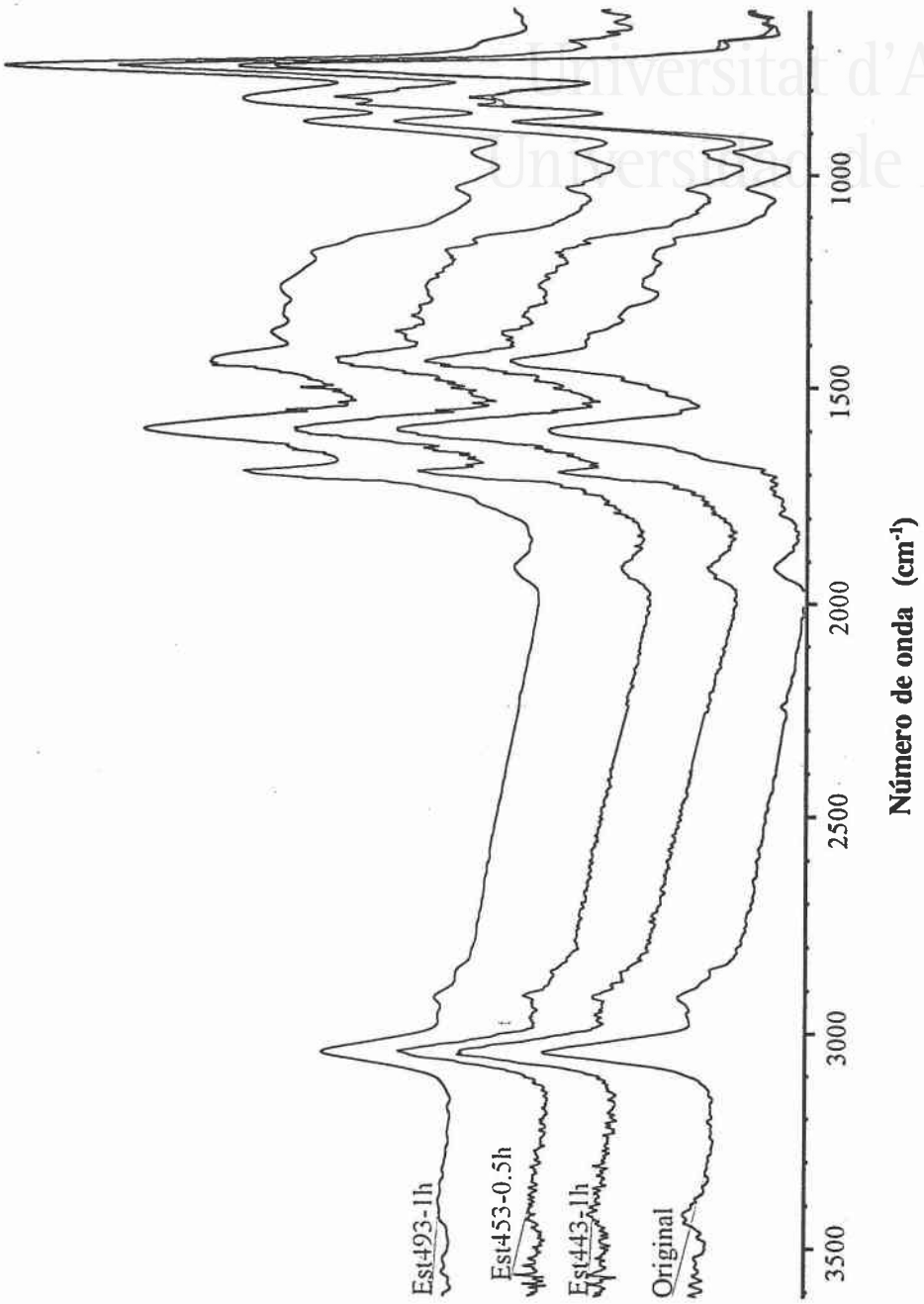


Figura 1. Espectros FTIR de las fibras de brea obtenidas a distintas temperaturas del proceso de estabilización en aire.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

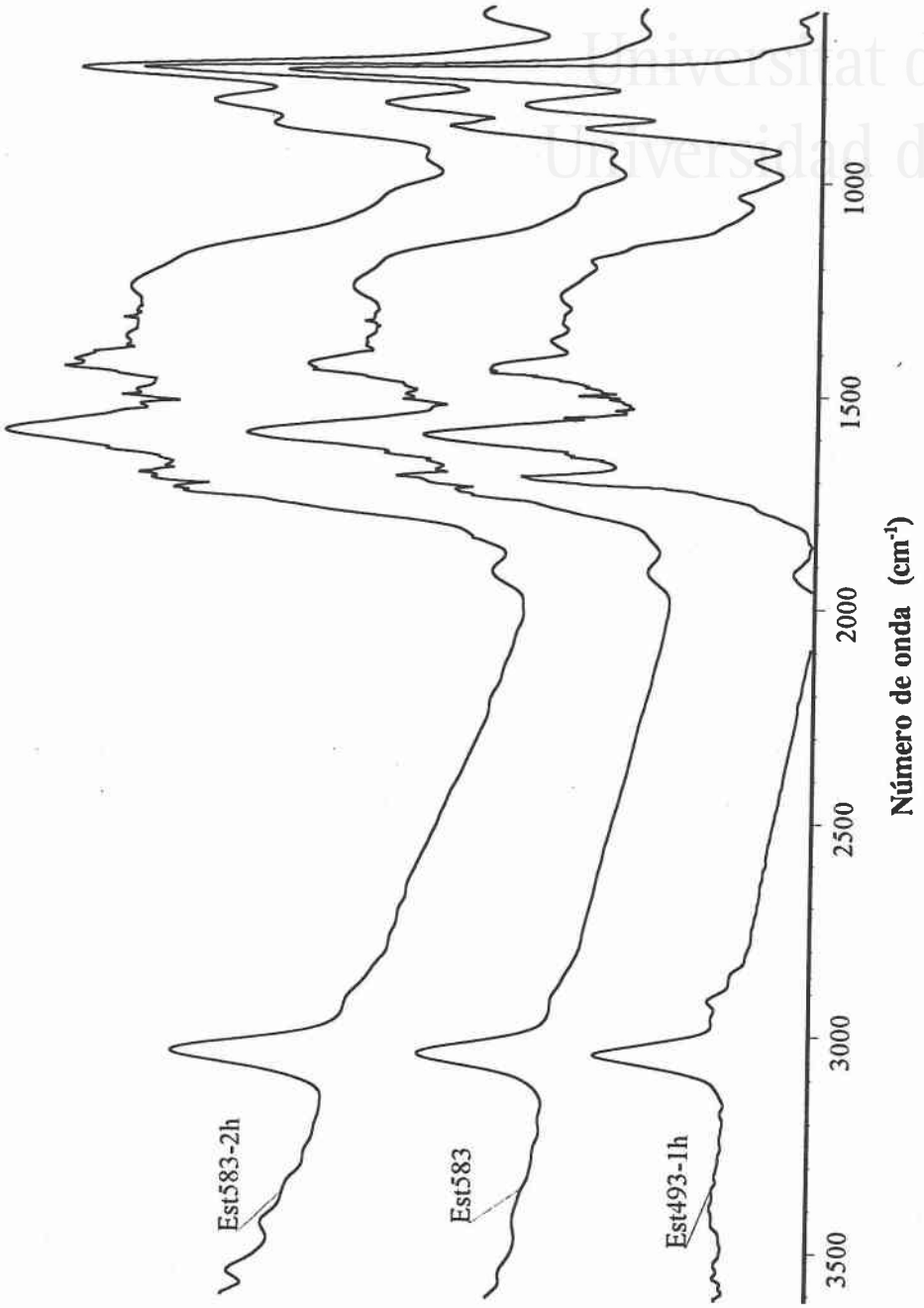


Figura 2. Espectros FTIR de las fibras de brea obtenidas a distintas temperaturas del proceso de estabilización en aire.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Al alcanzar la temperatura de 493 K, el espectro FTIR muestra un aumento importante en la zona a 1740-1650 cm^{-1} (carbonilos y carboxilos [13]) y una disminución de las bandas correspondientes a hidrógenos aromáticos (Haro) y alifáticos (Hali) (3100-2800, 1440, 900-700 cm^{-1}). Este efecto se intensifica durante la hora de permanencia a esta temperatura. El análisis de los Hali en el pico a 1440 cm^{-1} resulta interesante. Este presenta una disminución importante a bajas temperaturas, 443 K, mientras que a partir de ahí su disminución es menos acusada, a pesar de que la reactividad de oxígeno es mayor. Esto indica la distinta reactividad de los grupos alifáticos presentes en la brea.

Finalizado el régimen isotermo a 493 K, se continúa con un calentamiento lento de las fibras (0.5 K/min.) hasta 583 K. Con este aumento de la temperatura se observa en la Figura 2 un aumento progresivo de las bandas entorno a 1820-1760 cm^{-1} (anhidridos, posiblemente aromáticos [14]) y a 1300-1200 cm^{-1} (asociadas con grupos -OH y enlaces C-O, respectivamente). También se aprecia (Figura 2) como se produce una disminución de los Haro y Hali (3100-2800, 1440, 900-700 cm^{-1}). La región del espectro que abarca la zona comprendida entre 900-700 cm^{-1}, la cual está compuesta por tres picos, indica el grado de sustitución de los anillos aromáticos donde están presentes los Haro. Como se aprecia en la figura, se produce una disminución mayor en el pico a 880 cm^{-1}, indicativa de Haro presentes en anillos pentasustituidos. Este hecho es consistente con lo observado en la estabilización de las fibras de brea de petróleo [6], y viene a corroborar la reactividad mayor que presentan los Haro contenidos en anillos pentasustituidos [15].

Es de destacar que, con todo, aún existe una cantidad importante de hidrógenos que no se ven afectados por el proceso de estabilización, cosa que contrasta con lo observado para la fibra de la brea de petróleo, donde ocurría la desaparición de las señales características de los hidrógenos [6]. Esto confirma la diferencia grande que existe entre la reactividad de las moléculas que componen la brea de petróleo frente a las que proceden de alquitrán de carbón. De hecho, las breas presentan una composición

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

química distinta y, por tanto, con una estructura molecular distinta (aromaticidad mayor en la brea de carbón y contenido en hidrógenos alifáticos menor). Este resultado está de acuerdo con los experimentos de TG (Figura 3), donde apenas se observa ganancia de peso durante el proceso de estabilización para la fibra de brea de alquitrán de carbón (< 1%), en contraste con la que se observa en la fibra de brea de petróleo (10 %) [6].

Dado el problema del elevado tiempo necesario para llevar a cabo la estabilización en aire de esta muestra (superior a las 12 horas frente a 6.5 horas de una muestra comercial) y el pegado parcial de las fibras, se ha estudiado la estabilización de las fibras utilizando otros agentes oxidantes: H_2O_2 y HNO_3.

3.2. Estabilización con H_2O_2.

Una vez transcurridos 10 minutos del contacto de las fibras con H_2O_2, las fibras húmedas se depositaron en una navecilla y fueron sometidas al proceso de estabilización en aire. En este caso, tras varias experiencias, se diseñó el siguiente programa de estabilización, que resultó ser el más adecuado, y que es muy parecido al empleado para la estabilización de las fibras de brea de petróleo [6].

1º Calentamiento a 20 K/min hasta 393 K, con el fin de eliminar la humedad de las fibras.
2º Calentamiento a 1 K/min hasta 493 K, permaneciendo 1h .
3º Calentamiento a 1K/min hasta 583 K, permaneciendo 2h.

Con este pretratamiento se consigue reducir a la mitad el tiempo de la estabilización, siendo finalmente el mismo que el empleado para una fibra comercial [6]. Asimismo, no se observa que las fibras se peguen.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

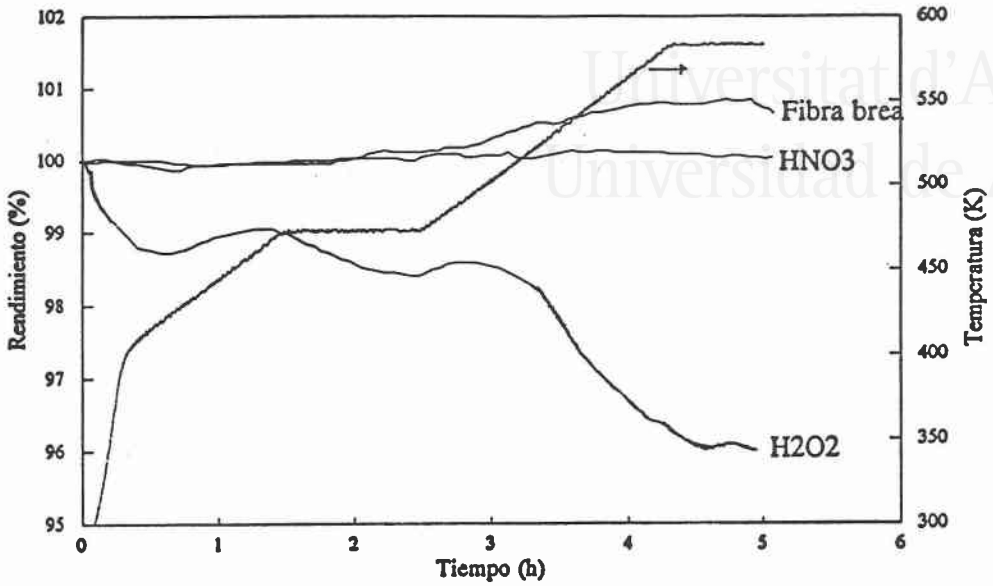


Figura 3. Curvas TG del proceso estabilización en aire de la fibra de breas y de las fibras de breas tratadas con H_2O_2 y HNO_3.

El proceso de la estabilización en aire de las muestras tratadas con H_2O_2 se ha estudiado mediante termogravimetría, cuya curva TG se muestra en la Figura 3. Como se puede apreciar, este experimento pone de relieve el comportamiento distinto que ocurre en la estabilización de las fibras sin tratar y tratada con H_2O_2. Así, mientras en las fibras sin tratar se observa un ligero aumento de peso a partir de 493 K, en la fibra tratada con H_2O_2 aparecen distintas zonas de pérdida de peso.

Para analizar los cambios que sufren las fibras con el tratamiento en H_2O_2 y seguir el proceso de la estabilización, se han tomado muestras en las distintas etapas de éste las cuales han sido analizadas mediante FTIR. En las Figuras 4 y 5 se muestran los espectros obtenidos.

En la Figura 4, se observa que el tratamiento con H_2O_2 produce una disminución ligera de los Hali (1440 cm^{-1}) y un aumento pequeño en la banda a 1700-1650 cm^{-1},

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

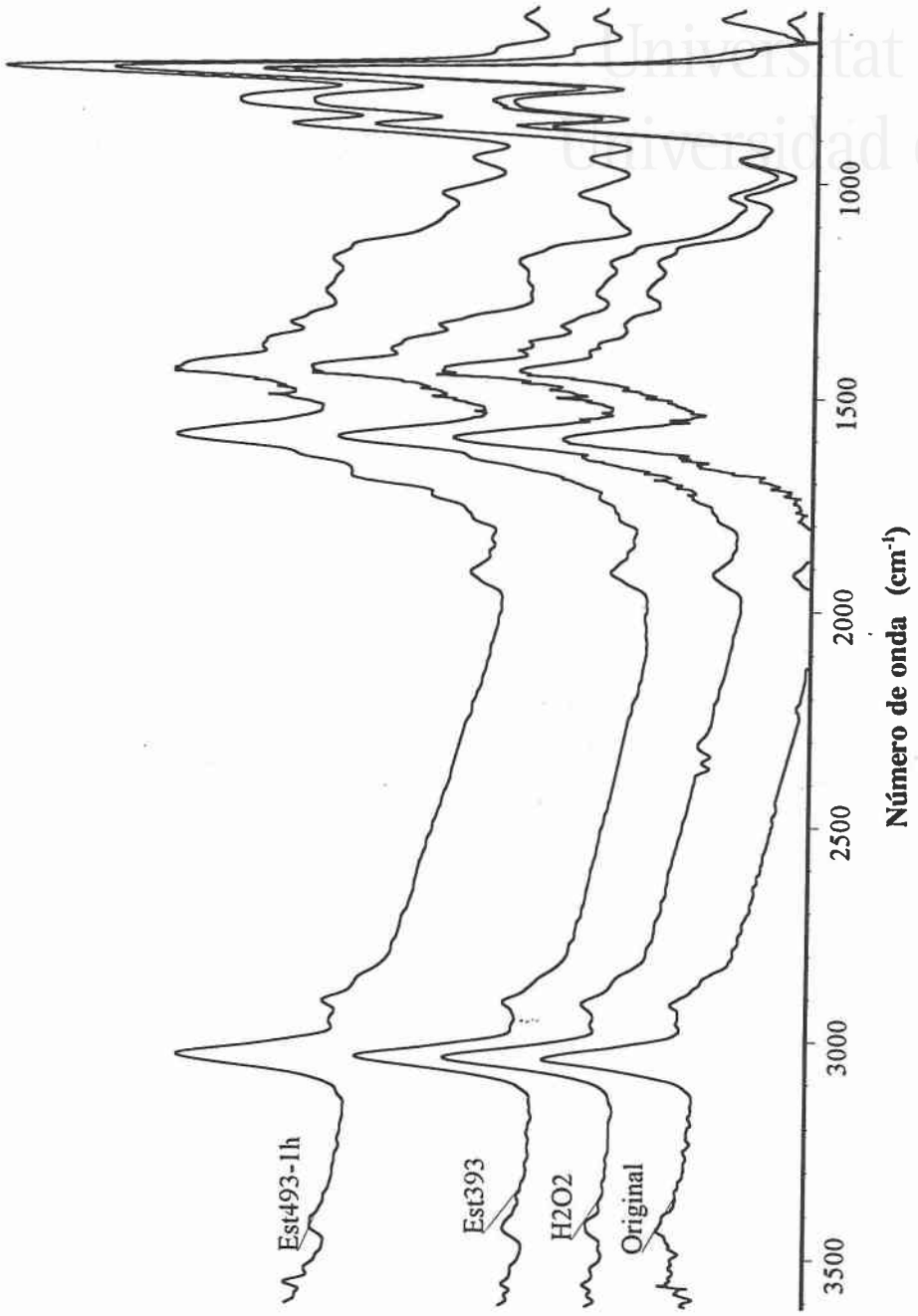


Figura 4. Espectros FTIR de las fibras de brea, pretratadas con H_2O_2, sometidas a distintas temperaturas de estabilización en aire.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

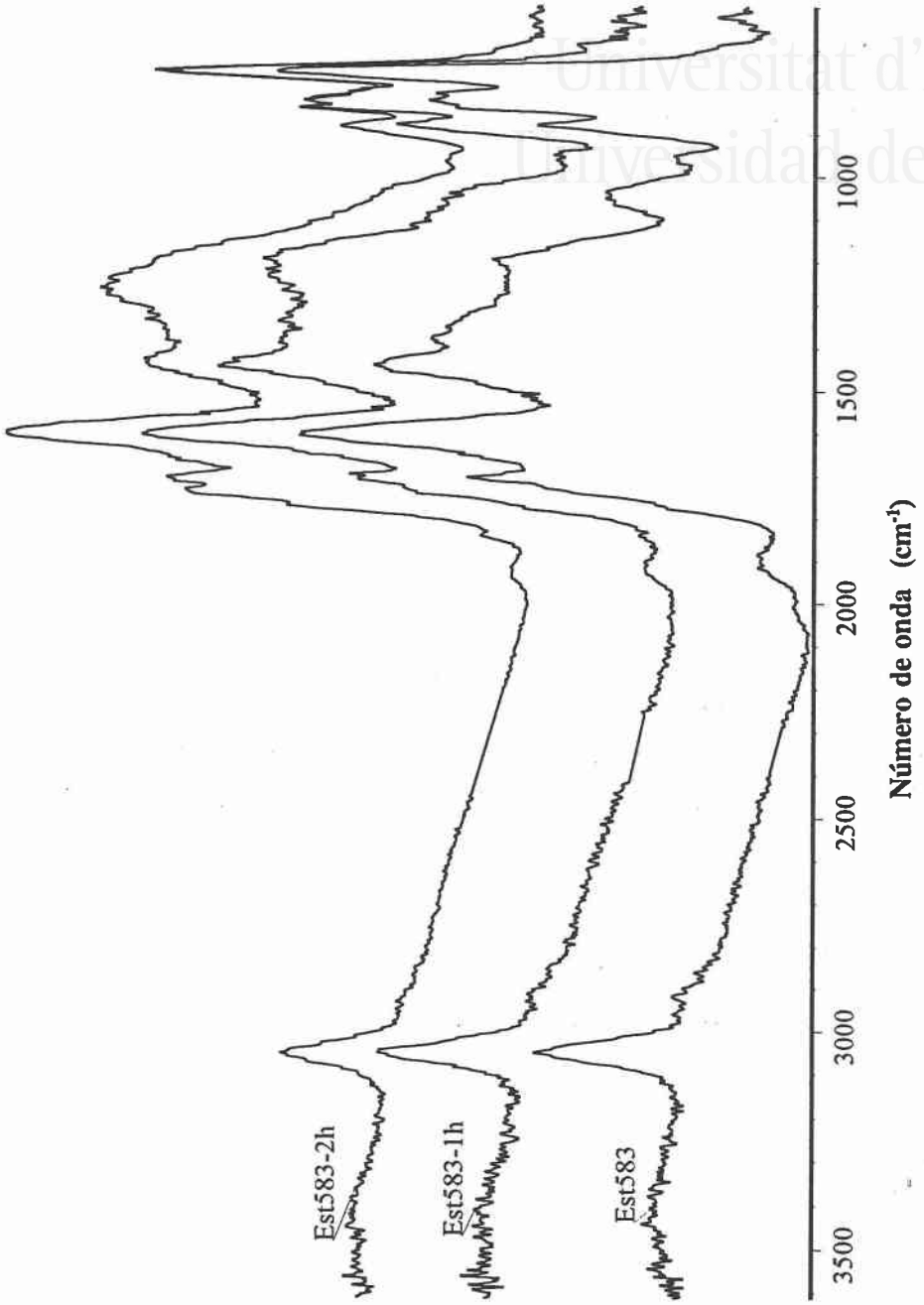


Figura 5. Espectros FTIR de las fibras de brea, pretratadas con H_2O_2, sometidas a distintas temperaturas de estabilización en aire.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

característica de grupos carbonilos y carboxilos. No obstante, los cambios más importantes se aprecian durante el calentamiento en aire hasta 393 K (muestra Est393). Así, se observa una disminución clara en las bandas situadas a 1125 y 1250 cm^{-1} del espectro, indicativo de la ruptura de grupos éteres y ésteres aromáticos y grupos epóxidos [16]. También se aprecia una disminución en los Haro presentes en los anillos pentasustituidos, pico 880 cm^{-1}. Adicionalmente, se observa hasta 493 K que se produce, en comparación con la fibra sin tratar con H_2O_2 (ver Figura 1), una disminución menor de los Hali (3000-2800, 1440 cm^{-1}) y una formación menor de grupos oxigenados, grupos carbonilo y carboxilo (1720-1700 cm^{-1}).

Con el aumento de la temperatura ocurre una disminución importante en los Hali y Haro, en particular de los Haro aislados (880 cm^{-1}), como se aprecia en el espectro de la muestra Est583 (Figura 5). A pesar del consumo considerable en los hidrógenos, es de destacar el menor desarrollo alcanzado en la muestra Est583 en la zona del espectro entre 1250 y 1100 cm^{-1}, en comparación con la muestra sin tratar (Figura 2).

Con la permanencia a 583 K (Figura 5), se produce una disminución mayor de los hidrógenos que en las fibras sin tratar (Figura 2), sobre todo de los Haro, y un desarrollo mayor, respecto a la fibra sin tratar, de la banda a 1250 cm^{-1} característica de enlaces C-O, de ésteres y éteres, observándose la aparición de las señales de grupos anhídridos (1840-1760 cm^{-1}); todos estos hechos están, muy probablemente, relacionados con el mayor consumo en los hidrógenos. A este respecto, parece que se produce un aumento relativo en la banda a 880 cm^{-1} respecto a las otras dos bandas comprendidas en la zona 900-700 cm^{-1}. Muy posiblemente, este hecho esté relacionado con la aparición de una banda a 895 cm^{-1} característica de grupos anhidridos cíclicos [16], lo cual está en concordancia con la aparición de las señales de grupos anhidridos (1840-1760 cm^{-1}).

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

En definitiva, estos resultados reflejan que el tratamiento previo con H_2O_2 origina diferencias en el proceso de estabilización con aire. La oxidación leve inicial que produce este agente oxidante (reflejada en la disminución en la banda a 1440 cm^{-1} y en el pequeño aumento en la zona cercana a 1700-1650 cm^{-1}), con toda seguridad limitada a la superficie de la brea, determina la ruptura de enlaces intermoleculares elevando la reactividad de la brea hacia el oxígeno y favoreciendo las reacciones de polimerización que suceden a temperaturas superiores. Todo esto determina la facilidad mayor que tiene el oxígeno para estabilizar las fibras de brea tratadas previamente con H_2O_2, que se refleja en las diferencias importantes existentes entre los FTIR de las muestras tratadas hasta 583 K durante 2 h (ver espectros de Est583-2h de las Figuras 2 y 5). Estos espectros muestran un efecto mayor del O_2 en las fibras tratadas con H_2O_2 con respecto a las no tratadas.

3.3. Estabilización con HNO_3.

Por último se ha empleado el ácido nítrico para tratar las fibras de brea y facilitar su estabilización. Una vez tratadas con ácido nítrico, las fibras húmedas se depositaron en una navecilla y fueron sometidas al proceso de estabilización en aire. Para este caso se diseñó el siguiente programa:

1° Calentamiento a 20 K/min hasta 393 K.
2° Calentamiento a 5 K/min hasta 493 K, permaneciendo 1h.
3° Calentamiento a 1K/min hasta 573 K, permaneciendo 2h.

Con este tratamiento se consiguió estabilizar las fibras, sin que quedasen adheridas. Como se puede apreciar la duración del proceso de estabilización se reduce considerablemente con este pretratamiento, siendo sensiblemente menor que el empleado en la estabilización de fibras comerciales de uso general [6].

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

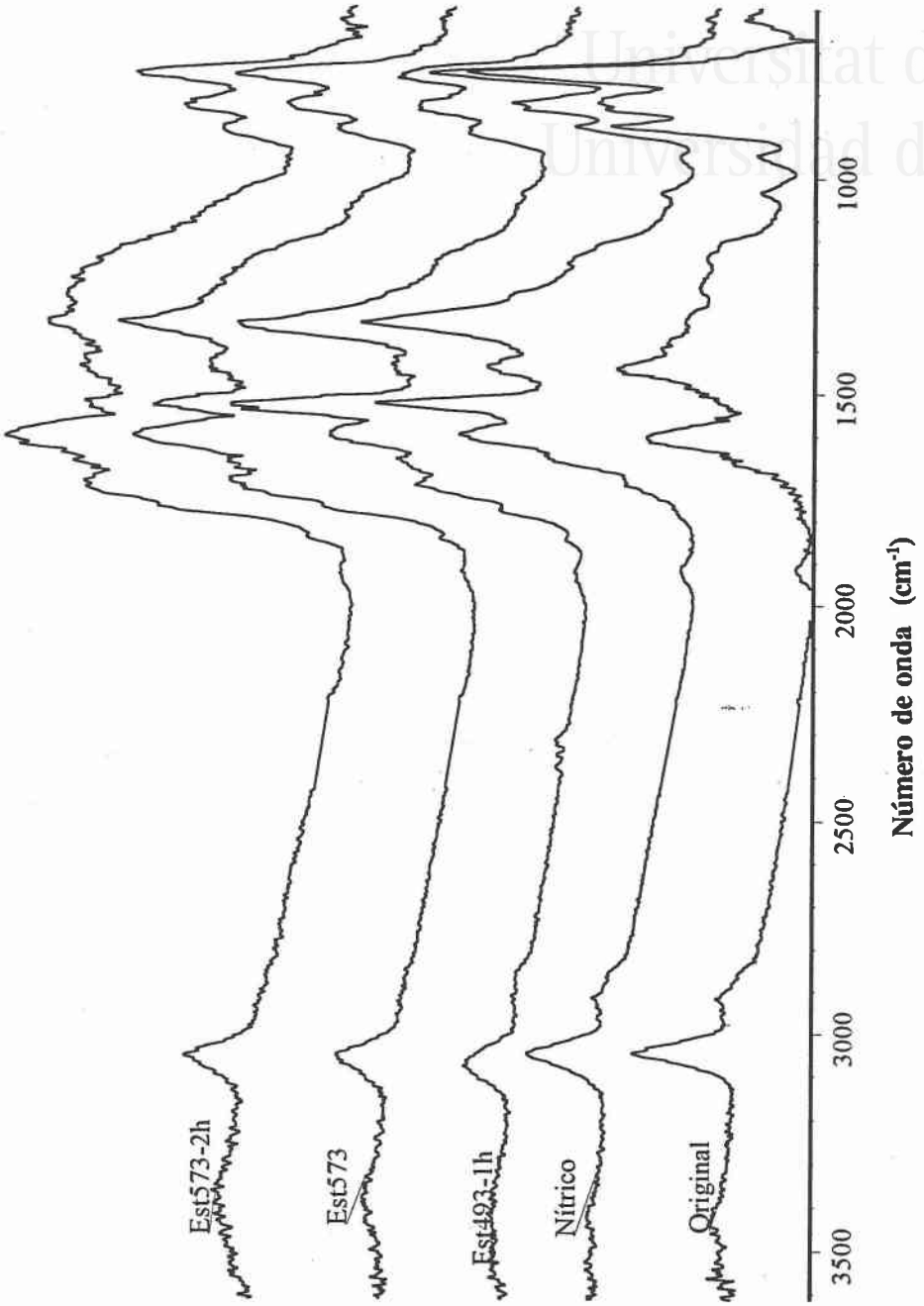


Figura 6. Espectros FTIR de las fibras de brea, pretratadas con HNO_3, sometidas a distintas temperaturas de estabilización en aire.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Igual que en los casos anteriores, tanto la muestra tratada con ácido nítrico como el proceso de su estabilización en aire se ha seguido mediante FTIR. Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 6.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Como se puede apreciar, el tratamiento con ácido nítrico produce inicialmente una disminución considerable de los hidrógenos, tanto alifáticos como aromáticos (3100-2800, 1440, 900-700 cm^{-1}), y la aparición de distintos grupos oxigenados (1700-1650 cm^{-1}). Especialmente, destaca la aparición en los espectros de dos bandas importantes a 1530 y 1360 cm^{-1}, características de grupos nitro ($-NO_2$) [17] originados, posiblemente, por la interacción del NO_2, formado como producto de reducción del HNO_3, con las moléculas de la brea. A 493 K, se aprecia una disminución importante en los hidrógenos, destacando la disminución notable de Haro presentes en anillos disustituidos (banda a 750 cm^{-1}), lo que está relacionado con la aparición importante de grupos oxigenados (bandas entre 1840-1650 cm^{-1}). En este sentido, es de destacar la intensidad importante con que aparece la banda a 1650 cm^{-1}, característica de la formación de grupos carbonilos (quinonas) [13] cuando en la muestra sin tratar apenas se observaba (ver espectro a 493 K de la Figura 1). Finalmente, el hecho de que las señales de los grupos nitro permanezcan inalteradas a estas temperaturas, muestra que estos grupos están incorporados en las moléculas que componen la brea.

A 573 K se produce una clara disminución en las bandas correspondientes a los grupos nitro (1530 y 1360 cm^{-1}) como consecuencia de su descomposición, cuya intensidad disminuye notablemente con el tiempo. A esta temperatura, ya no se observa un cambio importante en las bandas asociadas a los hidrógenos (3100-2800, 1440, 900-700 cm^{-1}) con respecto a la que sucede a 493 K.

De todo esto queda claro que, gracias a la oxidación intensa inicial de las fibras con el tratamiento con ácido nítrico, las primeras etapas de la estabilización pueden realizarse más rápidamente, reduciendo considerablemente el tiempo de este proceso.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

A la vista de estos hechos, se pensó que el pretratamiento con ácido nítrico podría ser suficiente para conseguir estabilizar las fibras. Para comprobar este aspecto, se calentó la muestra oxidada con HNO_3 en atmósfera inerte (nitrógeno) siguiendo el mismo programa que el empleado con la estabilización en aire. El ensayo a la llama de las fibras tratadas con ácido nítrico indicó que éstas no estaban estabilizadas ya que reblandecían; sin embargo, tras someterlas al tratamiento en N_2 se observó que éstas si lo estaban. Este tratamiento en N_2 también se ha seguido mediante FTIR (Figura 7). Se observa, al igual que en el caso anterior de la estabilización con aire (Figura 6), una considerable disminución de los hidrógenos (tanto aromáticos como alifáticos) conforme aumenta la temperatura del tratamiento térmico. En lo que se refiere a los grupos oxigenados, se observa que el tratamiento en aire genera una cantidad mayor de estos grupos (comparar Figura 6 y 7). A pesar de todo, el tratamiento térmico tras la oxidación inicial con HNO_3 origina un aumento en las bandas asociadas a grupos carbonilo, carboxilo y anhidrido (1650-1840 cm^{-1}). La formación de estos grupos oxigenados debe resultar de la oxidación generada durante la descomposición de los grupos nitro ($-NO_2$). Una diferencia interesante entre el calentamiento en N_2 y en aire es que, tras el tratamiento en aire, se observa una descomposición mayor de los grupos NO_2 (comparar Figuras 6 y 7).

A la vista de todos estos resultados, se puede afirmar que la oxidación con ácido nítrico, además de oxidar de forma importante a la muestra, permite introducir grupos nitrogenados cuya posterior descomposición favorece la estabilización de las moléculas que componen las fibra. Así pues, parece claro el efecto que tiene el ácido nítrico en la creación de sitios que inicien la polimerización entre las moléculas que componen las fibras. Este último aspecto también ha sido descrito por otros autores, quienes han observado el efecto catalítico que poseen el ácido nítrico y los óxidos de nitrógeno en la polimerización de las breas [18,19].

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

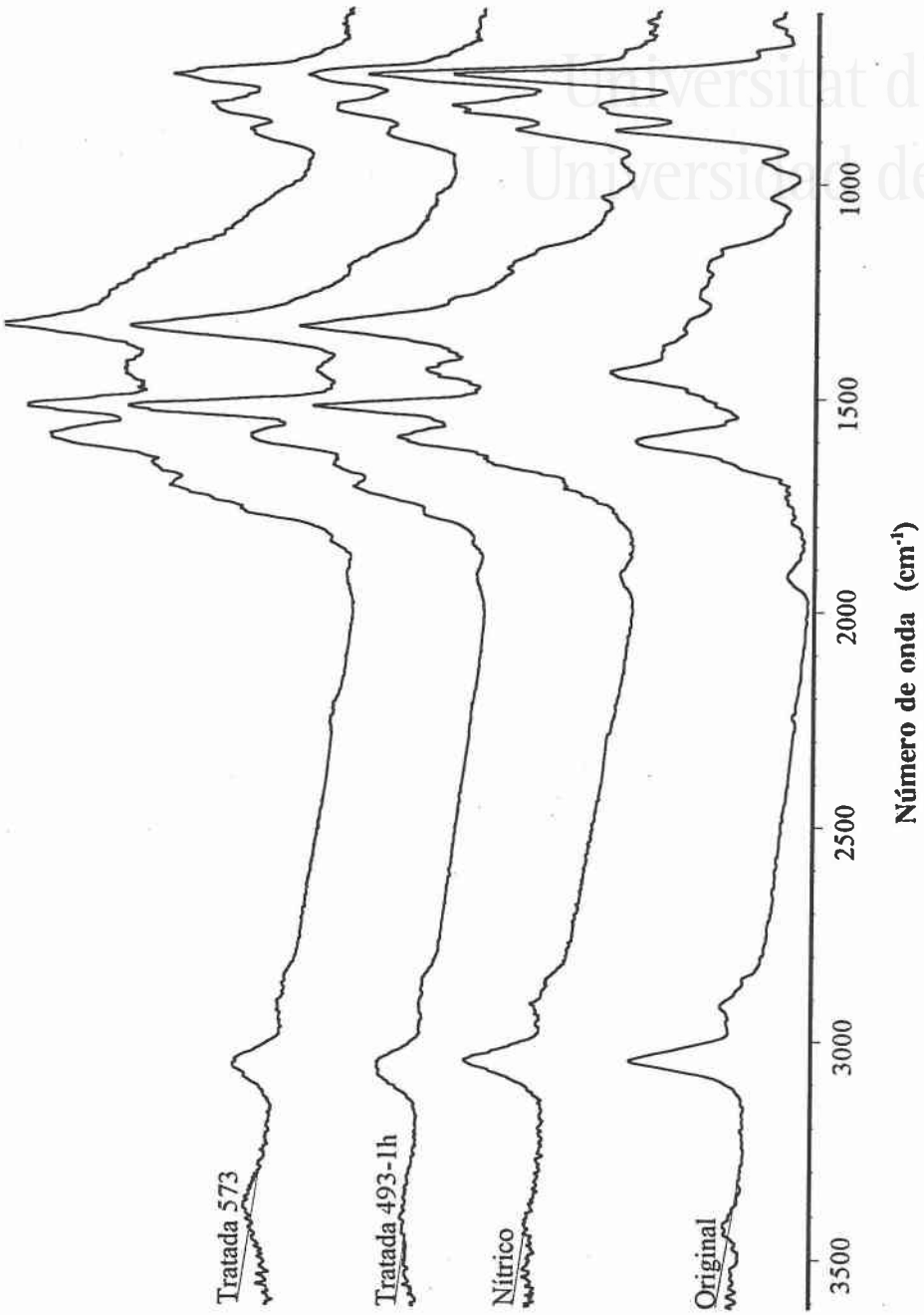


Figura 7. Espectros FTIR de las fibras de brea, pretratadas con HNO_3, sometidas a distintas temperaturas de estabilización en N_2.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

En resumen, el tratamiento con ácido nítrico permite una oxidación inicial efectiva de las moléculas que componen la fibra, lo que hace que aumente de forma importante la temperatura de reblandecimiento de las fibras, pudiendo ser sometidas a un calentamiento rápido que completa la estabilización. Los grupos nitrogenados que contienen las fibras, formados tras la oxidación inicial, catalizan durante el calentamiento las reacciones de polimerización entre las moléculas de las fibras, aumentando con ello su temperatura de reblandecimiento más rápidamente que el tratamiento con aire, lo que permite realizar su estabilización sin necesidad de utilizar aire.

4. CONCLUSIONES.

La etapa de estabilización en aire de las fibras da lugar a una oxidación de sus moléculas, lo que se refleja en un consumo importante de los hidrógenos que contienen. Esta oxidación es la que permite la posterior polimerización de las moléculas.

La realización de un tratamiento oxidativo de las fibras de brea con otros agentes oxidantes, antes del proceso de la estabilización en aire, ha resultado ser muy apropiada para reducir el tiempo de esta etapa.

Gracias a la oxidación inicial que se logra con estos pretratamientos, se consigue evitar el pegado de las fibras que sucedía durante el proceso de estabilización de las mismas. Además, cuanto mayor es el poder oxidante de las moléculas empleadas, mayor efectividad se consigue en la oxidación inicial de las fibras. De este modo, el efecto del HNO_3 es mucho más importante que el que ocasiona el H_2O_2.

Con el empleo de agentes oxidantes, que favorecen las reacciones de polimerización entre las moléculas de las fibras (caso del H_2O_2 y del HNO_3), se consigue reducir notablemente el tiempo requerido para la estabilización. En el caso del

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

HNO_3, el efecto de éste en las reacciones de polimerización es aún más pronunciado, hasta tal punto que puede realizarse la estabilización de las fibras en ausencia de aire.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

5. REFERENCIAS.

1. The Economics of Carbon Fibre, 2ª edición. Roskill Information Services Ltd., 2 Claphan Road,London SW9 OJA (1990).
2. S. Lin; *SAMPLE Journal*, **27**, 9 (1991).
3. I. Mochida, A. Azuma, K. Korai y K. Kitatori; *15th Japan Carbon*, **1A6**, 35 (1988).
4. S. Otani; *Carbon*, **3**, 31 (1965).
5. I. Mochida, H. Toshima, Y. Korai y T. Matsumoto; *J. Materials Sci.*, **23**, 670 (1988).
6. Capítulo II de esta Tesis.
7. I. Mochida, Y. Korai, M. Nakamura, S. M. Zeng y M. Kameyama; *Carbon*, **27**, 498 (1989).
8. Capítulo IV de esta Tesis.
9. G. Emig, E. Fitzer y W. Metzler; *Carbon´92*, Essen, Alemania, 695 (1992)
10. T. Tomioka, Y. Arai y T. Hamada; *J. Mater. Sci.*, **30**, 1570 (1995).
11. Y. S. Lim y B. I Lee; *J. Mater. Chem*, **2**, 551 (1992).
12. T. Matsumoto y I. Mochida; *Carbon*, **30**, 1014 (1992).
13. J. F. McKay, P. J. Amend, T. E. Cogswell, P. M. Harnsberger, R. B. Erickson y D. R. Latham; en *Analytical Chem. of Liquid Fuels Sources: Tar Sands, Oil Shale, Coal, and Petroleum.* ACS **170**, cap. 9. (Eds. P.C. Uden, S. Siggia y H. B. Jensen). ACS, Washington, D. C. (1978).
14. C. Q. Yang y J. R. Sims; *Carbon*, **31**, 451 (1993).
15. Y. Korai, M. Nakamura y I. Mochida; *Carbon*, **29**, 561 (1991).
16. J. E. Stewart; *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **58**, 265 (1957).

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Volver al índice/Tornar a l'índex

17. J. Zawadzki; *Carbon*, **18**, 281 (1980).

18. T. Iwahashi y Y. Sunami; *Proc. International Carbon Conference, Massachusetts* (USA), 395 (1987).

19. S. M. Zeng, T. Maeda, J. Mondori, K. Tokumitsu y I. Mochida; *Carbon*, **31**, 421 (1993).

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

VI. PREPARACION DE FIBRAS DE CARBON ACTIVAS A PARTIR DE FIBRAS DE CARBON DE BREA DE PETROLEO: ESTUDIO DE LA TEXTURA POROSA Y DE LAS PROPIEDADES MECANICAS

VI. PREPARACION DE FIBRAS DE CARBON ACTIVAS A PARTIR DE FIBRAS DE CARBON DE BREA DE PETROLEO: ESTUDIO DE LA TEXTURA POROSA Y DE LAS PROPIEDADES MECANICAS.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1. INTRODUCCION.

En los últimos años ha suscitado un interés creciente la preparación de carbones activos que posean tanto una estructura porosa bien definida como una capacidad de adsorción elevada. Para la preparación de tales carbones activos, se han utilizado precursores macromoleculares bien definidos [1] y fibras de carbón [2]. Las fibras de carbón activas son materiales esencialmente microporosos, que pueden presentar una mesoporosidad baja, un área superficial específica elevada y una capacidad de adsorción muy desarrollada. Comparadas con los carbones activos convencionales, las fibras de carbón activas presentan las siguientes ventajas [1]: i) una resistencia a la transferencia de materia, tanto superficial como a través del lecho, mucho más pequeña debido a su menor diámetro, ii) una velocidad de adsorción elevada, iii) una resistencia hidrodinámica muy baja, lo cual es particularmente útil para su utilización en filtros con flujos de gases elevados, iv) pueden emplearse además en formas muy variadas dado su posible configuración en fieltros, telas, estopas, etc.., v) mantienen parte de las propiedades mecánicas elevadas que poseen las fibras de carbón originales, vi) con el uso de las fibras de carbón activas se eliminan los problemas causados por el canaleo y asentamiento existente en los carbones activos granulares, y vii) debido al rango estrecho de microporosidad, también pueden presentar propiedades de tamiz molecular.

El presente capítulo se centra en la preparación de fibras de carbón activas a partir de una fibra de uso general (FCUG), obtenida de una brea de petróleo. En él se analiza el efecto que tienen el gas activante (CO_2 ó vapor de agua) y el porcentaje de activación en el desarrollo de la porosidad y en la tensión de ruptura de las fibras de

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

carbón activas. Además, la distribución de porosidad tan singular que presentan las fibras de carbón permite analizar en profundidad las diferencias que presentan el CO_2 y el vapor de agua como agentes activantes y su repercusión en las propiedades (texturales y mecánicas) de las FCA que se obtienen con ambos gases.

Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

2. EXPERIMENTAL.

A partir de una brea isotrópica de petróleo (suministrada por Showa Oil Co.) se han preparado fibras de brea mediante hilado de la misma a 550 K. Las fibras de brea se estabilizaron en aire de acuerdo con el programa descrito en un trabajo anterior [3]: i) calentamiento a 5 K/min hasta 403 K; ii) calentamiento a 1 K/min hasta 493 K manteniendo 1h; iii) calentamiento a 1 K/min hasta 573 K manteniendo 2h. A continuación, la fibras estabilizadas fueron carbonizadas en atmósfera de N_2 durante 1/2 hora a 1273 K. La activación de las fibras de carbón (1 g de muestra en cada experimento) se realizó en un horno horizontal a 1160 K tanto con CO_2 (0.1 MPa, 80 ml/min) (serie **FCC**) como con una mezcla de vapor de agua/N_2 (1/1 en volumen, 0.1 MPa, 80 ml/min) (serie **FCS**). El análisis de la textura porosa se llevó a cabo mediante: adsorción de N_2 a 77 K y de CO_2 a 273 K (Autosorb 6), porosimetría de mercurio (CARLO ERBA 2000) y microscopía electrónica de barrido (JEOL JSM-35C). El diámetro medio y la tensión de ruptura media de las fibras de carbón activas se han obtenido del análisis realizado en 20 fibras. La medida de la tensión de ruptura de las fibras de carbón activas se han realizado en un equipo Tensilon UTM-II (Toyo Sokki Co.). En cada experimento una fibra se fija en el equipo y se estira a una velocidad de 2 mm/min hasta que la fibra se rompe. La tensión de ruptura se ha determinado a partir de la carga aplicada en el punto de ruptura.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

3. RESULTADOS.

3.1. Activación de las fibras.

La reactividad de las fibras de carbón con CO_2 se ha estudiado mediante un experimento termogravimétrico no isotérmo. El resultado ha puesto de relieve la reactividad baja de las fibras de carbón que no comienzan a gasificarse hasta la temperatura de 1145 K. La reactividad, determinada en el rango de temperaturas entre 1150-1170 K y 1170-1210 K, presenta los valores de 7.10^{-2} h^{-1} y 1.10^{-1} h^{-1}, respectivamente.

Se han preparado fibras de carbón activas, tanto con CO_2 como con vapor de agua, con un rango de quemado amplio. La Figura 1 muestra la evolución del porcentaje de quemado con el tiempo en ambos agentes activantes.

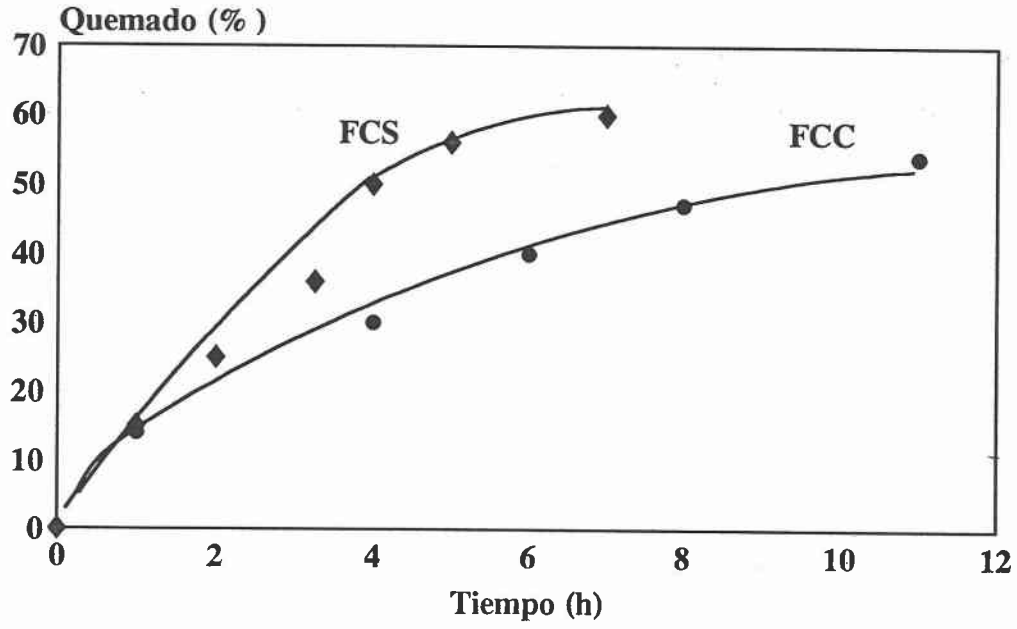


Figura 1. Evolución del porcentaje de quemado frente al tiempo de reacción para las fibras de carbón activadas con CO_2 y con v.H_2O.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Puede observarse que, a pesar de que la presión de vapor de agua es la mitad que la usada con CO_2, la reactividad con vapor de agua es superior. Las reactividades calculadas a partir de las curvas de la Figura 1, asumiendo orden 1 para ambas reacciones (R = k P), son: 2.3 10^{-1} h^{-1} (Q<50%) para vapor de agua y 7.5 10^{-2} h^{-1} (Q<50%) para el CO_2 para un 100 % de agente activante. La comparación entre ambos valores muestra como la activación con vapor de agua de las fibras es tres veces más rápida que con CO_2, lo cual concuerda con lo recogido en la bibliografía [4]. Además, el hecho de que coincidan las reactividades de CO_2 obtenidas en el experimento de TG y en el horno horizontal, pone de relieve la ausencia de problemas difusionales, tanto externos como en el lecho, durante la activación con CO_2. Esto era esperable dado el diámetro pequeño de las fibras de carbón.

3.2. Caracterización de la textura porosa de las FCA.

Las isotermas de adsorción de N_2 para las dos series de fibras de carbón activas se muestran en las Figuras 2 y 3. La fibra de carbón original no aparece en las figuras, ya que no adsorbe N_2 en las condiciones experimentales empleadas.

En el caso de las FCA, se observa que todas ellas adsorben N_2 (Fig 2 y 3), y presentan isotermas del tipo I de la clasificación de la IUPAC [5], indicando que se trata de sólidos esencialmente microporosos. Las dos series muestran la misma evolución: i) La capacidad adsorbente de las FCA de cada serie, reflejada por el inicio de las isotermas, aumenta hasta un determinado porcentaje de activación (47% Q en la serie FCC y un 36% en la serie FCS) y a partir de ahí las isotermas parten del mismo punto. ii) Conforme aumenta la activación, el codo de la isoterma se va abriendo, indicando un aumento en la distribución de microporosidad.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

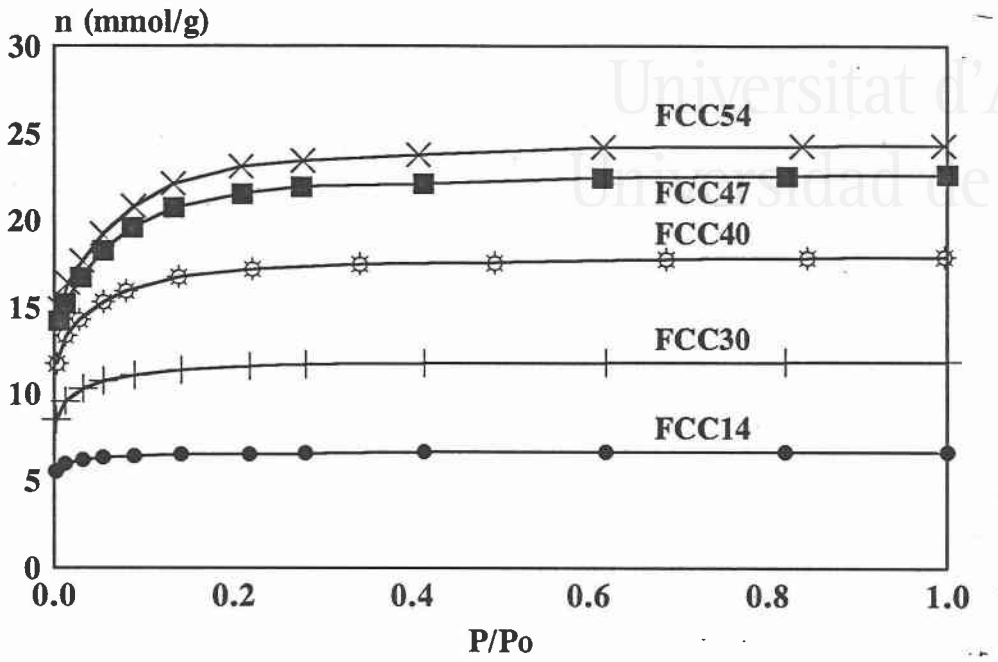


Figura 2. Isotermas de adsorción de N_2 (77 K) en las muestras de la serie FCC

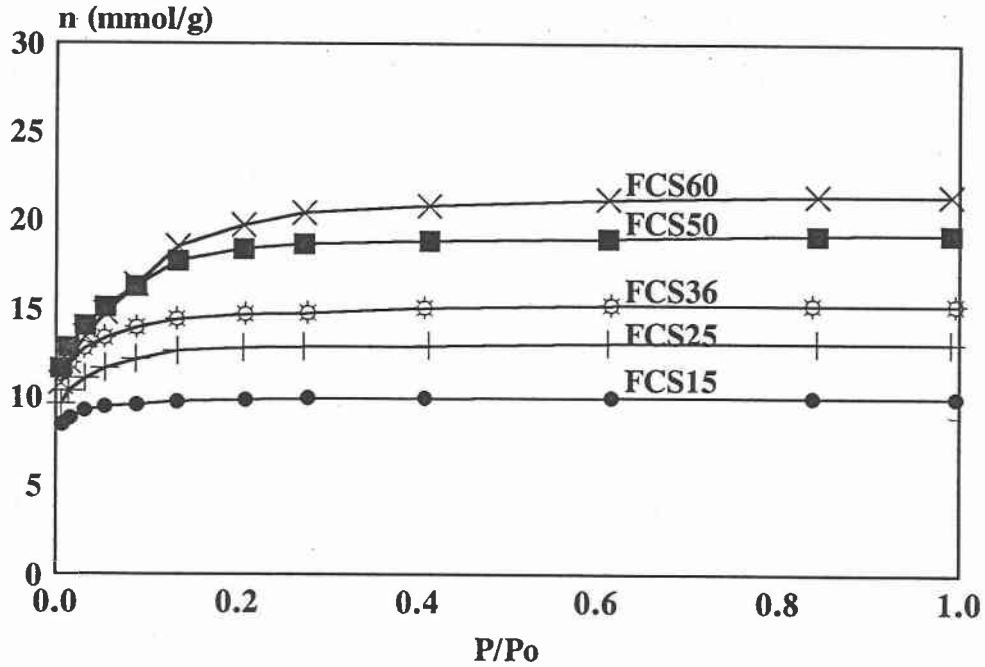


Figura 3. Isotermas de adsorción de N_2 (77 K) en las muestas de la serie FCS.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

El análisis de las isotermas se ha realizado empleando la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR) (ec.1) [6] para obtener el volumen de microporos y la ecuación BET (ec.2) [7] para tener un valor orientativo del área aparente de las FCA.

$$\log V = \log V_o - D \log^2 (P_o / P) \qquad (1)$$

$$P / n(P_0-P) = (1 / n_m C) + (C-1/ n_m C) (P / P_0) \qquad (2)$$

Los volúmenes de los diferentes poros se han estimado de la siguiente forma [8]: El volumen de los microporos estrechos (tamaño de poro <0.7nm) se ha calculado a partir de la ecuación DR aplicada a los datos de adsorción de CO_2 (presiones relativas < 0.015), donde ocurre la adsorción primaria [9]. El volumen de supermicroporos (tamaño de poros comprendido entre 0.7 y 2nm) se ha calculado a partir de la diferencia de volúmenes de microporos (obtenido a partir de la representación de DR de N_2) y del obtenido con CO_2. El volumen de los mesoporos (de tamaño comprendido entre 2 y 7.5 nm) se ha deducido de los datos de adsorción de N_2 a presiones relativas entre 0.2 y 0.7. El volumen de la mesoporosidad más amplia fue obtenida mediante porosimetría de mercurio (7.5 nm $<$ tamaño de poro $<$ 50 nm).

Los volúmenes de microporos, supermicroporos y mesoporos, junto con el área BET obtenidos para ambas series se muestran en la Tabla I. Puede apreciarse que el área BET aumenta considerablemente con el porcentaje de quemado, alcanzándose, a porcentajes de quemado del 50 %, superficies aparentes entorno a 1600 m^2/g y 1900 m^2/g para las series FCS y FCC, respectivamente.

La porosimetría de mercurio ha permitido comprobar que las fibras de carbón activas no presentan macroporosidad y que la mesoporosidad de tamaño superior a 7.5 nm sólo se observa en muestras con porcentajes de quemado elevados, siendo incluso en estos casos de escasa importancia.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Tabla I. Características texturales de las fibras de carbón y de las fibras de carbón activadas.

	S (m^2/g)	V (cc/g)			
Muestra	BET (N_2)	V_{CO2}	V_{N2}	V_{super}	V_{meso}
FC	---	0.25	---	---	---
FCC14	520	0.33	0.23	---	---
FCC30	930	0.65	0.41	---	---
FCC40	1555	0.65	0.61	---	0.03
FCC47	1790	0.77	0.79	0.02	0.04
FCC54	1930	0.75	0.85	0.10	0.04
FCS15	800	0.50	0.35	---	---
FCS25	1050	0.48	0.46	---	---
FCS36	1210	0.53	0.53	---	0.02
FCS50	1560	0.48	0.65	0.17	0.03
FCS60	1710	0.51	0.69	0.18	0.06

Las características externas de las fibras de carbón activas, examinadas mediante microscopía electrónica de barrido, pueden resumirse como sigue: i) las fibras obtenidas tienen un diámetro entre 20-40 μm; ii) tanto la superficie externa como la sección transversal de las fibras son uniformes, mostrando la naturaleza isotrópica de las FC. En todos los casos, la superficie de las fibras es lisa, lo cual confirma que la estabilización de las fibras de brea se ha realizado satisfactoriamente; iii) tanto en las fibras de carbón activas como en las originales se han observado huecos grandes de tamaño comprendido entre 5-10 μm. Dado que tales huecos están presentes en la fibra

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

de carbón sin activar, parece lógico suponer que éstos se han formado durante el proceso de hilado de la brea, ya que se realiza mediante extrusión del fundido de brea con aplicación de presión de nitrógeno [3]. Durante la extrusión de las fibras de brea burbujas de N_2 disueltas en el fundido podrán salir del seno del mismo; y iv) no se observan diferencias entre las fibras originales y las activadas. Asimismo, no se observa macroporosidad, lo cual corrobora los resultados obtenidos mediante porosimetría.

Mediante SEM se midió el diámetro de las FCA. La Figura 4 muestra la evolución del diámetro de las fibras con el porcentaje de quemado de cada serie. Se aprecia, para la serie FCS, que el diámetro de las FCA disminuye considerablemente en todo el rango de quemado, mientras que para la serie FCC, después de una disminución inicial, permanece prácticamente constante.

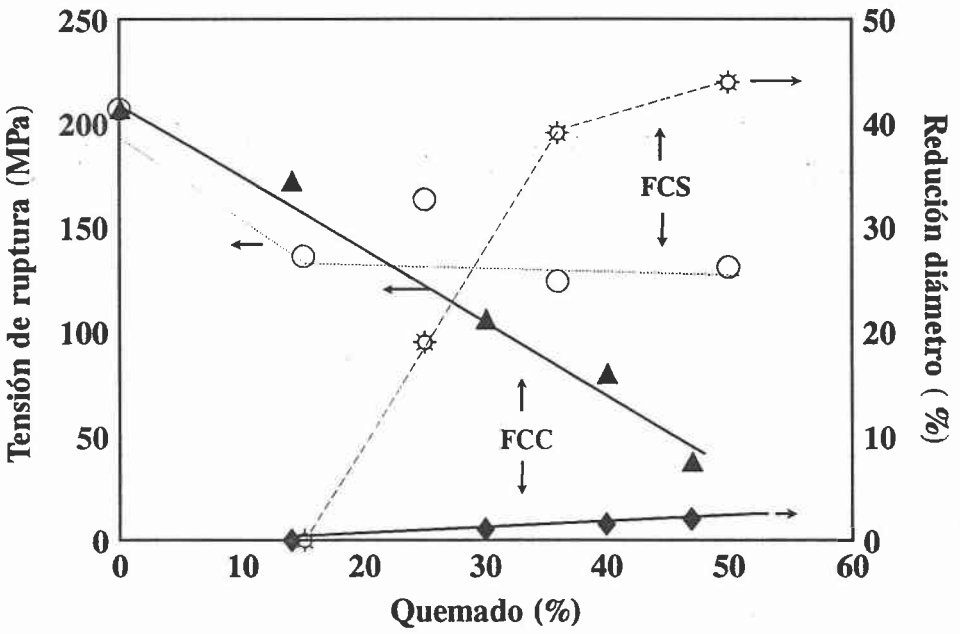


Figura 4. Variación del diámetro y de la tensión de ruptura de las fibras de carbón activas con el quemado.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

3.3. Caracterización de las propiedades mecánicas de las FCA

En la Figura 4 se representa la variación de la tensión de ruptura de las fibras de carbón activas en función del porcentaje de quemado. Es de destacar el comportamiento tan diferente observado entre ambas series. Así, en la serie FCC se observa una disminución continua de la tensión de ruptura con el aumento del porcentaje de quemado, lo cual también ha sido observado en fibras de carbón de PAN activadas en CO_2 [10]. En cambio, la serie FCS muestra una disminución inicial de la tensión de ruptura para porcentajes de quemado bajos (< 15 %), permaneciendo prácticamente constante a porcentajes de quemado superiores.

4. DISCUSION.

4.1. Efecto del agente activante en el desarrollo de la textura porosa.

Se debe recordar que el estudio del efecto del agente activante (CO_2 y vapor de H_2O) en el desarrollo de la textura porosa se ha realizado en una FC. Esta FC presenta, como ya se ha señalado, una microporosidad muy estrecha, que sólo es accesible a la adsorción de CO_2. La imposibilidad de realizar la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K, por la existencia de problemas difusionales [11], confirma la presencia de una microporosidad muy estrecha en su seno.

En general, y con independencia del agente activante empleado, la activación produce fibras de carbón activas que siguen presentando una microporosidad muy estrecha. Sólo a elevados porcentajes de quemado se observa un mayor ensanchamiento de la microporosidad, lo cual queda reflejado por la apertura del codo de las isotermas (Figuras 2 y 3).

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

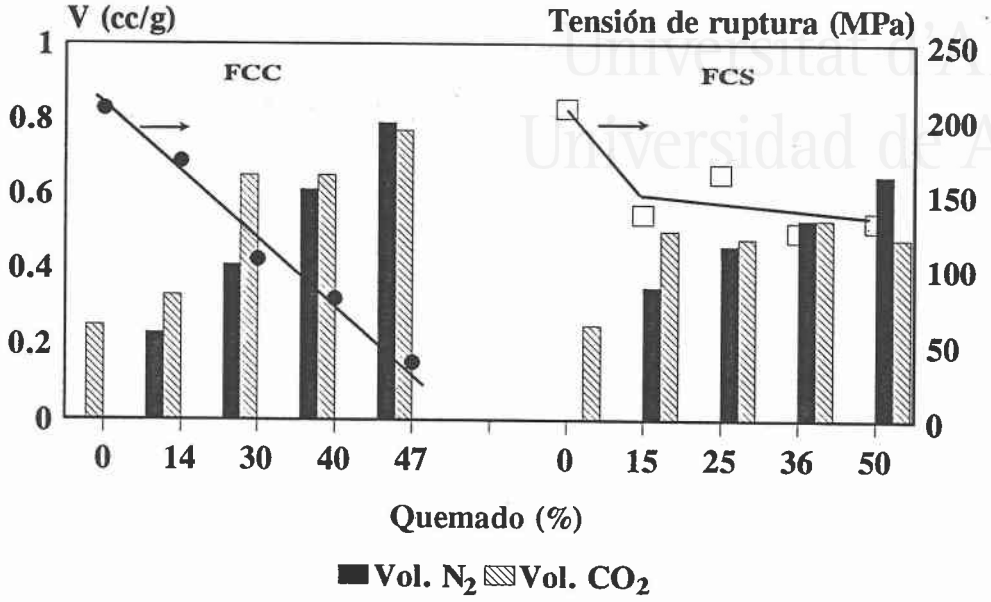


Figura 5. Volumen de microporos, obtenidos de las isotermas de CO_2 (273 K) y N_2 (77 K), y tensión de ruptura de las series FCC y FCS .

No obstante, se aprecian diferencias importantes al comparar el desarrollo de la porosidad causada por ambos agentes activantes. La Figura 5 muestra la evolución del volumen de microporos, obtenidos a partir de la adsorción de N_2 y CO_2. Se observa como la activación con v.H_2O desarrolla, desde porcentajes de quemado bajos (15%), un volumen de microporos estrechos que se va a mantener prácticamente constante en toda la serie hasta el porcentaje de quemado máximo estudiado (60%). Por otra parte, los volúmenes de microporos obtenidos de los datos de adsorción de N_2 aumentan progresivamente con el porcentaje de quemado, llegando a igualar el volumen de microporos de CO_2 para un 36% de quemado. Es decir, hasta este porcentaje de quemado la adsorción de N_2 a 77 K presenta problemas de difusión activada indicativo de que las muestras tienen una porosidad estrecha. A porcentajes de quemado superiores al 36% la porosidad se ensancha ($V_{N2} > V_{CO2}$), presentando las muestras una

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

contribución notable de supermicroporos y una cierta presencia de mesoporosidad. En general, la diferente evolución de los volúmenes de microporos calculados de la adsorción de CO_2 y N_2, muestra que durante el proceso de activación en v.H_2O tiene lugar el ensanchamiento de la microporosidad.

La activación de las fibras de carbón con CO_2 es ciertamente diferente a la observada con v.H_2O. La activación con CO_2 produce un desarrollo de la microporosidad (tanto estrecha como de la supermicroporosidad), la cual (excepto para la muestra FCC30) aumenta linealmente con el grado de activación hasta la muestra FCC47 (Figura 5). A porcentajes de quemado bajos (14%) el desarrollo de la porosidad estrecha es inferior al obtenido mediante la activación con v.H_2O, mientras que a porcentajes de quemado elevados sucede lo contrario. A partir de porcentajes de quemado del 30 %, el volumen de microporos de las muestras activadas con CO_2 es mayor que el de las activadas con vapor de agua (Figura 5).

Otro hecho interesante, que confirma el modo diferente de activar del CO_2 y del v.H_2O, se observa en la forma de ensanchar la porosidad. La activación en CO_2 no permite igualar los volúmenes de microporos de CO_2 y de N_2 hasta que se alcanzan quemados del orden de un 40-47%. Por contra la activación en H_2O lo consigue a porcentajes de quemado inferiores, 25-36%. Esto parece indicar que durante el proceso de activación con CO_2 el desarrollo de porosidad es más importante que el ensanchamiento de la misma, mientras que en el caso del v.H_2O sucede lo contrario.

Cabe además destacar que ambos agentes activantes producen, en los primeros estados de la activación, efectos bastante opuestos a los anteriormente descritos. Así, el vapor de agua da lugar a un mayor desarrollo de la microporosidad que el CO_2, lo que parece indicar un cambio en el modo en que éste reacciona con la muestra carbonosa conforme aumenta el quemado.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

La evolución del diámetro de las FCA aporta una información adicional sobre el modo en que el CO_2 y el v.H_2O actúan durante la activación. La variación del diámetro de las fibras de carbón activas con el grado de quemado (Figura 4) pone de relieve el quemado externo de la fibra durante el proceso de activación. Se observa en la serie FCC (para Q > 15%) que apenas se produce disminución del diámetro de las fibras de carbón activas. Este hecho está de acuerdo con una generación de microporosidad más continua y mayor en esta serie y, por tanto, con el escaso quemado externo. En el caso de la activación con el vapor de agua (FCS) donde apenas hay generación de microporosidad, se observa claramente una disminución importante en el diámetro de las fibras de carbón activas con el grado de activación, para los porcentajes de quemado superiores al 15%. Esta observación indica que la activación con vapor de agua se localiza mayoritariamente en la superficie externa de la fibra.

4.2. Efecto del agente activante en la tensión de ruptura.

La tensión de ruptura de las fibras de carbón activas también presenta una evolución diferente según el agente activante utilizado, como se recoge en la Figura 4. Mientras la serie FCC presenta una disminución continua de la tensión de ruptura con el grado de activación, la serie FCS sólo presenta una disminución de la tensión de ruptura para porcentajes de quemado bajos (15%). Por otra parte, los resultados de la Figura 4 ponen de relieve que la evolución de la tensión de ruptura se puede relacionar con la variación del diámetro de la fibra de carbón activa con el quemado. De hecho, en la serie FCC cuando apenas se produce una disminución en el diámetro de las fibras de carbón activas se aprecia una reducción progresiva de la tensión de ruptura, en el rango de porcentajes de activación estudiado. Por contra, en la serie FCS se observa un comportamiento diferente. La tensión de ruptura disminuye constantemente cuando no se produce disminución del diámetro, mientras que apenas varía la tensión de ruptura en el intervalo de porcentajes de quemado donde se produce una disminución considerable del diámetro.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Con el fin de relacionar los cambios en la tensión de ruptura con la textura porosa del material, la Figura 5 incluye la evolución de la tensión de ruptura y los volúmenes de microporos obtenidos de los datos de la adsorción de CO_2 y N_2. Esta figura muestra la existencia de una relación clara entre la disminución de la tensión de ruptura y el desarrollo de la microporosidad, determinada a partir de la adsorción de CO_2.

Todo lo comentado anteriormente puede resumirse de la siguiente manera. La evolución observada en la textura porosa, diámetro de las fibras y tensión de ruptura con el quemado, indica que el vapor de agua causa, básicamente, el quemado externo de las fibras, lo cual da lugar al ensanchamiento de la microporosidad estrecha y a una reducción en el diámetro de las fibras. Contrariamente, el CO_2 tiende a generar microporosidad sin modificar el diámetro externo de las fibras, lo que muestra que la reacción tiene lugar en el seno de las fibras, y no en su superficie externa. El hecho de que en el caso del CO_2 la tensión de ruptura disminuya con el quemado, indica que el CO_2 activa, no sólo generando porosidad estrecha, sino tambien profundizando en el seno de las fibras. La profundización de la porosidad produce un decrecimiento en la tensión de ruptura, debido a los defectos generados en el seno del material que repercutirán en las propiedades mecánicas de las fibras activadas.

Las diferencias observadas entre ambos agentes activantes requieren más atención ya que pueden ser causadas, no sólo por la reactividad intrínseca distinta de las moléculas de CO_2 y H_2O (mayor la del vapor de agua), sino también por un mecanismo distinto de ambos reactivos en el interior de la microporosidad de estos materiales.

4.3. Mecanismo de activación con CO_2 y v.H_2O.

El mecanismo de reacción ha sido objeto de mucho análisis, como lo refleja la bibliografía disponible en la que se detalla el modo mediante el cual ocurre la reacción

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

[4, 12-16]. En esencia, está muy aceptado que: i) la especie reactiva (CO_2, v.H_2O, O_2) produce sitios oxidados en la superficie del carbón cuya descomposición constituye la gasificación del carbón; ii) los átomos de C de los planos basales presentan una reactividad muy inferior a la de los átomos situados en las aristas de las láminas grafíticas y que, por tanto, la concentración de sitios activos estará relacionada con la cantidad de átomos de carbono en las aristas y iii) los productos de la reacción C-CO_2 (CO) y C-H_2O (H_2) pueden inhibir la reacción al ocupar sitios activos.

Sin embargo, se plantéan dos problemas adicionales. Uno se refiere a la localización de los sitios activos. En un principio es probable que la mayor cantidad de sitios activos se encuentre en los microporos [17]. No obstante, hay que destacar que cuando se trata de microporosidad estrecha (< 0.7nm), los microporos son del tipo rendija (constituidos por dos planos de átomos basales), por lo cual la concentración de sitios reactivos será mucho menor que la existente en la microporosidad más amplia [18]. Este tipo de poros (< 0.7nm), contribuirá a la reactividad de la muestra carbonosa mediante la gasificación de la parte externa de los planos basales (comienzo de los poros) o del fondo de los poros (que estará constituido por las aristas de planos basales), resultando en una profundización de la porosidad [18].

El segundo aspecto a considerar es el comportamiento del gas reactivo en el interior de los poros. Hay que destacar que, dependiendo del tamaño de la porosidad, el mecanismo de difusión es diferente [12, 19, 20]. Para poros de gran tamaño predomina la difusión molecular [12]; cuando el tamaño es similar al recorrido libre medio del gas la difusión predominante es la de Knudsen; en cambio, cuando el poro es de un tamaño similar a la molécula gaseosa (caso de la microporosidad estrecha) la energía de interacción entre el sólido y las especies gaseosas controla el proceso. Este último tipo de difusión se denomina de distintas formas: difusión configuracional, activada, superficial [20]. En este caso, la variación del coeficiente de difusión con la temperatura sigue una ley de Arrhenius y es mucho menor que el coeficiente de difusión

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

de Knudsen [21]. La difusión configuracional depende de la especie que difunde, de la morfología de la porosidad y de la ocupación de sitios superficiales [20, 22]. Diversos autores han observado que la difusión en los microporos puede afectar a la reacción de gasificación del carbón provocando que la reacción esté controlada por la difusión en la microporosidad [16,19,20] y que este tipo de difusión puede ser importante en el caso de carbones con poca o ninguna macroporosidad [19].

En el caso concreto de las fibras de carbón, el material contiene inicialmente una microporosidad estrecha (no accesible al N_2 a 77 K) y carece de poros de transición. Por este motivo, en este material pueden darse problemas de difusión configuracional y la gasificación puede tener lugar: a) en la superficie externa de las fibras (bien creando microporosidad o ensanchando la ya existente desde fuera hacia dentro) -caso del vapor de agua- y b) en el interior de la microporosidad (desarrollándola y profundizando hacia el interior de la fibra) -caso del CO_2-. La primera posibilidad indicaría que la reactividad del agente activante en el interior de la microporosidad es inferior a la de las zonas más externas. La diferencia en reactividad en ambas zonas de las fibras podría explicarse en un principio, en base a los siguientes dos argumentos posibles: (1) a una inhibición preferencial de la reacción en el interior de los microporos y (2) al diferente coeficiente de difusión configuracional para el CO_2 y el vapor de agua.

En este sentido, el primer argumento podría explicar el ataque preferencial del CO_2 en el interior de los microporos, si la inhibición producida por el H_2 (producto de la reacción C-H_2O) fuera mucho más importante que la del CO (producto de la reacción C-CO_2). De este modo, en el interior de los microporos podría existir una elevada concentración de H_2 al inicio de la reacción (por la mayor concentración de sitios activos en los microporos), con lo cual, la concentración de centros activos podría verse reducida rápidamente. La gasificación ocurriría fundamentalmente en el exterior produciendo el ensanchamiento de la microporosidad. Sin embargo, se conoce que ambas reacciones C-H_2O y C-CO_2 están inhibidas fuertemente por el H_2 y CO,

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

respectivamente [4], con lo cual la diferencia en su efecto inhibidor no explicaría las diferencias observadas. Además, hay que destacar que este argumento (i.e., inhibición en el interior de la microporosidad) no permite explicar los resultados obtenidos por otros autores para la reacción C-CO_2 en carbones muy microporosos pero con ausencia de poros de transición (similar al caso de las FC) [19]. Los resultados obtenidos durante la gasificación con CO_2 y con una mezcla CO_2/CO (50/50) muestran que la gasificación está cinéticamente limitada por problemas de difusión configuracional en los microporos [19].

Por otro lado, la difusión configuracional podría explicar las diferencias entre CO_2 y v.H_2O si el coefiente de difusión para CO_2 y v.H_2O fuera muy distinto. En la bibliografía [21] se encuentra que el coeficiente de difusión configuracional para CO_2 es del orden de 100 veces superior al del v.H_2O, lo cual permite explicar que para una misma temperatura de reacción y presiones similares (0.1 MPa CO_2 y 0.05 MPa v.H_2O) el CO_2 tenga mayor accesibilidad a los microporos dando lugar a una profundización en los mismos, mientras que el v.H_2O al penetrar más difícilmente localizará su reacción, fundamentalmente, a las zonas externas de las fibras. De acuerdo con ésto, el CO_2 no produce una disminución apreciable en el diámetro de las fibras de carbón y desarrolla una cantidad de microporosidad importante, mientras que el v.H_2O reacciona en las zonas externas, reduce el diámetro de las fibras y ensancha la porosidad existente.

Por último, debe resaltarse que el proceso de gasificación para quemados bajos (menores del 15%) no sucede del modo anteriormente comentado, mostrándose que es el quemado de los sitios activos presentes en la superficie externa de las fibras lo que determina la activación de la fibra original en los primeros estados de la reacción.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

5. CONCLUSIONES.

Mediante activación con CO_2 y vapor de agua se han preparado fibras de carbón activas. Los resultados de la activación de las fibras, obtenidas a partir de una brea, permite observar que el vapor de agua es más reactivo que el CO_2. La fibra de carbón original contiene una microporosidad muy estrecha que provoca que la adsorción de N_2 a 77K presente problemas de difusión. En general, las fibras de carbón activas obtenidas son sólidos microporosos esencialmente con una superficie aparente elevada (entorno a 1700 m^2/g a quemados del 50%). No obstante, la activación con CO_2 y vapor de agua produce desarrollos de la porosidad y de la tensión de ruptura distintos. Así, la activación con CO_2 sigue las siguientes pautas: **i)** genera microporosidad estrecha; **ii)** el diámetro de las fibras sólo disminuye durante la primera etapa de la activación, después de ésta, permanece prácticamente constante y **iii)** la tensión de ruptura decrece durante todo el rango de quemado estudiado. El vapor de agua produce: **i)** un ensanchamiento en la distribución de la porosidad; **ii)** el diámetro de las fibras disminuye con el quemado y **iii)** la tensión de ruptura decrece poco con el quemado. A la vista de estos resultados y teniendo en cuenta que ambos agentes activantes producen fibras de carbón con elevadas superficies específicas, la mayor tensión de ruptura de las fibras de carbón activadas con vapor de agua puede ser de una importancia grande para su uso en aplicaciones donde las fibras están sometidas a tensiones y en la manufactura de otras formas como, por ejemplo, telas de fibras de carbón activas.

Debido a la textura porosa particular de las fibras de carbón originales (contienen sólo microporosidad muy estrecha y superficie externa), se puede proponer la siguiente interpretación para los resultados obtenidos. Ambas moléculas (CO_2 y v.H_2O), poseen un comportamiento distinto dentro de la microporosidad estrecha, de forma que, el coeficiente de difusión configuracional mayor que presenta la molécula de CO_2 frente a la de H_2O, permite una penetración mejor del CO_2 en los microporos. Como consecuencia de ésto, y dada la mayor reactividad del H_2O hacia el carbón, el

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

vapor de agua activa las fibras de carbón mediante reacción con la superficie externa dando lugar a una reducción del diámetro fundamentalmente. En cambio, el CO_2 genera microporosidad sin apenas cambiar el diámetro de las fibras. Estos resultados, y su interpretación, están en concordancia y corroboran lo propuesto por otros autores para materiales con textura porosa similar (esto es, elevada microporosidad y escasa cantidad de porosidad amplia).

6. REFERENCIAS.

1. J. B. Donnet y R. C. Bansal; en *Carbon Fibers*, International Fiber Science and Technology Series (Editado por Menachem Lewin), Vol. 10. Marcel Dekker, New York y Basel (1990).
2. K. Kaneko, C. Ishii, M. Ruike y H. Kuwabara; *Carbon*, **30**, 1075 (1992).
3. Capítulo II de esta Tesis.
4. P. L. Walker, F. Rusinko y L. G. Austin; *Advances in Catalysis*, **11**, 133 (1959).
5. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol y T. Siemieniewska; *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985).
6. M. M. Dubinin; en *Chemistry and Physics of Carbon,* (Editado por P. L. Walker, Jr.), Vol. 2, 51. Marcel Dekker, New York (1966).
7. S. Brunauer, P. H. Emmet y E. Teller; *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
8. F. Rodríguez Reinoso y A. Linares Solano; en *Chemistry and Physics of Carbon*, (Editado por P. A. Thrower), Vol 21, 1. Marcel Dekker, New York (1988).
9. S. J. Gregg y K. S. W. Sing; en *Adsorcion, Surface area and Porosity*. Academic Press Inc (1982).
10. T. H. Ko, P. Chiranairadvi, C. K. Lu y C. H. Lin; *Carbon*, **30**, 647 (1992).
11. H. Marsh; *Carbon,* **25**, 49 (1987).

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Volver al índice/Tornar a l'índex

12. F. Kapteijn y J. A. Moulijn; en Carbon and Coal Gasification, (Editado por L. L. Figueiredo y J. A. Moulijn), NATO/ASI Series, E105, 291. Martinus Nijhoff (1986).

13. F. Kapteijn, R. Meijer, B. Van Eck y J. A. Moulijn; en *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*, (Editado por J. Lahaye y P. Ehrburger), NATO/ASI Series, E192, 221. Kluwer Academic Publishers (1991).

14. L. K. Radovic, A. A. Lizzio y H. Jiang; en *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity* (Editado por J. Lahaye y P. Ehrburger), NATO/ASI Series, E192, 235. Kluwer Academic Publishers (1991).

15. Z. B. Zhu, T. Furusawa, T. Adschiri y T. Nozaki; *Prep. Pap.- Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **32**, 132 (1987).

16. F. Kapteijn, R. Meijer, J.A. Moulijn y D. Cazorla Amorós; *Carbon*, **32**, 1223. (1994).

17. A.de Koranyi; *Carbon*, **27**, 55 (1989).

18. T. Wigmans; *Carbon*, **27**, 13 (1989).

19. R. H. Hurt, A. F. Sarofim y J. P. Longwell; *Energy & Fuels*, **5**, 290 (1991).

20. J. M. Calo y M. T. Perkins; *Prep. Pap.- Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **36**, 914 (1991).

21. P. L. Walker, L. G. Austin y N. P. Nandi; en *Chemistry and Physics of carbon*, (Editado por P. L. Walker, Jr.), Vol. 2, 257. Marcel Dekker, New York (1966).

22. R. Krishna; *Chemical Enginering Science*, **45**, 1779 (1990).

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

VII. PREPARACION DE FIBRAS DE CARBON ACTIVAS A PARTIR DE FIBRAS DE CARBON DE BREAS DE ORIGEN CARBOQUIMICO.

VII. PREPARACION DE FIBRAS DE CARBON ACTIVAS A PARTIR DE FIBRAS DE CARBON BREAS DE ORIGEN CARBOQUIMICO.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1. INTRODUCCION.

En el capítulo anterior se avanzó el uso de las fibras de carbón para la preparación de fibras de carbón activas [1], que resultan ser de gran interés en filtros de aire, máscaras, purificadores de agua, desodorantes.... Estos materiales presentan ventajas notables respecto a los carbones activos convencionales (granulares, polvo..), debido a sus mayores prestaciones, tales como capacidad mayor de adsorción y velocidades de adsorción/desorción elevadas [2]. Su principal, y única, desventaja es su costo elevado en comparación con los carbones activos convencionales [3]. Por este motivo, durante los últimos años existe un interés creciente en la preparación de fibras de carbón activas a partir de precursores más económicos [4].

En este sentido, se están realizado númerosos estudios acerca de la preparación de fibras de carbón activas o telas de carbón activas a partir de rayón [5,6,7] y breas [8]. En el caso del rayón, las fibras resultantes tienen unas propiedades mecánicas bajas, siendo el rendimiento del proceso considerablemente bajo (entorno al 25 % sólo en la carbonización de las mismas). Por el contrario, con las breas se consiguen rendimientos muy superiores (entorno al 70-85 % en la carbonización [8]), lo que unido a su precio menor, hace que este material sea sumamente interesante para la obtención de fibras de carbón. Además, dado que las FCA no requieren unas propiedades mecánicas importantes, resulta suficiente para este proposito el uso de FCUG obtenidas a partir de breas isotrópicas [9].

En el capítulo VI [1], se analizó la evolución de la textura porosa y las propiedades mecánicas con el quemado, así como el efecto que el agente activante tiene

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

en fibras de carbón obtenidas a partir de una brea de petróleo. En el presente capítulo se analizan las características de las FCA preparadas a partir de las fibras de carbón obtenidas con breas de origen carboquímico.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2. EXPERIMENTAL.

Se han seleccionado las cuatro fibras de carbón (FC) procedentes de cada una de las cuatro breas de partida (A, B, C y D), denominadas FC*A*, FC*B*, FC*C* y FC*D*, donde la última letra en cursiva hace referencia a la brea de la que proceden. La preparación y características de estas fibras han sido discutidas en el capítulo IV [10]. La temperatura de activación se seleccionó tras realizar experimentos de termogravimetría (TG) (equipo Setaram DSC-92) en las distintas fibras utilizando CO_2 como agente activante. Con el fin de llevar a cabo las experiencias en condiciones de reactividad similares a las FC procedentes de petróleo (FCP), se seleccionó como temperatura de activación 1140 K, la cual es 20 K inferior a la empleada con la FCP [1]. Las activaciones se realizaron en un horno horizontal calentando en atmósfera de CO_2 (flujo 80 ml/min) a una velocidad de 5 K/min, hasta 1140 K, manteniendo dicha temperatura durante el tiempo necesario para conseguir el quemado deseado. Se eligieron dos tiempos de permanencia de 4 y 7 horas, obteniéndose dos muestras de cada una de las FC empleadas. Adicionalmente se prepararon dos muestras más para la FC*D*, con 2 y 12 horas de permanencia. El porcentaje de quemado se indica en la nomenclatura de las muestras después de la letra cursiva (ejemplo, FC*D*48).

Tanto las muestras obtenidas como las FC de partida fueron caracterizadas mediante adsorción de N_2 a 77 K y CO_2 a 273 K (Autosorb-6) y porosimetría de mercurio (Carlo Erba).

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

3. RESULTADOS Y DISCUSION.

3.1 Preparación de las FCA.

Las muestras fueron preparadas de acuerdo con las condiciones descritas anteriormente. Al final de las experiencias se determinó, mediante pesada, la cantidad de muestra que ha sido gasificada, obteniéndose así el porcentaje de quemado (% Q). En la Figura 1 se muestra la evolución del porcentaje de quemado en función del tiempo de tratamiento para las fibras A, B, C y D y las fibras obtenidas a partir de la brea de petróleo.

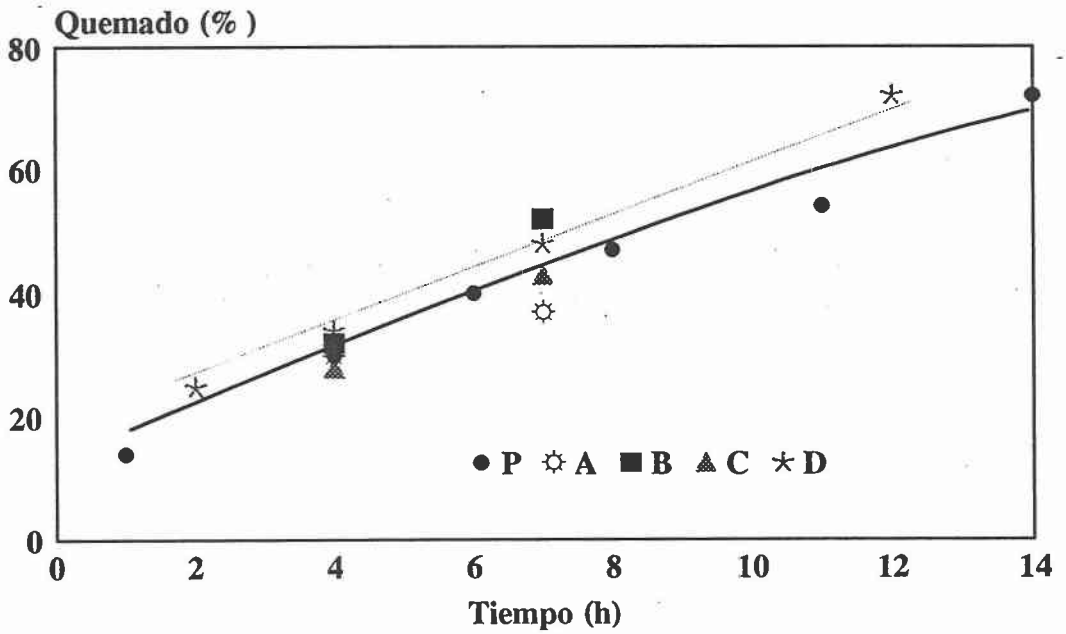


Figura 1. Evolución del porcentaje de quemado de las muestas obtenidas frente al tiempo de tratamiento.

Las FC procedentes de una brea de origen carboquímico presentan una mayor reactividad que las FC de la brea de petróleo, como lo evidencia el hecho de haberse

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

activado a un temperatura inferior (20 K). Estas diferencias en reactividad podrían atribuirse a diferencias en la estructura [11] de las FC de brea de petróleo y las de origen carboquímico que surgen durante el proceso de la carbonización. Ya que los rendimientos en la preparación de las FC de brea de petróleo (70 %) son inferiores a los de las FC de origen carboquímico (85 %). Estas diferencias en rendimientos están relacionadas con el mayor contenido en grupos alquílicos de las FC de brea de petróleo [12]. Como consecuencia de la ruptura de estos sustituyentes, se generan radicales que sufren reacciones de reagrupamiento y asociación, lo cual puede conducir a una mayor perfección y ordenamiento en láminas grafíticas [13] y en consecuencia a una menor reactividad de las FC de brea de petróleo que las de origen carboquímico.

3.2. Caracterización de las fibras de carbón activas obtenidas.

En las Figuras 2 a 5 se han representado las isotermas obtenidas de la adsorción de N_2 77 K de las distintos fibras de carbón activas preparadas. En ninguna de las fibras de carbón originales se pudo determinar la adsorción de N_2 en las condiciones experimentales empleadas.

Como se puede observar en las figuras, las fibras de carbón activas presentan una capacidad de adsorción elevada, siendo todas las isotermas del tipo I de la clasificación de la IUPAC [14], lo cual es indicativo del caracter esencialmente microporoso de estas muestras. Asimismo, se observa como apenas existe mesoporosidad y macroporosidad en las muestras, como lo indica la escasa pendiente en la meseta de las isotermas (a partir de P/Po >0.2). Este último hecho se ha comprobado con las experiencias de porosimetría de mercurio. Por tanto, al igual que ocurría en el caso de la FC de brea de petróleo [1], las fibras de carbón activas procedentes de FC de breas de origen carboquímico son esencialmente microporosas incluso para elevados porcentajes de quemado. La textura porosa de estos materiales contrasta con los resultados obtenidos por otros autores, quienes preparan FC activas con mesoporosidad

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

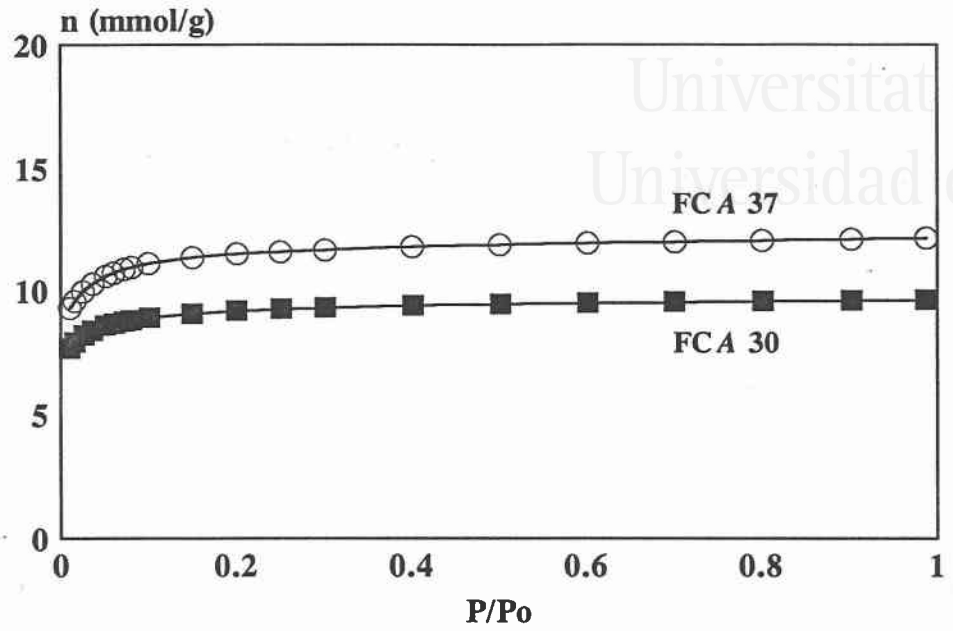


Figura 2. Isotermas de la adsorción de N_2 en las FC*A*.

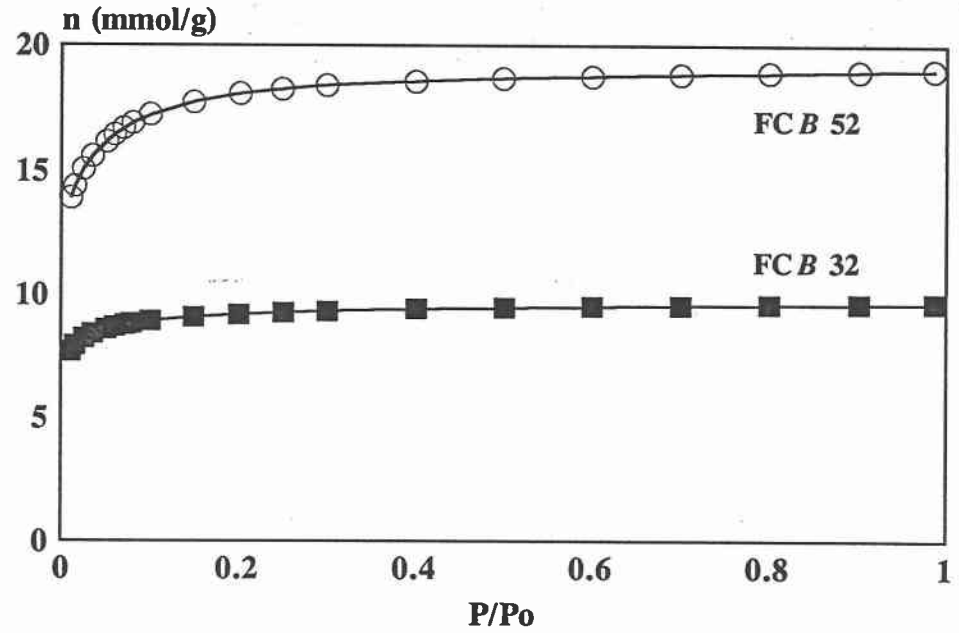


Figura 3. Isotermas de la adsorción de N_2 en las FC*B*.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

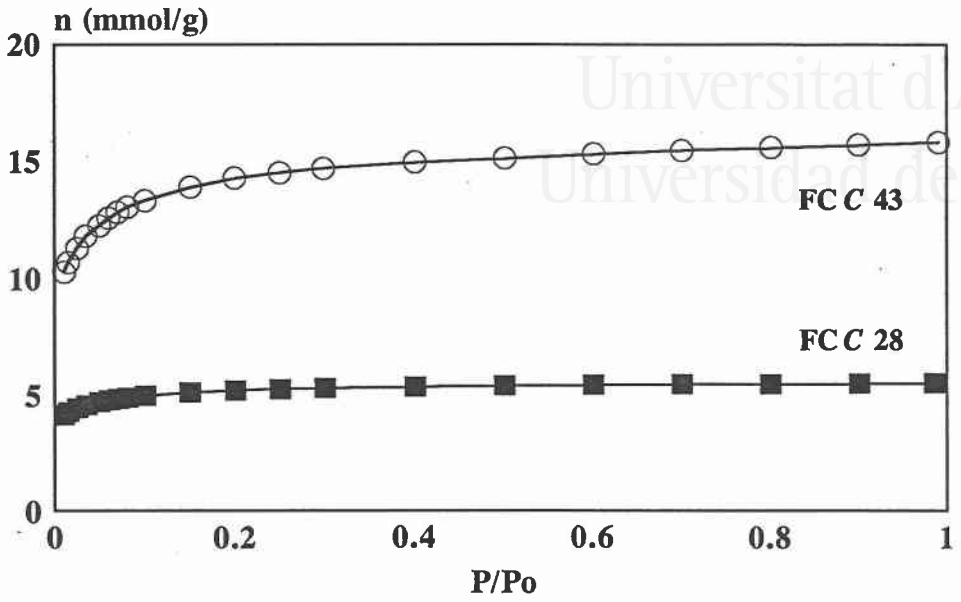


Figura 4. Isotermas de la adsorción de N_2 en las FC*C*.

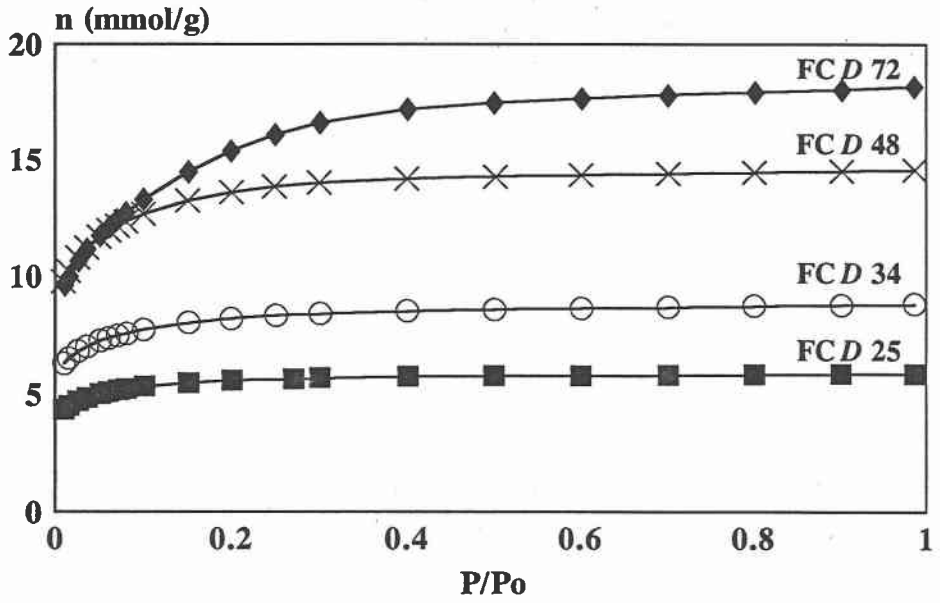


Figura 5. Isotermas de la adsorción de N_2 en las FC*D*.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

apreciable (un 30 % del volumen total) para muestras con elevados porcentajes de quemado (entre el 60-65 % de quemado), tanto partiendo de breas de origen carboquímico [15], extractos líquidos de carbon [9] o de breas de petróleo [16].

Otro aspecto a analizar es la evolución de la microporosidad con el quemado. Como se observa en todas las figuras, conforme aumenta el porcentaje de quemado el inicio de las isotermas ocurre a valores superiores, lo cual nos indica la generación de microporosidad estrecha (anchura de poro <0.7 nm) con el quemado. Como se aprecia en la Figura 5 la generación de la microporosidad estrecha continúa hasta porcentajes entorno a un 50 %, predominando el ensanchamiento de la porosidad a partir de este quemado, como lo refleja el ensanchamiento en el codo de las isotermas. Esta evolución también fue observada en las FC obtenidas de brea de petróleo [1].

Las muestras obtenidas también fueron caracterizadas mediante adsorción de CO_2 a 273 K. Los datos obtenidos de ambas isotermas de adsorción (N_2 77 K y CO_2 273 K) han sido analizados utilizando la ecuación de DR [17]. Asimismo, los datos de la adsorción de N_2 fueron analizados mediante la ecuación de BET [18]. En la Tabla I se presentan los resultados obtenidos.

Se debe recordar que el volumen de microporosidad obtenido de la adsorción de N_2 corresponde a todo el rango de tamaño de microporos (tamaño de poros hasta 2 nm), mientras que el de CO_2 corresponde sólo al de la microporosidad estrecha (<0.7 nm) [19]. Los resultados muestran que se han conseguido preparar FCA con superficies y volúmenes de microporosidad elevados.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Tabla I. Volúmenes de porosidad y área BET de las FC activas obtenidas, junto con las FC de partida.

Muestra	Vol. N_2 (cc/g)	Vol. CO_2 (cc/g)	BET (m^2/g)
FC-*A*	--	0.17	--
FC-*A*30	0.33	0.28	800
FC-*A*37	0.41	0.32	1010
FC-*B*	--	0.23	--
FC-*B*32	0.39	0.41	955
FC-*B*52	0.66	0.50	1555
FC-*C*	--	0.05	--
FC-*C*28	0.19	0.18	446
FC-*C*43	0.53	0.40	1300
FC-*D*	--	0.05	--
FC-*D*25	0.20	0.15	483
FC-*D*34	0.30	0.24	697
FC-*D*48	0.51	0.37	1150
FC-*D*72	0.63	0.36	1270

Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

En primer lugar cabe destacar las diferencias existentes en la porosidad inicial de las FC preparadas a partir de breas de industrias distintas. Las FC obtenidas de las breas A y B (Bilbaina de Alquitranes) poseen una microporosidad estrecha inicial importante, lo cual es interesante para su uso potencial como tamiz molecular; mientras que las FC obtenidas de las breas C y D (Industrial Química del Nalón) apenas poseen microporosidad. Estas discrepancias deben estar relacionadas con las diferencias encontradas en las breas procedentes de distintas industrias [12]. Este aspecto merece recalcarse ya que, dependiendo de la brea de partida, existe una posibilidad mayor de preparar FC con propiedades de tamiz molecular.

Los resultados de la tabla reflejan que la porosidad inicial de la FC repercute en los resultados de las FCA, sobre todo en las de bajo porcentaje de quemado. Así, se observa que las FC que menos microporosidad estrecha presentan, caso de las FC C y D, dan lugar, para porcentajes de quemado bajos y comparables, a FCA con superficie y porosidad mucho menor.

El análisis realizado a las fibras de carbón activas está de acuerdo con los comentarios presentados anteriormente en relación con las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K. Así, se aprecia una generación de microporosidad estrecha (tamaño de poro menor de 0.7 nm) hasta quemados cercanos al 40-50 %, reflejado por el aumento en el volumen de CO_2. De igual forma, se aprecia claramente el ensanchamiento de la porosidad, que sucede a quemados superiores reflejado en la generación de supermicroporosidad ($V_{N2} > V_{CO2}$; 0.7nm < tamaño de poro < 2 nm).

A continuación, se va a comparar las fibras de carbón activas obtenidas a partir de FC de breas de alquitrán de carbón y las preparadas con una brea de petróleo (FCP). Para ello en las Figuras 6 y 7 se ha representado la evolución de los volúmenes de microporos obtenidos de los datos de la adsorción de N_2 y por CO_2 frente al porcentaje de quemado para los diferentes materiales mencionados anteriormente.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

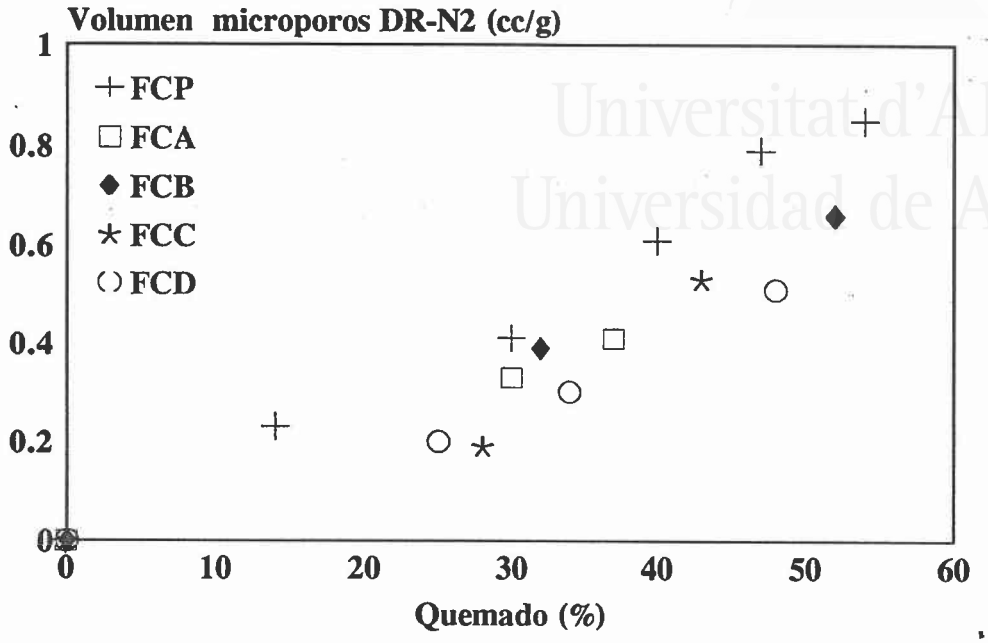


Figura 6. Evolución del volumen de microporos, obtenido de la adsorción de N_2, frente al % Q para las FCA procedentes tanto de las FC de brea de petróleo como de carbón.

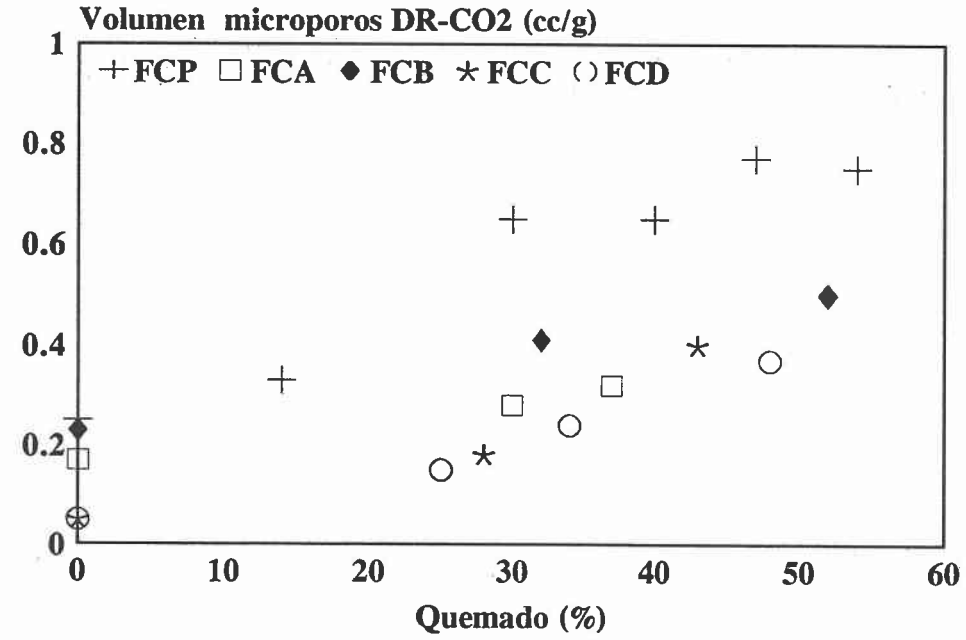


Figura 7. Evolución de volumen de microporos, obtenido de la adsorción de CO_2, frente al % Q para las FCA procedentes de las FC de brea de petróleo como de carbón.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Como se puede apreciar en las figuras, los volúmenes de microporosidad de las fibras de carbón activas obtenidas a partir de la FCP son superiores a los resultados en las fibras de carbón activas preparadas a partir de las FC de breas de carbón, existiendo una notable diferencia en el volumen de microporos obtenidos a partir de la adsorción con CO_2 a 273 K.

Las diferencias en la porosidad desarrollada durante la activación parecen de nuevo estar relacionadas con la porosidad inicial diferente de las fibras. Así, la FCP posee un volumen de microporosidad estrecha inicial considerable en comparación con las FC*A* y FC*B*. Asimismo, el volumen de microporosidad de las FC*A* y FC*B* es superior al de las FC*C* y FC*D*. Este volumen inicial, que estará relacionado con la existencia de defectos o sitios activos donde la gasificación está favorecida [20], determinará el posterior desarrollo de la porosidad.

Por otra parte, es interesante recordar que mientras en la preparación de las FC de breas de origen carboquímico el rendimiento es de un 85 %, en el caso de las obtenidas a partir de la brea de petróleo éste es de un 70 %. Si se considera la cantidad de materia perdida en todo el proceso de preparación de las FC y en su activación (rendimiento global), resulta que, desde un punto de vista económico, la preparación de FCA a partir de breas de origen carboquímico puede ser más rentable. Así, si se representa el volumen de porosidad respecto a la perdida de peso global (Figura 8), se observa como los valores de porosidad obtenidos tras la preparación y activación de las FC, tanto de breas de origen carboquímico como de petróleo, son muy similares. No obstante, esta misma representación en el caso del volumen de microporos obtenidos a partir de CO_2, es decir, microporos estrechos, muestra que la fibra de petróleo es más microporosa.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

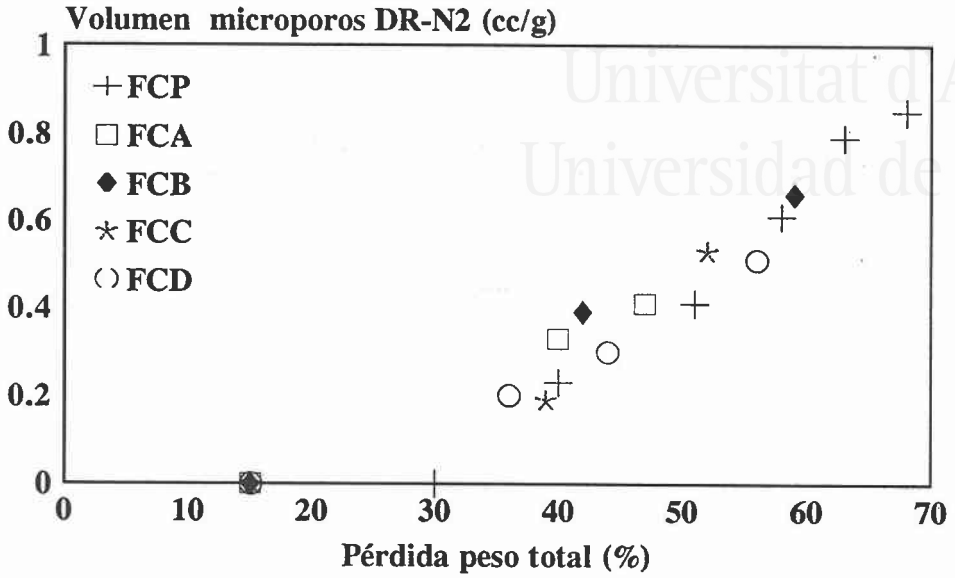


Figura 8. Evolución del volumen de microporos, obtenido de la adsorción de N_2, frente al % Q, referido a los gramos iniciales de fibra de brea, para las FCA procedentes de las FCP y FCC.

4. CONCLUSIONES.

Se ha conseguido preparar fibras de carbón activas con un desarrollo de porosidad notable a partir de las cuatro breas de origen carboquímico. Las fibras de carbón activas resultantes presentan unas características texturales interesantes: son sólidos esencialmente microporosos (al igual que sucedía con la FC de petróleo), con una elevada capacidad de adsorción, que aumenta linealmente conforme lo hace el porcentaje de quemado de las mismas.

Las características texturales de las fibras de carbón activas son comparables a las obtenidas a partir de las fibras de carbón de petróleo y comparables a las existentes en el comercio.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Se ha observado como, dependiendo de la brea de partida, se pueden obtener fibras de carbón con notables diferencias en su porosidad inicial.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

5. REFERENCIAS.

1. Capítulo VI de esta Tesis
2. J. B. Donnet y R. C. Bansal; *Carbon fibers,* International Fiber Science and Technology, 10. Marcel Dekker, New York (1990).
3. The Economics of Carbon Fibre, 2ª edición. Roskill Information Services Ltd., 2 Claphan Road,London SW9 OJA (1990).
4. M. Suzuki; *Carbon*, **32**, 577 (1994).
5. R. N. Mcnair y G. N. Arons; En *Carbon Adsorption Handbook*, cap. 22, 819, Ann Arbor Science Pub., Ann Arbor, Mich. (1977).
6. J. Freeman, F.G.R. Gimblett, K.I. W. Sing; *Carbon*, **27**, 85 (1989)
7. A. C. Pastor Amorós. Tesis de Licenciatura. Universidad Alicante 1995.
8. N. Shido, K. Tai y Y. Matsumura; *Kemikaru Enjiniaringu*, **1**, 28 (1987).
9. F. Derbyshire, M. Jagtoyen, Y. Q. Fei y G. Kimber; *Am. Chem. Soc., Div. Fuel. Chem. Preprints,* **39**, 113 (1994).
10. Capítulo IV de esta Tesis.
11. P. L. Walker, F. Rusinko y L. G. Austin, *Advances in Catalysis*, **11**, 133 (1959).
12. Capítulo III de esta Tesis.
13. I. C. Lewis; *Carbon,* **20**, 519 (1982).
14. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol y T. Siemieniewska; *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985).
15. Y. Matsumara; *Seikiyu Gakaishi,* **30**, 291 (1987).
16. Y. Q. Fei, F. Derbyshire, M. Jagtoyen y I. Mochida; *Proc. Eastern Oil Shale Symp.*, Lexington, KY, USA, (1993).

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Volver al índice/Tornar a l'índex

17. M. M. Dubinin; *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 2,(Ed. P. L. Walker), Marcel Dekker, New York (1966).

18. S. Brunauer, P. H. Emmett y E. Teller; *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).

19. F. Rodríguez Reinoso y A. Linares Solano, en *Chemistry and Physics of Carbon* (Editado por P. A. Thrower), Vol 21, pp. 1. Marcel Dekker, New York (1988).

20. R. H. Hurt, A. F. Sarofim y J. P. Longwell, *Energy & Fuels*, **5**, 290 (1991).

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

VIII. CARACTERIZACION DE FIBRAS DE CARBON ACTIVAS MEDIANTE ADSORCIÓN DE CO_2 A PRESIONES ELEVADAS

VIII. CARACTERIZACION DE FIBRAS DE CARBON ACTIVADAS MEDIANTE ADSORCION DE CO_2 A PRESIONES ELEVADAS.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1. INTRODUCCION.

De las técnicas empleadas para la caracterización de sólidos porosos la adsorción física de gases es la más empleada [1-3]. Distintos adsortivos, como N_2, CO_2, Ar, He, CH_4, benceno, nonano..., pueden ser usados para este fin [1-7]. De entre todos ellos, la adsorción de N_2 a 77 K es la más usada recomendándose su utilización como adsortivo modelo [8]. La adsorción de N_2 tiene como ventaja el permitir cubrir presiones relativas desde 10^{-8} a 1, lo cual hace que la adsorción suceda en todo el rango de la porosidad. La principal desventaja de la adsorción de N_2 a 77 K es la existencia de problemas difusionales de las moléculas a la entrada de la porosidad estrecha (tamaño < 0.7 nm), lo cual sucede con frecuencia cuando se usa para la caracterización de sólidos microporosos [4]. Para solucionar este problema, se ha propuesto el uso de otros adsortivos.

La adsorción de CO_2, bien a 273 K o 298 K [4,9], y de He a 4.2 K [5,6] son dos alternativas a la adsorción de N_2 para el análisis de la microporosidad estrecha. La adsorción de He a 4.2 K se ha propuesto [5,6] como un método prometedor para la determinación precisa de la microporosidad. En este sentido, se han observado diferencias importantes entre la adsorción de He y N_2 en fibras de carbón activas que contienen una importante contribución de porosidad estrecha y cerrada. La adsorción de He a 4.2 K requiere un tiempo de equilibrio menor y la cantidad adsorbida es mayor que en el caso de N_2 a 77 K.

Sin embargo, a pesar de los resultados interesantes obtenidos mediante adsorción de He, las condiciones experimentales empleadas (adsorción a 4.2 K) hacen que no sea

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

tan asequible como la adsorción de CO_2. En el caso de la adsorción de CO_2, aunque la dimensión crítica de la molécula de CO_2 es similar a la del N_2, la temperatura de adsorción usada (más alta que la del N_2) confiere una elevada energía cinética a éstas moléculas posibilitando su entrada en la microporosidad estrecha. De esta forma, la adsorción de CO_2 ha sido propuesta insistentemente como una técnica complementaria adecuada, no alternativa, para el análisis de la textura porosa la cual permite el estudio de la microporosidad estrecha (tamaño <0.7 nm) en la que la adsorción de N_2 puede estar cinéticamente restringida [4,9,10].

Una confirmación de la validez del método para materiales microporosos requiere la comparación de la adsorción de ambos adsortivos, N_2 y CO_2, a presiones relativas comparables. Para conseguir estas comparaciones existen dos posibilidades: el uso de presiones elevadas para el CO_2 o de presiones bajas para el N_2. Para el análisis de materiales microporosos, es necesario el empleo de la adsorción de CO_2 a presiones elevadas debido a que la adsorción de N_2 a 77 K está limitada por los problemas difusionales. Este tipo de comparación de ambos adsortivos no ha sido realizada, principalmente debido a la escasez de resultados de adsorción a presiones superiores a 0.1 MPa. Una excepción a este comentario la constituye el estudio realizado por Agarwal y Schwarz [11]. Estos autores han analizado la adsorción a elevadas presiones de diferentes gases (metano, etano, propano, dióxido de carbono y nitrógeno) en un carbón activo a diferentes temperaturas a fin de obtener curvas características independientes de la temperatura de cada uno de los adsortivos. Sin embargo, no comparan los resultados obtenidos entre los distintos adsortivos. Posteriormente a este trabajo, Koresh y col. [12] han estudiado la adsorción a presiones elevadas de N_2, CO_2, O_2 y He a 308 K en un carbón ultramicroporoso y han comparado estos resultados con los obtenidos de la adsorción de vapor de agua a temperatura ambiente. La discusión de estos autores se centró en analizar la diferente accesibilidad de los distintos adsortivos empleados sin entrar en el análisis de las isotermas obtenidas. Recientemente, DeGance y col. [13,14], han analizado la adsorción a presiones elevadas de distintas mezclas

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

gaseosas, empleando para la interpretación de los datos de la adsorción las ecuaciones de estado (eos).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

De acuerdo con todo esto, el principal objetivo de este trabajo es confirmar la validez de la adsorción de CO_2 para la caracterización de la microporosidad estrecha de materiales carbonosos. Para conseguir este objetivo, los siguientes aspectos han sido analizados: i) la adsorción de CO_2 a presiones elevadas y bajas; esto permite cubrir la laguna existente de estudios de adsorción de CO_2 a presiones elevadas y permite comparar la adsorción de este gas a presiones relativas similares a las usadas en la adsorción de N_2; y ii) la adsorción de N_2 a 77 K a partir de presiones relativas bajas (10^{-7}) a fin de evidenciar los problemas del uso de la adsorción de N_2 a 77 K. Este estudio se ha realizado con fibras de carbón activas dado que son materiales esencialmente microporosos [6,15], con poros de tipo hendidura y con una distribución uniforme de tamaño de porosidad [16,17]. Así, estos materiales presentan una estructura porosa más simple que los carbones activos granulares convencionales [6].

2. EXPERIMENTAL.

Para este estudio, se han utilizado dos series de fibras de carbón activas (FCA) obtenidas de la activación con CO_2 (serie FCC) y con vapor de agua (serie FCS). La textura porosa y propiedades mecánicas de estos materiales ya han sido analizadas [15]. La nomenclatura de cada muestra incluye el porcentaje de quemado. La Tabla I resume la textura porosa de las FCA estudiadas. Esta contiene el volumen de microporos calculado aplicando la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR) a los datos de la adsorción de N_2 a 77 K y CO_2 a 273 K. Las isotermas fueron realizadas en un equipo Autosorb-6.

Las isotermas de adsorción de CO_2 a 298 K a presiones altas han sido realizadas

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

en una microbalanza DMT (Sartorius 4406) que soporta presiones elevadas, conectada a un ordenador para la adquisición de datos. La balanza está equipada con un indicador de presión, un termopar situado en la cámara donde está situada la muestra, así como de una bomba rotatoria (Figura 3, Capítulo I). La presión máxima que se alcanza en los experimentos es 4 MPa. Los resultados experimentales han sido corregidos de los efectos de empuje [11] relacionados con el desplazamiento del gas por la muestra, por el cubilete que contiene la muestra, por la fase adsorbida y por los brazos de la balanza. Las correcciones debidas al cubilete y brazos de la balanza han sido obtenidas mediante la realización de un blanco con el cubilete vacío. El empuje debido a la muestra, que se traduce en una perdida de peso aparente, se estimó como el producto del volumen de sólido por la densidad del gas. El empuje relacionado con la fase adsorbida fue corregido a fin de obtener isotermas de adsorción absolutas [13]. Las isotermas de adsorción de CO_2 a presiones elevadas han sido medidas al menos dos veces, obteniendo una elevada reproducibilidad (alrededor del 1 %) que queda dentro del error de la balanza.

Adicionalmente, se ha realizado la adsorción de CO_2 a 298 K y de N_2 a 77 K hasta presión atmosférica (0.1 MPa) en un equipo Autosorb-6 y en uno Ommisorp (100CX), respectivamente, para cubrir el rango de presiones relativas bajas.

3. RESULTADOS Y DISCUSION.

3.1. Isotermas de adsorción de CO_2 a presiones elevadas a 298 K.

La Figura 1 muestra las isotermas de la adsorción de CO_2 a presiones elevadas obtenidas para las muestras estudiadas. Las isotermas han sido representadas frente a la fugacidad relativa (ver eje de abcisas inferior) y a la presión total (eje de abcisas superior).

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

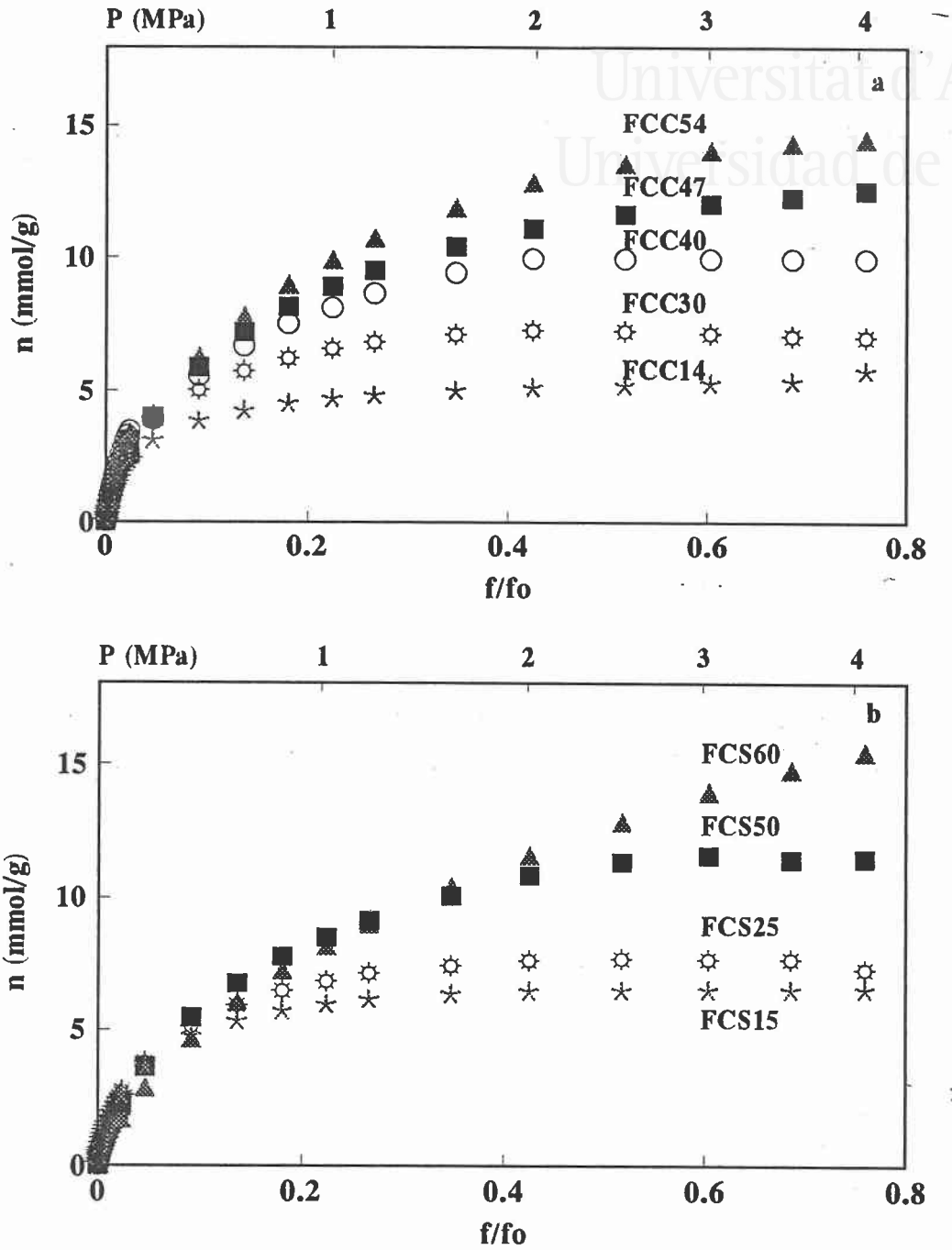


Figura 1. Isotermas de adsorción de CO_2 a 298 K a presiones elevadas representadas frente a la presión y a la fugacidad relativas para las series a) FCC y b) FCS.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

La fugacidad relativa usada en las isotermas es la fugacidad del CO_2 dividida por la fugacidad de saturación del CO_2 a 298 K (la fugacidad de saturación, estimada a partir de los datos recopilados en la ref. 18, es 4.2 MPa). Cada isoterma contiene los experimentos obtenidos a presiones sub-atmosféricas, realizados en el equipo Autosorb-6, que cubre el rango de fugacidades relativas de 3.10^{-4} a 0.024, y las isotermas obtenidas hasta 4 MPa en el sistema gravimétrico (fugacidades relativas de 0.024 a 0.76). Así, el rango de fugacidades relativas (f/f_s) cubierto en estos experimentos con ambos equipos varía desde 3.10^{-4} a 0.76. Es de reseñar, dada su relevancia en el contenido de este trabajo, que hay una continuación muy buena de la medidas realizadas a presiones sub-atmosféricas con las de presiones altas, a pesar de utilizar diferentes sistemas experimentales (volumétrico para la adsorción a presiones bajas y gravimétrico para la adsorción a presiones elevadas).

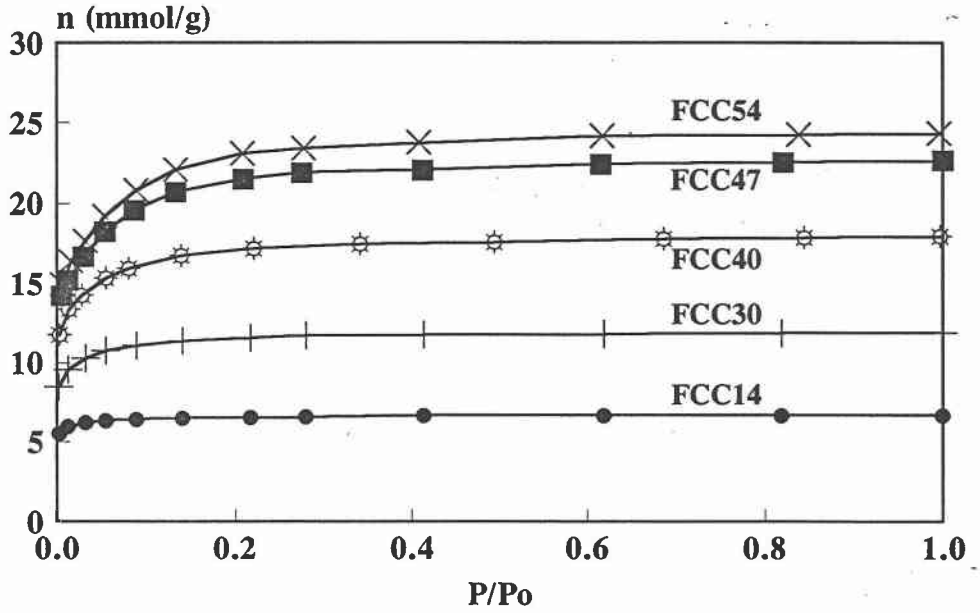


Figura 2. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K para la serie FCC.

Las isotermas de adsorción de CO_2 representadas en la Figura 1, pueden ser comparadas con las obtenidas de la adsorción de N_2 a 77 K que ya han sido descritas [15], puesto que el rango de presiones relativas cubierto es similar. En este sentido, a

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

modo de ejemplo, la Figura 2 muestra las isotermas de adsorción de N_2 de la serie FCC para una mejor comparación con las correspondientes isotermas CO_2. Ambas isotermas de adsorción de CO_2 y de N_2 obtenidas para las diferentes muestras, son del tipo I de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [19]. La evolución de las isotermas con el quemado es similar para ambos adsorbatos; de hecho, se puede apreciar varias características comunes en estos experimentos: i) la capacidad de adsorción aumenta con el quemado y ii) conforme aumenta el grado de quemado, el codo de la isoterma se ensancha, mostrando un incremento en la distribución de la microporosidad. Estos resultados indican que, debido al rango de presiones relativas cubierta en las isotermas de adsorción de CO_2 a presiones elevadas, esta molécula también se adsorbe en la supermicroporosidad (tamaño de poro 0.7-2nm).

3.2. Volumen de microporos obtenidos a partir de las adsorciones a presiones bajas y altas.

Como ya hemos indicado, la textura porosa de estas FCA ya ha sido previamente determinada mediante la adsorción de N_2 y CO_2 a 77 K y 273 K, respectivamente, hasta 0.1 MPa [15]. A partir de estos experimentos, y usando la ecuación DR, se han calculado los volúmenes de la microporosidad estrecha (volumen de CO_2) y de la microporosidad total (volumen de N_2) (Tabla I, columnas 2 y 3). Las densidades usadas para el nitrógeno líquido a 77 K y el CO_2 adsorbido a 273 K fueron, respectivamente, 0.808 and 1.023 g/cc [4]. En resumen, las muestras son esencialmente microporosas, con un escaso volumen de mesoporosidad (la mesoporosidad de tamaño de poro mayor de 7.5 nm sólo se ha observado en las muestras con quemado alto). Las muestras con quemados menores del 40 % tienen un volumen de DR de N_2 menor que el obtenido a partir del DR de CO_2, lo cual indica la existencia de una microporosidad estrecha donde la adsorción de N_2 tiene limitaciones difusionales. Las FCA con quemados elevados contienen una cierta cantidad de supermicroporosidad, como así lo refleja el que el volumen DR de N_2 sea mayor que el de DR de CO_2.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Tabla I. Volumen DR de microporos de las FCA ($cc.g^{-1}$)[c]

Muestra	V (N_2) (77K)	V (CO_2) (273K)	V $(CO_2)_{pb}$[a] (298K)	V $(CO_2)_{pa}$[b] (298K)
FCC14	0.23	0.33	0.33	0.32
FCC30	0.41	0.65	0.55	0.48
FCC40	0.61	0.65	0.60	0.62
FCC47	0.79	0.77	0.77	0.73
FCC54	0.85	0.75	0.74	0.86
FCS15	0.35	0.50	0.46	0.43
FCS25	0.46	0.48	0.48	0.48
FCS50	0.65	0.48	0.48	0.66
FCS60	0.69	0.51	0.48	0.69

[a]pb: adsorción CO_2 a 298 K a presiones bajas. [b]pa: adsorción CO_2 a 298 K a presiones altas.
[c]Densidad de CO_2 a 273 K=1.023 g/cc (ref. 4). Densidad de CO_2 a 298 K=0.85 g/cc

Para determinar los volúmenes de microporos a partir de los datos de adsorción de CO_2 a 298 K a presiones elevadas, es necesario conocer la densidad del CO_2 adsorbido en los microporos a esta temperatura. A este respecto, es de destacar que existe una gran incertidumbre en el valor de dicha densidad, especialmente a 298 K. Los valores de densidad que pueden ser usados a esta temperatura se encuentran comprendidos dentro del rango 0.7-1.03 g/cc. El primer valor es la densidad del CO_2 líquido y el segundo es la densidad del CO_2 adsorbido de acuerdo con la aproximación de Dubinin [20]. Debe mencionarse que en el caso de la adsorción de CO_2 a 273 K, el rango de densidad correspondiente es mucho más estrecho (0.924-1.07 g/cc) y, por tanto, el error en el cálculo del volumen de microporos será menor a esta temperatura.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

En el trabajo de Garrido y col. [9], el uso del valor de la densidad del CO_2 líquido a 298 K daba volúmenes de microporos mayores que los obtenidos con la adsorción de CO_2 a 273 K, encontrándose, además, la curva característica obtenida a 298 K por encima y paralela a la de 273 K. La densidad del CO_2 a 298 K fue calculada de forma que se obtuviera una única curva característica para las dos temperaturas de adsorción y que los volúmenes de microporos fueran similares a los obtenidos con la adsorción de CO_2 a 273 K. De este modo, la densidad calculada fue de 0.97 g/cc.

Siguiendo la misma aproximación, la densidad del CO_2 a 298 K ha sido calculada a partir de la comparación de los datos de adsorción de CO_2 en las FCA a 273 K y a 298 K a presiones subatmosféricas. La densidad que proporciona para las muestras de este estudio un mejor ajuste de las curvas características a ambas temperaturas y volúmenes de microporos similares, es 0.85 g/cc. Este valor se encuentra entre la densidad del CO_2 líquido a 298 K (0.71 g/cc) y la del gas adsorbido a la misma temperatura (1.03 g/cc). La Tabla 1 incluye los volúmenes de microporos calculados con esta densidad. Los diferentes valores de densidad obtenidos para las FCA y los carbones activos granulares estudiados por Garrido y col. [9], muestran la dificultad de determinar el volumen de microporos a partir de la adsorción de CO_2 a 298 K, ya que la densidad parece ser muy dependiente de la naturaleza de los carbones activos. Esto también confirma la ventaja de utilizar 273 K en vez de 298 K para la adsorción de CO_2, como ya se ha propuesto con anterioridad [9].

La Tabla I también contiene los volúmenes de microporos calculados mediante la aplicación de la ecuación DR a los datos de adsorción de CO_2 a presiones elevadas. Comparando estos resultados con los obtenidos de la adsorción de N_2 y CO_2 a presiones subatmosféricas a 77 K y 273 K, respectivamente, se pueden observar dos aspectos interesantes: i) para las muestras cuyo volumen de DR de N_2 es menor que el DR de CO_2 (indicativo de que la adsorción de N_2 presenta problemas difusionales), el volumen de microporos obtenido de los datos de la adsorción de CO_2 a presiones elevadas

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

concuerda con el de CO_2; ii) para las muestras con un volumen de DR de N_2 mayor que el DR de CO_2 (indicativo de la existencia de supermicroporosidad en la muestra), el volumen de microporos obtenido de la adsorción de CO_2 a presiones elevadas concuerda con el de N_2. Estas observaciones sugieren que, debido al rango de presiones relativas usadas en la adsorción de CO_2 a presiones elevadas, esta técnica es sensible a la microporosidad estrecha (donde el acceso del CO_2 no esta cinéticamente restringido) y a la supermicroporosidad (i.e., el CO_2 también llena la supermicroporosidad si se usan presiones elevadas). Estos resultados son muy interesantes desde un punto de vista de los fundamentos de la adsorción de CO_2. De hecho, se puede concluir que el CO_2 se comporta como el N_2 si ambos adsortivos se comparan en un rango de fugacidades relativas similares.

3.3. Curvas características de la adsorción de N_2 y CO_2.

Las curvas características que a continuación se discuten han sido obtenidas aplicando la ecuación DR (ecuación 1) [20] a las medidas de adsorción.

$$\frac{V}{V_0}=\exp(-\frac{K}{\beta^2}(RT\ln\frac{p_0}{p})^2) \qquad (1)$$

donde, V es el volumen adsorbido a la presión p, V_0 es el volumen de microporos, K es una constante dependiente de la estructura porosa y β es el coeficiente de afinidad característico del adsortivo. El termino $(RT\ln(p_0/p))^2$ usualmente se nombra como A^2.

Las curvas características obtenidas para el N_2, corresponden a los experimentos realizados en un equipo Omnisorp, que cubre presiones relativas desde 10^{-7} a 1. El coeficiente de afinidad usado en este caso es de 0.33 [21]. Las curvas características para la adsorción de CO_2 contienen las isotermas obtenidas a presiones sub-atmosféricas (con un equipo Autosorb) y a presiones elevadas (con una balanza de presión). El coeficiente de afinidad para el CO_2 se ha calculado haciendo coincidir las curvas

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

características de la adsorción de CO_2 y N_2 en las muestras donde la adsorción del gas no está cinéticamente restringida (muestras FCC40, FCC47, FCC54, FCS50 y FCS60). A partir de esta aproximación, el coeficiente de afinidad calculado para el CO_2 es 0.35, el cual es similar al propuesto por Dubinin [21].

Las Figuras 3-5 incluyen tres ejemplos de curvas características obtenidas para las muestras FCC14, FCC40 y FCS50 (representadas como lnV vs $(A/\beta)^2$). Estas muestras cubren los distintos tipos de porosidad encontrados en las FCA estudiadas. La muestra FCC14 contiene una contribución importante de porosidad estrecha, presentando la adsorción de N_2 problemas difusionales importantes (ver Tabla I). La muestra FCC40 posee volúmenes de microporos de N_2 y CO_2 similares (indicativo de que la porosidad se ha ensanchado considerablemente si se compara con la muestra FCC14). Finalmente, la porosidad de la muestra FCS50 está bien desarrollada, conteniendo cierta supermicroporosidad.

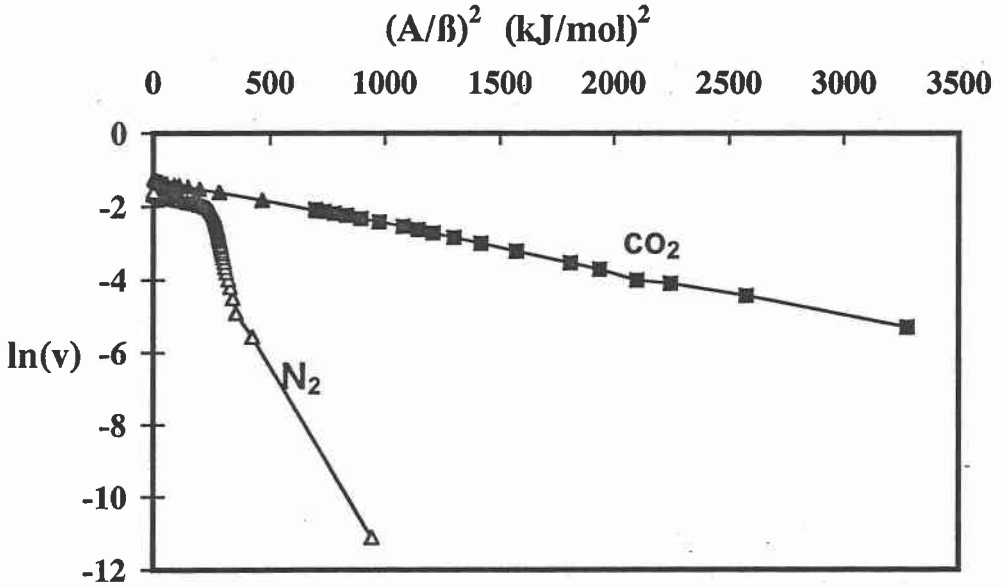


Figura 3. Curvas características para la muestra FCC14: CO_2 a 298 K a presiones sub-atmosféricas (■), CO_2 a 298 K a presiones elevadas (▲) y de N_2 a 77 K (△).

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

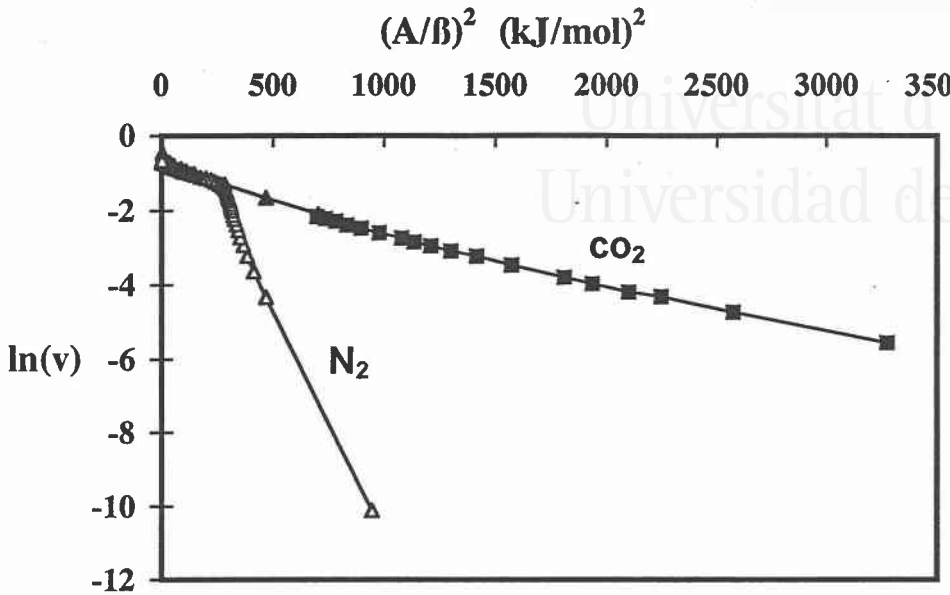


Figura 4. Curvas características para la muestra FCC40: CO_2 a 298 K, a presiones sub-atmosféricas (■), CO_2 a 298 K a presiones elevadas (▲) y de N_2 a 77 K (△).

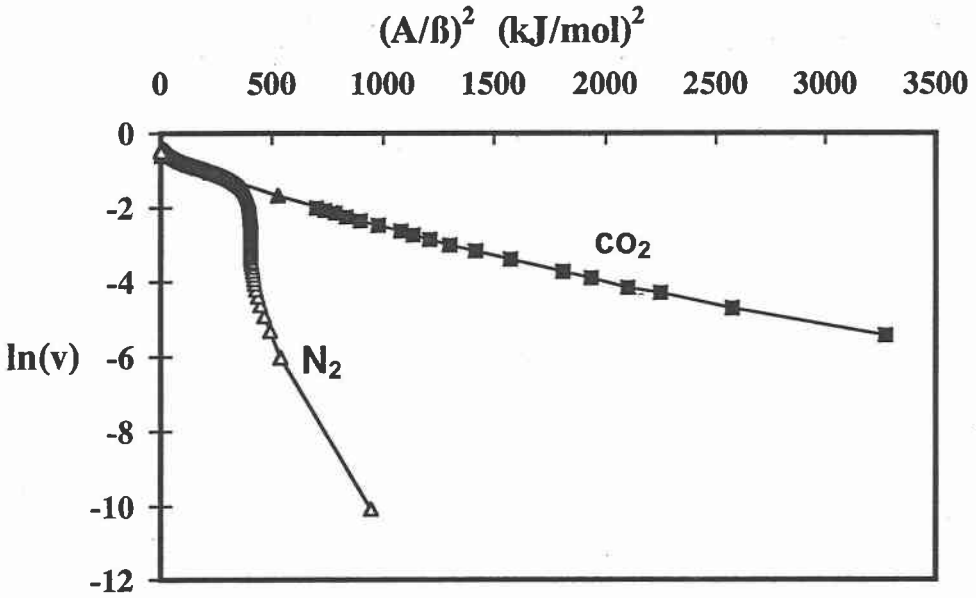


Figura 5. Curvas características para la muestra FCS50: CO_2 a 298 K, a presiones sub-atmosféricas (■), CO_2 a 298 K a presiones elevadas (▲) y de N_2 a 77 K (△).

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

De la observación de las Figuras 3-5, hay varios puntos relevantes que deben ser destacados. En todos los casos, hay un buen solapamiento y continuación de las curvas características del CO_2 obtenidas a presiones bajas y altas. La curva característica resultante de la adsorción de CO_2 para la muestra FCC14, la cual contiene una microporosidad estrecha, tiene la misma pendiente para valores altos y bajos de $(A/\beta)^2$, lo que muestra que la porosidad de este material es muy homogénea. Por otra parte, la curva característica para la adsorción de N_2 permanece siempre por debajo de la de CO_2, en concordancia con el hecho de que la adsorción de N_2 está cinéticamente restringida en esta muestra. Con el aumento del quemado, la curva característica no presenta una única pendiente, desviándose hacia arriba al disminuir el valor de $(A/\beta)^2$. Esto refleja el desarrolo de la porosidad y el ensanchamiento en la distribución de tamaño de porosidad. Esto se observa claramente en la Figura 5 la cual corresponde a la muestra FCS50. En este caso (ver la zona entre 0-300 $(kJ/mol)^2$), la curva característica de la adsorción de N_2 es muy similar a la obtenida con CO_2 a presiones elevadas, indicando que el CO_2 también llena la supermicroporosidad que existe en esta muestra (ver Tabla I).

Finalmente, en todas las muestras, la curva característica para la adsorción de N_2 presenta una gran desviación con respecto a la de CO_2 para valores de $(A/\beta)^2$ mayores de 300 $(kJ/mol)^2$. En esta zona, el volumen de N_2 adsorbido por la muestra es menor que el volumen de CO_2 y decrece con el aumento de $(A/\beta)^2$. El potencial de adsorción, $(A/\beta)^2$, a partir del cual esta desviación finaliza depende del quemado de la muestra como se muestra claramente en la Figura 6. Así, con el aumento del quemado, la desviación de la curva sucede a mayores $(A/\beta)^2$. Esta desviación, que sucede a bajas presiones relativas de N_2 (menor de 10^{-5} para la muestra FCS50 y menor de 10^{-4} para la muestra FCC14), muestra que la adsorción de N_2 en la microporosidad estrecha está influenciada por limitaciones difusionales. Con el aumento del quemado, la porosidad se ensancha y decrece la fugacidad relativa a la cual las moléculas de N_2 pueden entrar en porosidad. Estos resultados experimentales son importantes por su trascendencia en

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

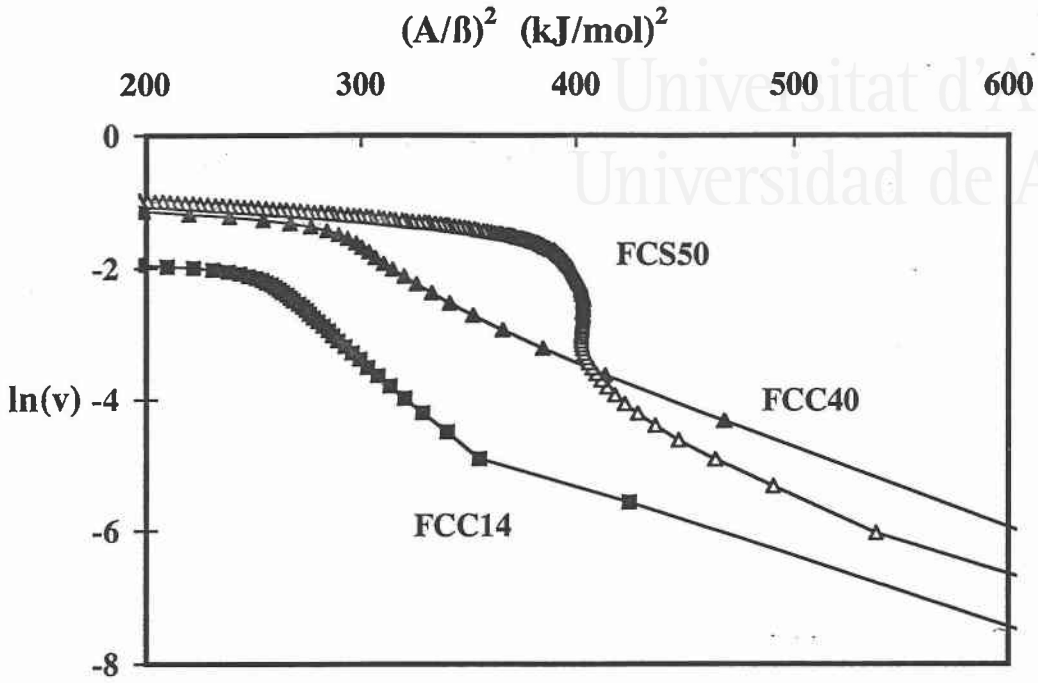


Figura 6. Curvas características en el rango de $(A/\beta)^2$ 200-600 $(kJ/mol)^2$ de las muestras FCC14, FCC40 y FCS50.

el uso de la adsorción de N_2 para la caracterización de la porosidad. Como consecuencia de limitaciones difusionales, la adsorción de N_2 no debe ser usada para la determinación del volumen de microporos de sólidos que contengan porosidad estrecha, lo cual hace necesario el uso de otros adsortivos para analizar este rango de porosidad. Este estudio pone de relieve que la adsorción de CO_2 a 273 K hasta presiones sub-atmosféricas es muy conveniente para analizar esta posibilidad. Además, estos resultados vienen a confirmar los obtenidos con anterioridad [4], de los cuales se propone el uso de la adsorción de N_2, complementada con la de CO_2, como un procedimiento adecuado para determinar toda la porosidad de los carbones activos. Así, la adsorción de CO_2 a 273 K puede ser usada para la medida de la microporosidad estrecha y la de N_2 a 77 K para analizar la porosidad más amplia.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

4. CONCLUSIONES.

El uso de la adsorción de CO_2 a presiones elevadas confirma que la adsorción de CO_2 a presiones sub-atmosféricas puede ser usada para calcular el volumen de la microporosidad estrecha y que ésta es una técnica conveniente para complementar la caracterización de porosidad realizada con la adsorción de N_2. Esto evita el uso de N_2 a presiones relativas muy bajas.

Debido a la mayor incertidumbre existente en la densidad del CO_2 adsorbido a 298 K con respecto a 273 K, resulta más conveniente realizar la adsorción de CO_2 a 273 K. El CO_2 se adsorbe en la supermicroporosidad a 298 K cuando se usan presiones de CO_2 de 4 MPa. La adsorción de N_2 a 77 K está limitada por problemas difusionales que suceden en la porosidad estrecha. Por esta razón, la adsorción de N_2 no puede ser usada para caracterizar este rango de porosidad, el cual puede ser calculado mediante adsorción de CO_2.

5. REFERENCIAS.

1. S. J. Gregg y K. S. W. Sing; *Adsorption, Surface Science and Porosity*. Academic Press, New York (1982).
2. S. Lowell y J. E. Shields; *Powder, Surface Area and Porosity*, 3ª edición, Chapman y Hall, New York (1991).
3. *Characterization of Porous Solids III*, (Eds. J.Rouquerol y col.) Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1994).
4. F. Rodríguez Reinoso y A. Linares Solano; en *Chemistry and Physics of Carbon*, (Ed. P.A.Thrower) Vol. 21, 1. Marcel Dekker, New York (1988).
5. K. Kaneko, N. Setoyama y T. Suzuki; *Characterization of Porous Solids III*, 593, (Eds. J. Rouquerol y col.). Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Volver al índice/Tornar a l'índex

(1994).

6. N. Setoyama, M. Ruike, T. Kasu, T. Suzuki y K. Kaneko; *Langmuir*, **9**, 2612 (1994).
7. K. A. Sosin y D. F. Quinn; *Journal of Porous Materials*, **1**, 111 (1995).
8. J. Rouquerol y col.; *Characterization of Porous Solids III*, 1, (Eds. J. Rouquerol y col.). Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1994).
9. J. Garrido, A. Linares Solano, J. M. Martín Martínez, M. Molina Sabio, F. Rodríguez Reinoso y R. Torregrosa; *Langmuir*, **3**, 76 (1987).
10. C. Salinas Martínez de Lecea, A. Linares Solano, F. Rodríguez Reinoso y A. Sepulveda Escribano; *Characterization of Porous Solids I*, 173, (Eds. K. K. Unger y col.). Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1988).
11. R. K. Agarwal y J. A. Schwarz; *Carbon*, **26**, 873 (1988).
12. J. E. Koresh, T. H. Kim y W. J. Koros; *J. Chem. Soc.; Faraday Trans. I*, **85**, 1537 (1989).
13. A. E. DeGance; *Fluid Phase Equilibria*, **78**, 99 (1992).
14. A. E. DeGance, W. D. Morgan y D. Yee; *Fluid Phase Equilibria*, **82**, 215 (1993).
15. Capítulo VII de esta Tesis.
16. K. Kaneko, K. Shimizu y T. Suzuki; *J. Chem. Phys*, **97**, 8705 (1992).
17. A. Matsumoto, K. Kaneko y J. D. F. Ramsey; en *Fundamentals of Adsorption IV*; (Ed. M. Suzuki), Kodansha, Tokyo (1993).
18. R. C. Reid, J. M. Prausnitz y T. K. Sherwood; *The Properties of gases and liquids;* 3ª ed., (Ed. J. J. Carberry y col.). Mac Graw-Hill, New York (1977).
19. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska; *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985).
20. M. M. Dubinin; *Chem. Rev.*, 235, (1960).
21. M. M. Dubinin; en *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 2, 1, (Ed. P.L. Walker). Marcel Dekker, New York (1966).

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

IX. ALMACENAMIENTO DE METANO EN FIBRAS DE CARBON ACTIVAS

IX. ALMACENAMIENTO DE METANO EN FIBRAS DE CARBON ACTIVAS.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1. INTRODUCCION.

El gas natural gas (GN) posee una considerable ventaja frente a los combustibles convencionales tanto desde el punto de vista medioambiental como por su abundancia. Sin embargo, su gran desventaja es su calor de combustión pequeño por unidad de volumen [1]. El gas natural comprimido (GNC) puede ser una alternativa para vehículos que operen con dicho combustible, pero se requieren presiones elevadas (hasta 25 MPa). El costo elevado de su almacenamiento en tanques que soporten presiones tan elevadas limitan el uso práctico del GNC [1].

Alternativamente, el gas natural adsorbido hasta 4 MPa (GNA) ofrece un potencial de utilización alto tanto en vehículos como para su transporte a gran escala. Sin embargo, debido a que almacenamiento que se consigue actualmente en comparación con el GNC es bastante bajo (equivalente a unos 8-10 MPa de GNC), resulta necesario desarrollar adsorbentes que maximicen el almacenamiento de metano por unidad de volumen (depósito). De entre todos los adsorbentes disponibles, los carbones activos exhiben la capacidad de adsorción mayor [1,2]. Cuanto mayor es su área superficial específica, más metano adsorben. Puesto que el almacenamiento de metano (a temperatura ambiente y presiones hasta 4 MPa) se realiza exclusivamente en el volumen de los microporos, los carbones activos con meso y macroporosidad no son apropiados. Este hecho es muy importante ya que no se consiguen carbones granulares sin este tipo de porosidad, a pesar del considerable trabajo que se ha llevado a cabo con ellos [1,3-8]. Por ello, se requieren investigaciones adicionales que eviten completamente este tipo de poros y de huecos interparticulares.

Diversos precursores, y técnicas de preparación incluyendo carbones activos con

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

forma monolítica, están siendo investigados para mejorar la capacidad de almacenamiento volumétrica de metano [1,8]. Sin embargo, una revisión de la bibliografía revela que las fibras de carbón activas (FCA) han sido muy poco aplicadas al almacenamiento de metano [3,5,6], a pesar de que son unos materiales prometedores para este uso. De hecho, la característica que a primera instancia indica el interés de estos materiales es su textura porosa. Las FCA, si se preparan de forma adecuada, puede ser materiales esencialmente microporosos con una baja mesoporosidad y ausencia de macroporosidad [9]. Esto conduciría a una elevada densidad de empaquetamiento y a una capacidad volumétrica de almacenamiento de metano importante.

De acuerdo con los anteriores comentarios, el capítulo presente se centra en: i) el análisis y discusión de la adsorción de metano en función de la porosidad en FCA analizando las correlaciones propuestas en la literatura, entre los parámetros que definen la porosidad y la adsorción de metano, y ii) determinar el potencial de utilización de las FCA para el almacenamiento de metano; las medidas se realizarán con FCA sin empaquetar y empaquetadas en un recipiente adecuado.

2. EXPERIMENTAL.

Para este estudio se han utilizado dos series de fibras de carbón activas (FCA) obtenidas tras activación con CO_2 (serie FCC) y vapor de agua (serie FCS). Las propiedades mecánicas y la porosidad de estos materiales han sido analizadas anteriormente [9]. La nomenclatura de cada muestra incluye el grado de quemado. La Tabla I recoge las características de las FCA utilizadas. La tabla contiene el volumen de microporos (tamaño de poros menor de 2 nm) calculado mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR) a los datos de adsorción de N_2 a 77 K, el volumen de los microporos estrechos (de tamaño menor de 0.7 nm) obtenidos de la adsorción de CO_2 a 273 K y el volumen de mesoporos (tamaño entre 2-50 nm)

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

obtenidos de la adsorción de N_2 a 77 K (en el rango de presiones relativas entre 0.2-0.7) y de la porosimetría de mercurio. El volumen de supermicroporos (tamaño comprendido entre 0.7-2 nm) se calculó a partir de la diferencia de los volúmenes de microporos obtenidos de adsorción de N_2 a 77 K y de CO_2 a 273 K [9].

Las isotermas de adsorción de metano a 298 K y hasta 4 MPa se han determinado en una microbalanza DMT (Sartorius 4406) que soporta presiones altas y que está conectada a un ordenador para la adquisión de datos. La balanza está equipada con un indicador de presión y un termopar próximo a la muestra, así como de una bomba rotatoria (Figura 3, Capítulo II). La presión máxima a la cual se han realizado las experiencias es de 4 MPa. Los resultados experimentales han sido corregidos de los efectos de empuje [10] relacionados con el desplazamiento del gas por la muestra, el cubilete de la muestra, la fase adsorbida y los brazos de la balanza. Las correcciones debidas al cubilete y al brazo de la balanza han sido obtenidas realizando un blanco con el cubilete de la muestra vacío. El empuje de la muestra, lo que se traduce en una aparente pérdida de peso, se estimó como el producto del volumen del sólido y la densidad del gas[10]. El efecto de empuje relacionado con la fase adsorbida fue corregido a fin de obtener isotermas de adsorción absolutas [11]. Las isotermas de metano se han realizado con todas las FCA sin empaquetar y, en unas muestras seleccionadas, después de empaquetar manualmente las fibras en un cubilete de aluminio cuya tapa posee un pequeño orificio.

3. RESULTADOS Y DISCUSION.

3.1. Textura porosa de las fibras de carbón activas.

Antes de discutir los resultados de la adsorción de metano, se considera interesante realizar un breve resumen de la textura porosa de estas FCA para una comprensión mejor de los resultados obtenidos.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Tabla I. Características texturales de la fibra de carbón original y de las fibras de carbón activas.

Muestra	S BET (m^2g^{-1})	V (CO_2) ($cc.g^{-1}$)	V (N_2) ($cc.g^{-1}$)	V_{super} ($cc.g^{-1}$)	V_{meso} ($cc.g^{-1}$)
FC	---	0.25	---	---	---
FCC14	520	0.33	0.23	---	---
FCC30	930	0.65	0.41	---	---
FCC40	1555	0.65	0.61	---	0.03
FCC47	1790	0.77	0.79	0.02	0.04
FCC54	1930	0.75	0.85	0.10	0.04
FCC73	2400	0.70	0.98	0.28	0.04
FCS15	800	0.50	0.35	---	---
FCS25	1050	0.48	0.46	---	---
FCS36	1210	0.53	0.53	---	0.02
FCS50	1560	0.48	0.65	0.17	0.03
FCS60	1710	0.51	0.69	0.18	0.06

$V(CO_2)$: Volumen de microporos determinado con la adsorción de CO_2 a 273 K.

$V(N_2)$: Volumen de microporos determinado con la adsorción de N_2 a 77 K.

V_{super}: Volumen de supermicroporos.; V_{meso}: Volumen de mesoporos.

La Tabla I resume la textura porosa de las FCA utilizadas en este estudio y pone de relieve que estos materiales son esencialmente microporosos, incluso para porcentajes de quemado elevados, lo cual debe ser una ventaja para su aplicación al almacenamiento de metano [1]. Puede observarse que la activación con CO_2 genera un mayor volumen

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

de microporos que el vapor de agua [9]. Además, las fibras activadas hasta porcentajes de quemado del 54% y 73%, tienen un volumen de microporos muy elevado y prometedor para esta aplicación (0.9 y 1 cc/g, respectivamente).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Una segunda característica de la textura porosa de estas FCA es que, para quemados bajos, los volúmenes de microporos determinados mediante adsorción de CO_2 a 273 K son mayores que los obtenidos con N_2 a 77 K. Este comportamiento se maximiza en la fibra de carbón original, en la cual no se detecta adsorción de N_2 a 77 K (ver Tabla I). Esto significa que esta fibra de carbón posee una porosidad muy estrecha, no accesible al N_2, y que la porosidad se ensancha con el aumento del quemado. Sólo para quemados superiores al 25 % (para la serie FCS) y del 40 % (para la serie FCC) se aprecia la presencia de supermicroporosidad (tamaño entre 0.7-2 nm).

La textura porosa descrita para las FCA es adecuada para analizar, no sólo el almacenamiento de metano, sino también la adsorción de metano tanto en los microporos estrechos (tamaño menor de 0.7 nm) como en los supermicroporos. De esta forma, a continuación se van a discutir los distintos parámetros utilizados en la literatura para correlacionar la adsorción de metano y la textura porosa de los carbones activos.

3.2. Adsorción de metano: su correlación con la textura porosa de las fibras de carbón activas.

La Figura 1 contiene las isotermas obtenidas de la adsorción de metano en las series FCC y FCS. Puede observarse que la capacidad de adsorción de metano aumenta con el quemado. Los resultados también muestran que la cantidad de metano adsorbida en la serie FCC (las activadas con CO_2) es mayor que en la FCS (fibras de carbón activadas en vapor de agua). Esto está relacionado con el desarrollo de porosidad mayor que se consigue mediante activación con CO_2 (ver Tabla I). La máxima presión alcanzada en estos experimentos es 4 MPa, lo que corresponde a una fugacidad relativa

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

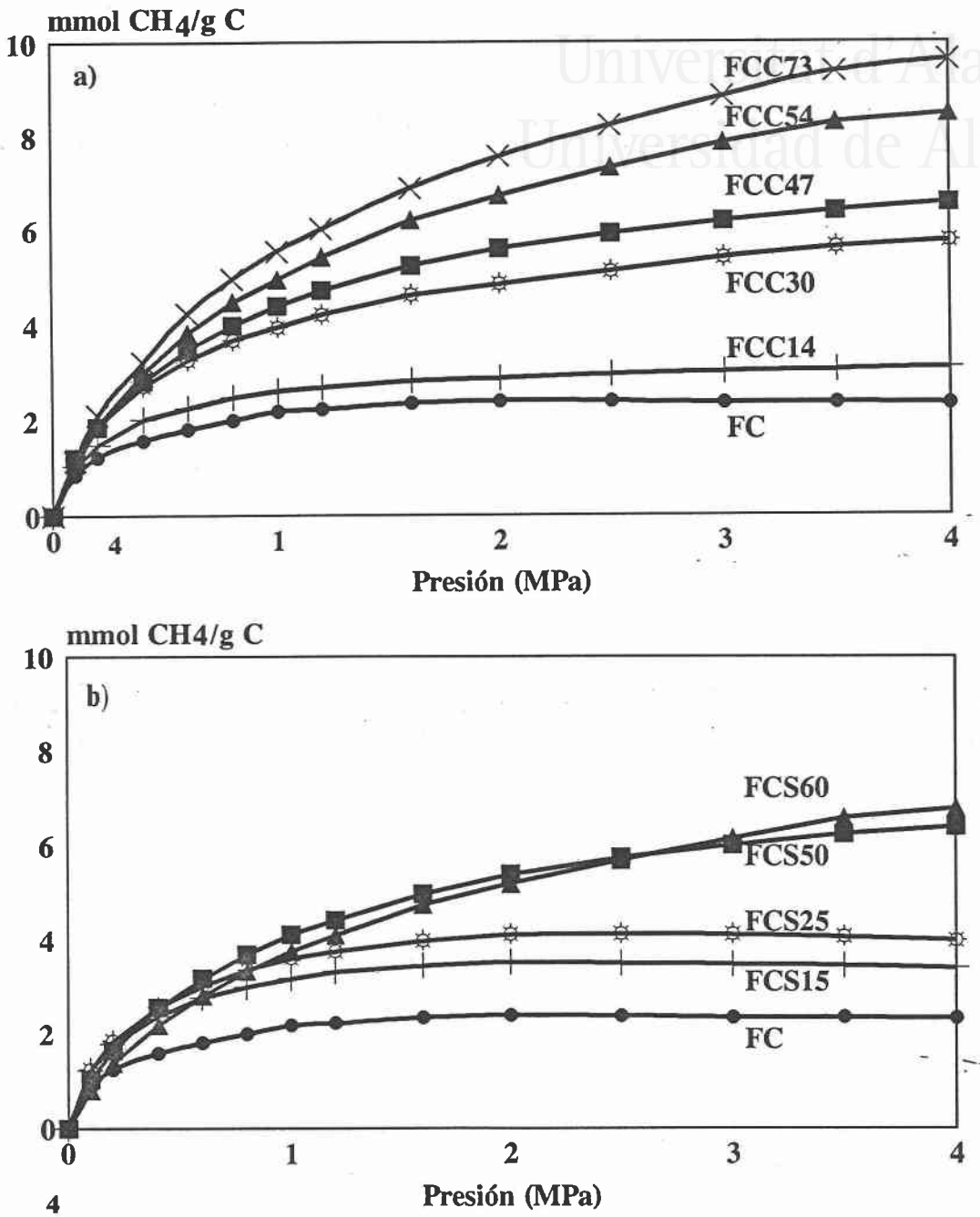


Figura 1. Isotermas de adsorción de metano a 298 K de: a) muestras FCC y b) muestras FCS.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

máxima de 0.13. Considerando las fugacidades relativas bajas que se alcanzan, es de esperar que la adsorción de metano solamente se realice en la microporosidad [1].

La existencia de una correlación fiable entre la adsorción de metano y la textura porosa de los carbones activos resulta interesante ya que permitiría determinar de una manera rápida la idoniedad de un material dado, sin la necesidad de realizar la adsorción de metano a presiones elevadas. Una revisión de la literatura existente sobre el tema muestra que se han propuesto diferentes correlaciones entre la adsorción de metano a 298 K y parámetros de porosidad obtenidos mediante adsorción de N_2 a 77 K; estas correlaciones han sido analizadas por Parkyns y Quinn [1]. Su principal conclusión es que la adsorción de metano está relacionada con el volumen de microporos y que las posibles desviaciones a este comportamiento se pueden atribuir a la presencia de una microporosidad no accesible al N_2 a 77 K, o a la existencia de supermicroporosidad donde el metano puede estar adsorbido con una densidad distinta.

Estas series de FCA, dadas sus características porosas singulares, son unos ejemplos muy apropiados para mostrar qué correlaciones entre la capacidad de adsorción de metano y la superficie BET (o el volumen de microporos) obtenidos de la adsorción de N_2 a 77 K pueden no ser apropiadas. A continuación, se aplicarán a las FCA las correlaciones propuestas en la literatura y las desviaciones se explicarán en base a la textura porosa de estos materiales.

Las Figuras 2 y 3 muestran la cantidad del metano adsorbido a 4 MPa frente a la superficie BET y al volumen de microporos obtenidos de la adsorción N_2 a 77 K, respectivamente. Las muestras con superficies BET mayores de 1000 m^2/g, o con volúmenes de microporos mayores de 0.45 cc/g, se ajustan bastante bien a una recta que pasa desde el origen. Sin embargo, las muestras con superfices BET o volúmenes de microporos menores que los valores anteriores, se desvían positivamente respecto a esta línea. Es interesante destacar que esta desviación sucede en todas las muestras cuyo

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

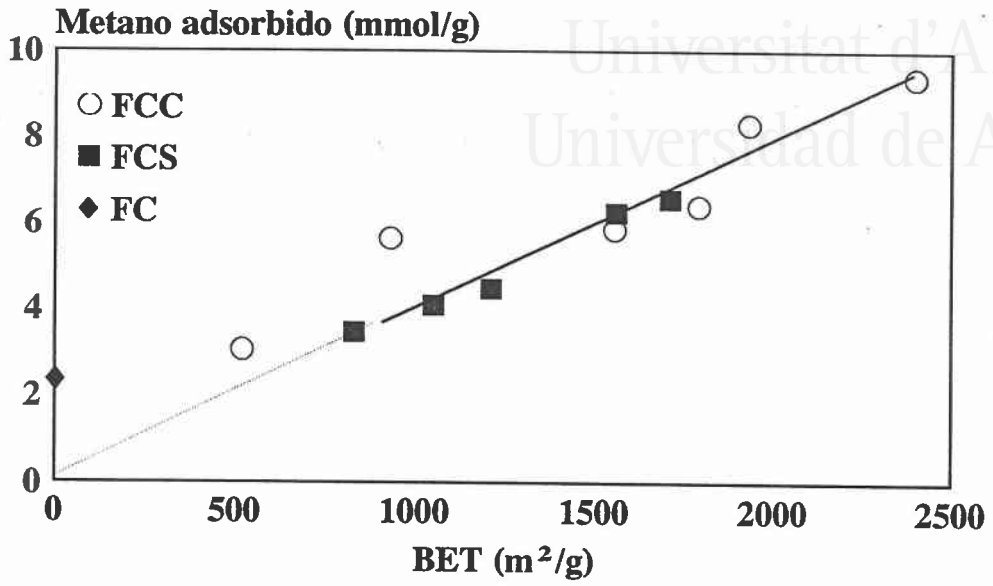


Figura 2. Adsorción de metano en las fibras de carbón original y las series FCC y FCS frente a la superficie BET.

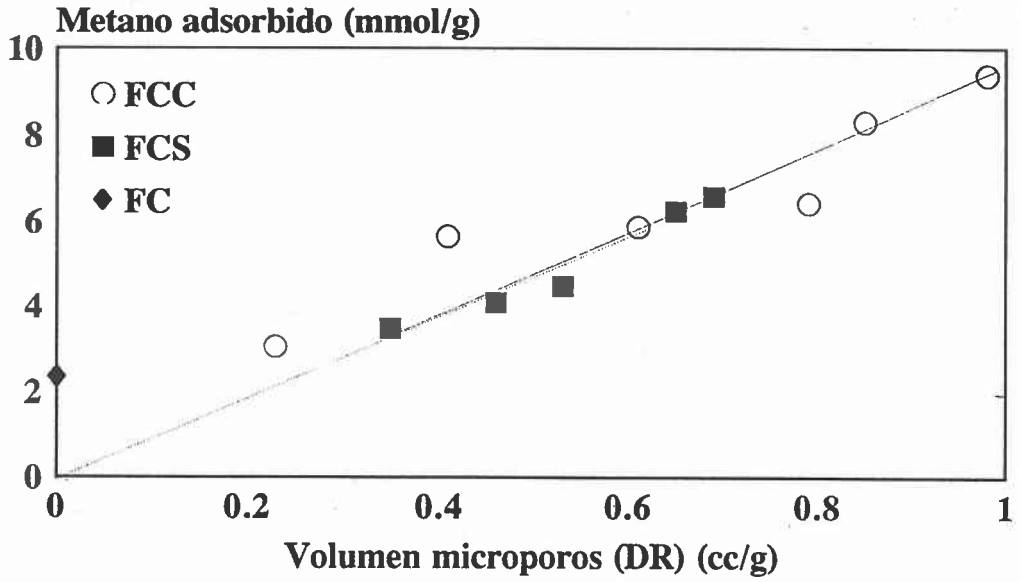


Figura 3. Adsorción de metano en las fibras de carbón original y en las series FCC y FCS frente al volumen de microporos obtenidos con la adsorción de N_2 a 77 K.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

volumen de microporos, obtenido de la adsorción de N_2 a 77 K, es menor que el de la adsorción de CO_2 a 273 K. Estas son muestras que todavía poseen una considerable contribución de microporosidad estrecha (tamaño de poros menor de 0.7 nm) la cual no es accesible al N_2 a 77 K pero sí al CH_4 a 298 K. El ejemplo más claro nos lo da la fibra de carbón sin activar la cual tiene una porosidad no accesible al N_2 y una microporosidad estrecha accesible al CO_2 a 273 K (ver Tabla I). Para este material, la superfice BET y el volumen de microporos obtenido de la adsorción de N_2 son cero, mientras que sí se observa adsorción de metano. Todo esto muestra que la representación entre la capacidad de adsorción de metano y los distintos parámetros obtenidos de la adsorción con N_2 a 77 K, como la superficie BET o el volumen de microporos, no proporciona una correlación correcta para estos carbones activos que poseen una importante contribución de microporosidad estrecha.

Una tercera posibilidad, no utilizada hasta el momento en la bibliografía y que se va a discutir a continuación, consiste en la representación de la capacidad de adsorción de metano frente al volumen de microporos obtenidos de la adsorción de CO_2 a 273 K, ya que con este adsortivo no existen limitaciones difusionales en la microporosidad estrecha [12,13]. La Figura 4 muestra esta representación, donde puede observarse que la mayoría de los puntos se ajustan en una recta que pasa por el origen. Si se tiene en cuenta que la adsorción de CO_2 a 273 K a presiones subatmosféricas no es sensible a la supermicroporosidad, es decir no llena este tipo de poros [9,12,13], se entenderá que cuatro muestras, precisamente las que poseen cierta supermicroporosidad, presenten adsorciones de metano mayores que la predicha por esta correlación. Estos resultados confirman que el metano también se adsorbe en este rango de porosidad y, por tanto, pone de relieve que la supermicroporosidad debe ser tenida en cuenta para analizar la adsorción de metano.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

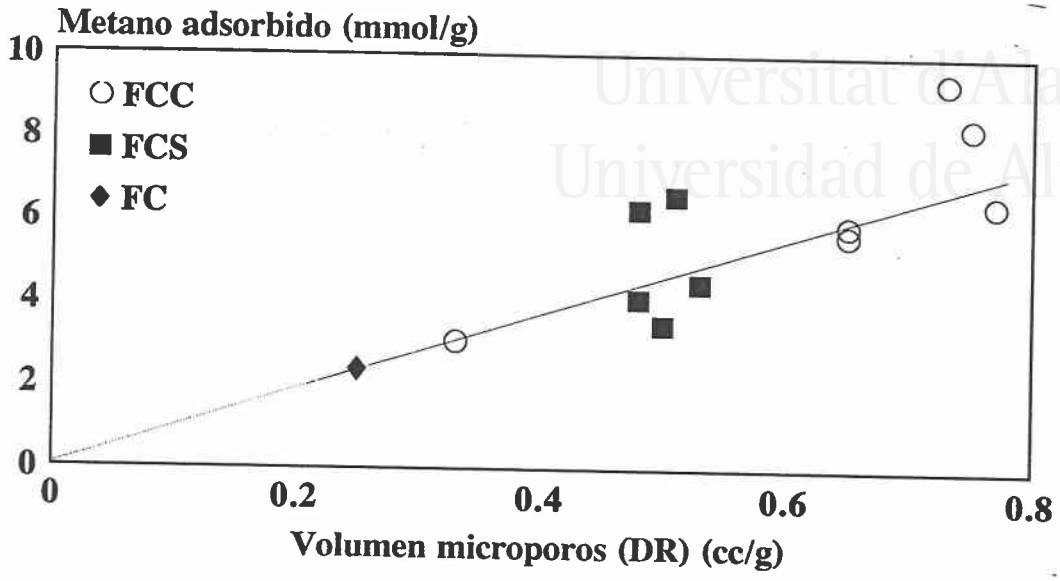


Figura 4. Adsorción de metano en la fibra de carbón original y en las series FCC y FCS frente al volumen de microporos obtenidos con la adsorción de CO_2 a 273 K.

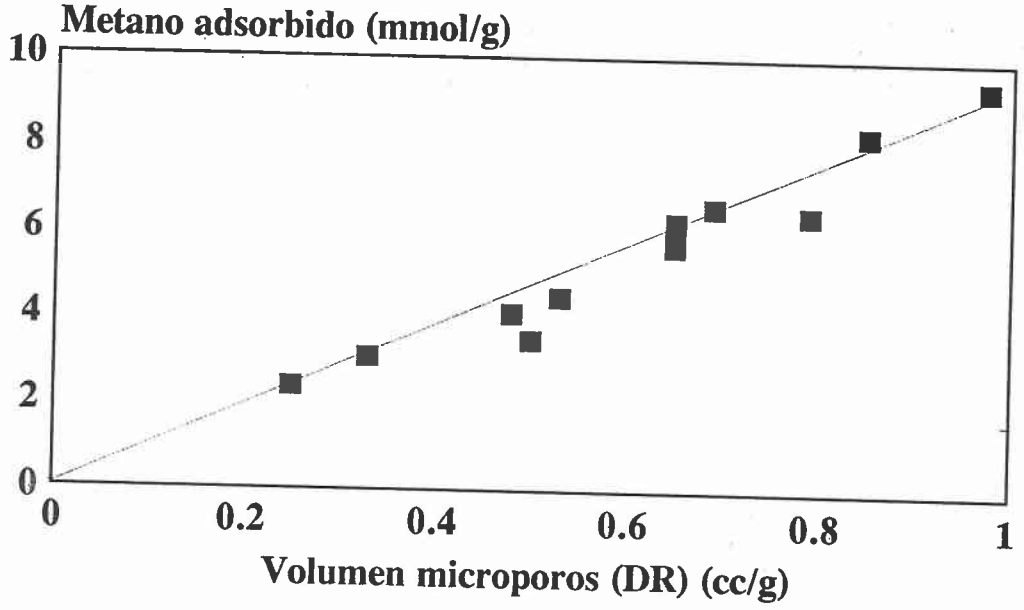


Figura 5. Adsorción de metano en la fibra de carbón original y en las series FCC y FCS frente al volumen de microporos totales determinado como se explica en el texto.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

La Figura 5 muestra una manera nueva de correlacionar la adsorción de metano con la porosidad de las muestras. En esta figura, la adsorción de metano se representa frente al volumen de microporosidad total calculado de la siguiente forma. Si el volumen de microporos obtenido de la adsorción de N_2 a 77 K es menor que el de CO_2 a 273 K, entonces se utiliza este segundo volumen como volumen de microporos. En el caso opuesto, es decir, si el volumen obtenido mediante adsorción de N_2 es mayor que el de CO_2, entonces se utiliza el volumen de N_2 para la representación. Esto significa que estamos considerando que en la adsorción de metano participa todo el rango de microporosidad, tanto la porosidad estrecha no accesible al N_2 a 77 K como la supermicroporosidad. La figura muestra que todas los puntos se ajustan a una línea recta cuya intersección con el origen es muy próxima a cero. Esta correlación, la mejor que puede ser obtenida, nos permite explicar las desviaciones encontradas entre la adsorción de metano y el volumen de microporos calculados a partir de adsorción de N_2 a 77 K [1]. Por otra parte, los resultados presentados en la Figura 5 confirman que las desviaciones encontradas en las Figuras 2, 3 y 4 están relacionadas con el procedimiento utilizado para el cálculo del volumen de microporos. Además, esta figura confirma dos hechos importantes: a) el metano, en la zona de presiones estudiadas, se adsorbe en toda la microporosidad (0.7-2 nm) y b) el hecho de que todas las muestras se ajusten a una recta para todo rango de quemado, indica que la densidad del metano adsorbido es similar en todo el rango de la microporosidad.

3.3. Almacenamiento de metano en fibras de carbón activas.

Las propiedades de un carbón activo adecuado para el almacenamiento de metano pueden resumirse en los siguientes cuatro puntos. Los materiales deben tener [1,14]: i) una elevada capacidad de adsorción, ii) una elevada densidad de empaquetamiento, iii) unas elevadas velocidades de adsorción/desorción y iv) la relación entre la cantidad desorbida a 0.1 MPa y la cantidad adsorbida a 4 MPa, debe ser lo más próxima posible a la unidad. Las FCA estudiadas en este trabajo, poseen una capacidad

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

de adsorción y unas velocidades de adsorción/desorción elevadas (el tiempo de equilibrio es menor de 30 segundos). En la discusión que se presenta a continuación se analizará la capacidad de almacenamiento de metano teniendo en cuenta la densidad de empaquetamiento de estos materiales y la cantidad de metano liberado (esto es, la diferencia entre la cantidad adsorbida a 4 MPa y la cantidad que permanece adsorbida a 0.1 MPa), por su interés desde un punto de vista práctico.

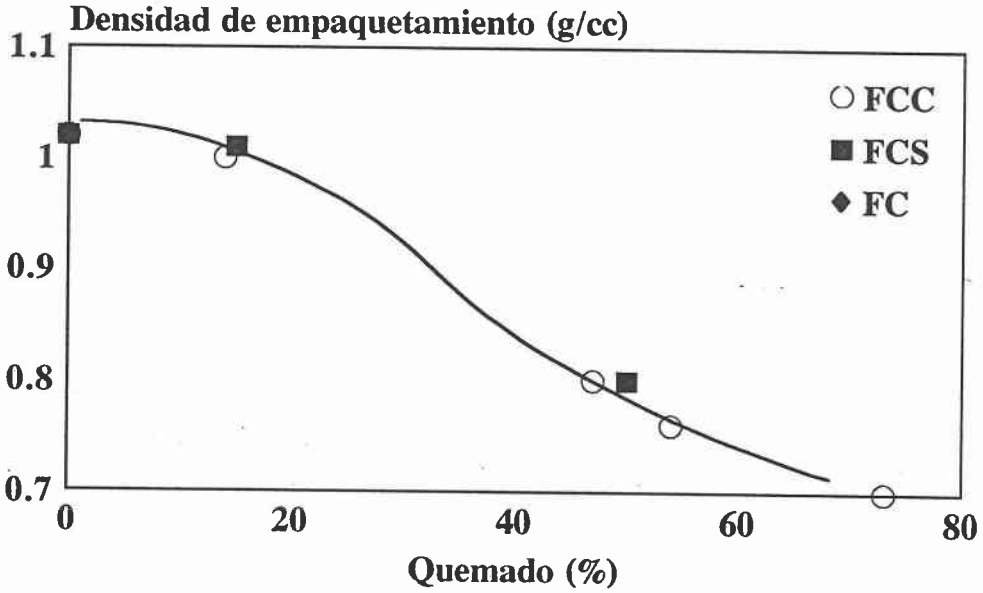


Figura 6. Evolución de la densidad de empaquetamiento en algunas muestras de las series FCC y FCS con el quemado.

La densidad de empaquetamiento de las FCA preparadas se ha determinado presionando manualmente una cantidad de muestra determinada en un volumen dado. Los recipientes utilizados para la determinación de la adsorción de metano en FCA empaquetadas, son cubiletes de aluminio del tipo de los utilizados en equipos de DSC con un orificio en la tapa superior. En la Figura 6 se muestra la evolución de la densidad de empaquetamiento con el quemado. La densidad de la fibra de carbón original es aproximadamente 1 g/cc y este valor decrece con el quemado debido a la

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

generación de microporosidad. Debe resaltarse que la densidad de la muestra activada con CO_2 hasta un 73% sigue siendo todavía elevada (próxima a 0.7 g/cc). Este valor es mucho mayor que los encontrados en la bibliografía para carbones activos granulares con volúmenes de microporos similares (densidad de empaquetamiento entre 0.3-0.5 g/cc) [1]. La razón de la elevada densidad de empaquetamiento de estas FCA reside en su textura porosa. Como se ha comentado en la sección 3.1, estos materiales son esencialmente microporosos, no contienen macroporosidad y su volumen de mesoporos es pequeño, siendo sólo significativo para quemados elevados (ver Tabla I).

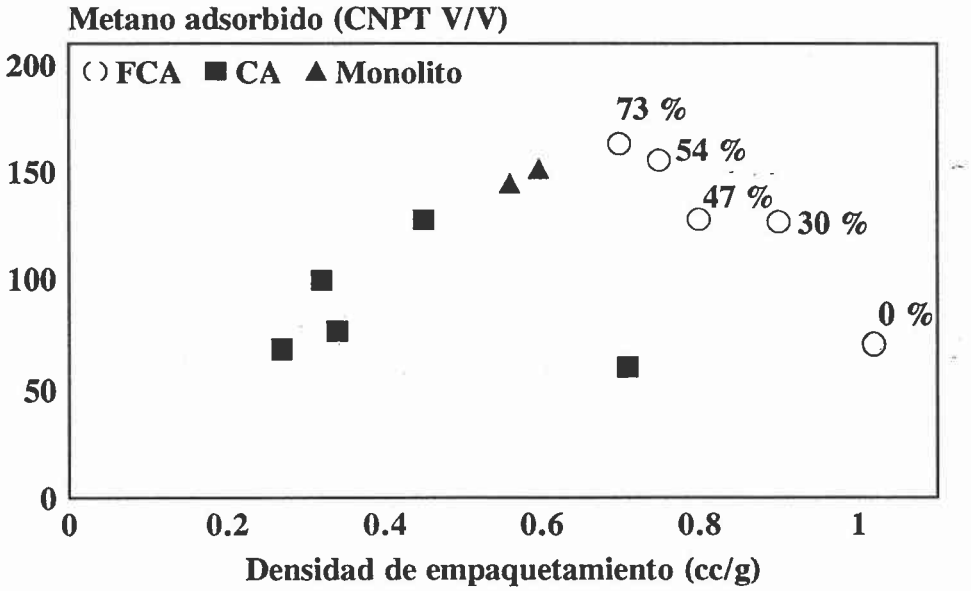


Figura 7. Adsorción de metano, expresado como volumen de metano por volumen de adsorbente, para carbones activos seleccionados de la literatura y para fibras de carbón activas de este estudio.

Usando las medidas de densidad de empaquetamiento se ha calculado la capacidad de adsorción de metano en las FCA, la cual podrá ser comparada con otros materiales encontrados en la literatura. La Figura 7 recoge la capacidad volumétrica total

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

de metano, expresada como volumen de metano en condiciones normales de presión y temperatura por volumen de adsorbente, para distintos carbones activos [1], carbones activos monolíticos [8] y algunas FCA de este trabajo. La capacidad volumétrica considera tanto al metano adsorbido en los microporos como el presente en los huecos no microporosos (el metano adsorbido en los huecos no microporosos viene dado en unidades V/V por la ecuación [1]: $36(1-V_{micro}\rho-0.45\rho)$, siendo ρ la densidad de empaquetamiento y V_{micro} el volumen de microporos). La figura claramente muestra que las fibras de carbon activas con quemados próximos a un 54 % y un 73 %, poseen las capacidades de adsorción de metano mayores (163 V/V en el mejor de los casos). La capacidad de almacenamiento obtenida es superior a la calculada teóricamente por Matranga y col. [15] para carbones activos peletizados de características optimizadas (146 V/V) e inferior que la capacidad calculada para un monolito (209 V/V), asumiendo también que éstos poseen el tamaño de poros óptimo para la adsorción de metano (11.4 Å).

Se han realizado medidas adicionales de adsorción de metano en muestras empaquetadas para estudiar el efecto que tiene la elevada densidad de empaquetamiento de estos materiales en la cinética y en la cantidad de gas adsorbido. Los resultados obtenidos muestran que no existen diferencias entre las medidas realizadas con las muestras sin empaquetar y empaquetadas, ni en la cantidad adsorbida ni en la cinética de la adsorción. Esto significa que, a pesar de la elevada densidad de empaquetamiento de estos materiales, la accesibilidad del metano no está afectada. Como indican Parkyns y Quinn [1], la densidad de empaquetamiento es un parámetro muy importante para alcanzar una elevada capacidad de metano. Se puede decir que este parámetro tiene casi la misma importancia que el volumen de microporos para determinar la capacidad de almacenamiento de metano.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

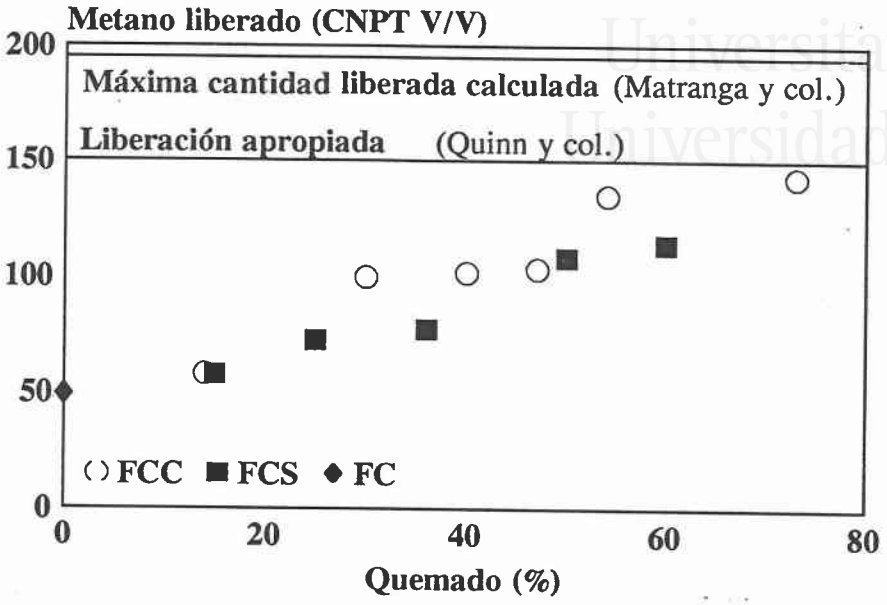


Figura 8. Metano liberado en las muestras FCC y FCS frente al quemado.

Desde un punto de vista práctico, es más importante la cantidad de metano que puede liberarse del carbón activo que la capacidad de almacenamiento total. En este sentido, cabe mencionar que si bien otros autores han conseguido preparar adsorbentes con capacidades de almacenamiento próximas a 170 V/V, la liberación de metano que se consigue es alrededor de la mitad de la capacidad total [1]. La Figura 8 muestra la cantidad de metano liberado tras adsorción hasta 4MPa en las muestras FCC y FCS. Como puede observarse la cantidad de metano liberadas de las FCA aumenta conforme crece el grado de quemado. Además, la cantidad liberada es mayor para las muestras activadas con CO_2, en concordancia con el mayor desarrollo de la microporosidad que se consigue con este agente activante. Es importante destacar que en dos muestras (FCC54 y FCC73) se consigue liberar cantidades de metano próximas a 150 V/V (135 y 143 V/V, respectivamente). Este valor se considera como el adecuado que debe tener un carbón activo para su aplicación comercial [1]. Por tanto, los resultados obtenidos

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

con estas dos muestras son muy prometedores para su uso potencial en el almacenamiento de metano.

Una cuestión importante, relacionada con este estudio, es la posibilidad de conseguir mejores resultados y cómo lograrlo. Las FCA son materiales esencialmente microporosos con elevadas densidades de empaquetamiento, lo que hace que probablemente sea bastante difícil mejorar su textura porosa y densidad de empaquetamiento. No obstante, existe un parámetro adicional de considerable importancia para conseguir un aumento adicional en la capacidad de adsorción de metano, como es la densidad del metano adsorbido. La densidad media del metano adsorbido es alrededor de 0.15 g/cc (calculada de la relación entre la cantidad metano adsorbido y el volumen total de microporos). Este valor es similar al obtenido por Parkyns y col.[1] mediante relaciones empíricas entre el volumen de microporos y capacidad de metano (densidad = 0.155 g/cc). La densidad calculada es próxima a la del metano a su temperatura crítica (0.16 g/cc) pero significantemente menor que la del metano líquido (0.42 g/cc). A partir de las isotermas de adsorción de metano se han calculado [16], y también se han predicho [1], elevadas densidades para el metano adsorbido en los microporos, próximas a 0.27 g/cc. De esta forma, para incrementar la capacidad de almacenamiento de metano sería necesario modificar ligeramente la distribución de tamaños de porosidad de las FCA para conseguir una densidad de metano mayor. Esta posibilidad merece ser investigada por lo que ya se han iniciado estudios que se centran en la modificación de la porosidad de estos materiales mediante procedimientos de activación selectiva a fin de incrementar la densidad del metano adsorbido.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

4. CONCLUSIONES.

Los resultados de este estudio muestran que la mejor correlación entre la capacidad de almacenamiento de metano en un carbón activo y su porosidad se encuentra con el volumen de microporos totales (incluyendo la microporosidad estrecha y la supermicroporosidad obtenidas mediante adsorción de CO_2 a 273 K y N_2 a 77 K). Esto confirma que la adsorción de N_2 a 77 K no es adecuada para describir la capacidad de adsorción de metano en sólidos que contengan microporosidad estrecha, ya que su accesibilidad está cinéticamente restringida a 77 K, mientras que el metano sí se adsorbe en el rango completo de la microporosidad.

Debido al caracter esencialmente microporoso de las fibras de carbón activas, estos materiales son más apropiados para el almacenamiento de metano, que los carbones granulares (CA) superactivados por dos razones; 1) las FCA contienen principalmente microporosidad, que es el rango de porosidad útil para el almacenamiento de metano, y 2) las FCA presentan mayores densidades de empaquetamiento (alrededor de 0.7 g/cc para una muestra activada hasta un 73 % de quemado) que los CA granulares (0.3-0.5 g/cc). Estas ventajas permiten que las FCA alcancen capacidades de almacenamiento próximas a 163 V/V y de liberación gas de unos 143 V/V. Está cantidad liberada corresponde a una densidad de energía de 0.18 comparada con gasolina [15]. La cantidad liberada de 143 V/V es próxima al valor de 150 V/V que es el considerado como aceptable para una aplicación comercial de los carbones activos.

5. REFERENCIAS.

1. N. D. Parkyns y D. F. Quinn; en "Porosity in Carbons", (Ed. J. W. Patrick), E. Arnold, London, 302 (1995).
2. R. F. Cracknell, P. Gordon y K. E. Gubbins; *J. Phys. Chem.*, 97, 494 (1993).

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Volver al índice/Tornar a l'índex

3. J. T. Mullhaupt, W. E. Bevier, K. C. McMahon, R. A. Van Slooten, I. C. Lewis, R. A. Greinke, S. L. Strong, D. R. Ball y W. E. Steele; *Carbon'92*, Essen (Alemania), 367 (1992).
4. D. F. Quinn y J. A. MacDonald; *Carbon* **30**, 1097 (1992).
5. I. C. Lewis, R. A. Greinke y S. L. Strong; *Carbon'93*, Buffalo (USA), 490 (1993).
6. S. Jiang, J. A. Zollweg y K. E. Gubbins; *J. Phys. Chem.* **98**, 5709 (1994).
7. K. Murata y K. Kaneko; *Carbon'95*, San Diego (USA), 480 (1995).
8. X. Chen y B. McEnaney, *Carbon'95*, San Diego (USA), 504 (1995).
9. Capítulo VI de esta Tesis.
10. R. K. Agarwal y J. A. Schwarz; *Carbon* **26**, 873 (1988).
11. A. E. DeGance; *Fluid Phase Equilibria* **78**, 99 (1992).
12. F. Rodríguez Reinoso y A. Linares Solano; en *Chemistry and Physics of Carbon*, (Editado por P. A. Thrower), Vol. 21, 1. Marcel Dekker, New York (1988).
13. Capítulo VIII de esta Tesis.
14. S. Sircar, T. C. Golden y M. B. Rao; *Carbon* **34**, 1 (1996).
15. K. R. Matranga, A. L. Myers y E. D. Glandt; *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 1569 (1992).
16. S. S. Barton, J. A. Holland y D. F. Quinn; en *Fundamentals of Adsorption, 2nd Engineering Foundations Conference*, (Editado por A. I. Liapis), p. 99, New York (1986).

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

APENDICE: GENERALIDADES DE LAS FIBRAS DE CARBON

1. EVOLUCION Y DESARROLLO HISTORICO DE LAS FIBRAS DE CARBON [1].

Las primeras fibras de carbón conocidas fueron las obtenidas a finales del siglo pasado (1880) por Thomas Edison para su utilización en filamentos de lámparas incandescentes. Estas se prepararon por carbonización de fibras naturales de celulosa (obtenidas de bambú) o de fibras de rayón. Con el desarrollo de los filamentos de wolframio, el uso de las fibras de carbón como filamentos fue abandonado. Años más tarde, se prepararon fibras de carbón a partir de rayón, las cuales se utilizaron como aislantes térmicos, pero que no podían competir en propiedades mecánicas con las fibras de vidrio que se fabricaban por entonces.

No fue hasta finales de la década de los años 50 cuando Barnebey Chaney Company, junto con la National Carbon Company, reanudaron en los Estados Unidos el uso de las fibras de carbón basadas en rayón. Estas fibras se aplicaron en el campo de la aeronáutica debido a su baja densidad y su elevada estabilidad térmica, si bien las propiedades mecánicas aún seguían siendo bajas. Así dichas fibras, entre otras, se emplearon como reforzadores de moldes de resina que se utilizaban en la fabricación de las cabezas de los misiles y turbinas de los reactores. El gran desarrollo del uso de las fibras de carbón comenzó cuando se consiguió un notable incremento en las propiedades mecánicas de las mismas. Esto fue posible pocos años más tarde, cuando Bacon y colaboradores y la Unión Carbide desarrollaron un proceso que permitía obtener fibras de carbón, basadas en rayón, de alto módulo de Young(1) y alta tensión de ruptura(2). El incoveniente de dichas fibras era que resultaban costosas y los

(1) Módulo de Young es la relación entre la fuerza de estiramiento que se le aplica a un cuerpo y la elongación producida.
(2) La tensión de ruptura establece la máxima carga mecánica en forma de estiramiento que puede soportar un cuerpo.

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

rendimientos eran bajos (20 %). Aún así, en 1964 se inició la comercialización a gran escala de las fibras de carbón Thornel 25, cuya producción se incrementó año tras año hasta 1974, cuando irrumpieron un nuevo tipo de fibras de carbón con mejores prestaciones.

En la decada de 1960 comienza una nueva era en el campo de las fibras de carbón, la era de las "fibras de carbón de altas prestaciones" (FCAP). Al inicio de la decada, Bacon descubre la formación de filamentos de grafito en los arcos eléctricos por descomposición de vapores orgánicos. Para sorpresa de sus descubridores, estos filamentos (*whiskers*) exhibían una elevada tensión de ruptura (E=20 GPa) y módulo de Young (σ=700 Gpa), muy superiores a los valores de las FC que se preparaban por entonces. Años atras, 1950, Houtz observó que las fibras de poliacrilonitrilo (PAN) cuando eran oxidadas en aire a 573 K adquirían una notable rigidez. En 1960 Dupont comercializó este tipo de fibras (Black Orlon). Sin embargo, este tratamiento oxidativo de las fibras de PAN no se había completado con la carbonización de las mismas. Shido, y al poco tiempo Watt, realizaron tal etapa de carbonización consiguiendo preparar fibras de carbón. Estas poseían unas prestaciones superiores a las FC basadas en rayón existentes en esa época (E=1.5 GPa, σ=150 GPa). Además de no entrañar las dificultades y los altos costos de las preparadas a partir de rayón, sus rendimientos de pirólisis eran el doble que el de sus predecesoras (50 %). En 1965, Johnson, Philip y Watts, desarrollaron el proceso de preparación de las FC realizando la etapa de estabilización con las fibras PAN tensionadas. En 1970 las fibras de carbón basadas en PAN se produjeron a gran escala.

La busqueda de materiales que abaratasen el costo de las fibras, condujo a la obtención de fibras de carbón a partir de breas. La primeras FC basadas en brea se prepararon en 1963 por Otani a partir de lignina. La fabricación de estas FC era mucho más barata (la lignina es la segunda materia orgánica más abundante después de la celulosa) que las basadas en rayón o PAN, a la vez que los rendimientos eran más

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

elevados (80 %). Sin embargo, poseen unas propiedades mecánicas inferiores, motivo por el cual la Nippon Kayaku Co. dejó de fabricarlas en 1973. Alentado por el descubrimiento, Otani estudió otro tipo de breas basadas en PVC las cuales eran fáciles de hilar. Sin embargo, al igual que sucedía con la lignina, las propiedades mecánicas eran inferiores, aunque si se aplicaba tensión a las fibras durante su carbonización las propiedades mecánicas mejoraban; de todos modos, al igual que sucedia con el rayón, resultan materiales excesivamente costosos. Durante los años siguientes, distintos tipos de breas se emplearon para la fabricación de FC, siendo las breas procedentes de petróleo y de alquitrán de carbón especialmente significativas. También cabe mencionar las breas obtenidas a partir de resinas fenólicas, las cuales están siendo comercializadas con éxito por Gun-ei Chemical Industry Co. desde 1986 en la fabricación de FC (Novoloid fiber).

Las FC obtenidas a partir de la breas de alquitrán de carbón o de petróleo poseían unas elevadas propiedades mecánicas, aunque inferiores a las FC basadas en PAN. Sin embargo, dado el bajo precio de estas FC Kureha Chemical In. Co. las comercializó en Japón en 1970, bajo la denominación de "Fibras de carbón de uso general" (FCUG). El uso de éstas, como su nombre indica, es más amplio y no está restringido al campo de la areonáutica o material deportivo como ocurre con las FCAP. Al poco tiempo, Amoco y Dupont las comercializaron en USA. Por otra parte, se conocía desde 1965 la preparación de un nuevo tipo de brea, distinta a las mencionadas hasta ahora. Se trata de las breas mesofasicas[3], que empleara Singer en 1974 para preparar FCAP, que se comercializaron con el nombre de Thornel P. En años posteriores, 1975-1980, se realizaron numerosas investigaciones encaminadas al desarrollo de nuevos procesos para la preparación de breas mesofásicas aptas para su aplicación en la preparación de FC. Sin embargo, en el caso de las FC basadas en breas mesofásicas de alquitrán de carbón, no fue hasta 1987 cuando la Mitsubishi Kasei Co.

(3) Breas que presentan una mesofase carbonosa, la cual consiste en un estado líquido cristalino de la brea que muestra birefringencia óptica.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

comercializó este tipo de fibras (Dialead K321).

Otro tipo de FC es la obtenida por la descomposición pirolítica de vapores orgánicos y deposición química en fase vapor (CVD). La formación de tales filamentos ya había sido descrita por Hughes y Chamberson en 1889. En la decada de los 60 se redescubrió la formación de estas FC, las cuales poseen unas elevadas propiedades mecánicas. Sin embargo, se realizó una escasa investigación sobre este tema. A finales de la decada de los 70 Endo y Koyoma reanudaron la investigación y a finales de los años 80 fue Tibers, en colaboracion con la General Motors, quien ha continuado con la preparación de FC a partir de metano. La comercialización de dichas fibras aún no se ha realizado, pero se prevée que se iniciará pronto dado su bajo precio y por la ventaja que supone el producirse en forma de fibras cortas. De este modo, éstas pueden ser utilizadas directamente como reforzadores de matrices poliméricas sin la necesidad, como ocurre con las FC basadas en breas o PAN, de tener que trocearlas, lo cual constituye un costo adicional.

En la actualidad, el uso de las FC basadas en PAN y en breas es complementario. A causa de su tensión de ruptura superior, el uso de las FC basadas en PAN predomina en el campo de la areonáutica; por contra, el menor costo de las FC basadas en breas hace que su uso como material estructural predomine en la industria y en los automóviles. Las nuevas tecnologías van encaminadas a reducir los altos costos de las FC, intentando para ello reducir el proceso lento de la etapa de estabilización de las FC basadas en PAN, mientras que en el caso FC basadas en breas, se están realizando intensos esfuerzos para elevar la tensión de ruptura de las mismas.

Como se ha visto en la cronología de la aparición de las FC, inicialmente las fibras fueron investigadas por sus excelentes propiedades mecánicas, fundamentalmente en Estados Unidos, donde existe una industria aeronáutica, aeroespacial y militar importante. Sin embargo, en Japon, dadas las restricciones impuestas por la comunidad

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

internacional, las industrias aeroespacial y militar, especialmente esta última, son mucho menos importantes que en el caso de Estados Unidos. Por ello, Japón ha realizado esfuerzos considerables desarrollando la busqueda de nuevos campos de aplicación. Precisamente, en estos nuevos campos no es tan importante que las FC posean elevadas propiedades mecánicas, como es el caso de las fibras de carbón de uso general (FCUG). Con esta nueva perspectiva, se descubrieron otras propiedades de las FC no menos importantes: el bajo coeficiente de dilatación térmico, la gran resistencia a la fatiga, la buena resistencia a la corrosión, las elevadas conductividades eléctrica y térmica, la excelente amortiguación acústica,... Junto a estas propiedades, hay que destacar su biocompatibilidad lo que les hizo introducirse en el campo de la medicina. Todas estas propiedades han originado que el campo de aplicación de las fibras de carbón se haya ampliado en muchas áreas industriales. De este modo, se han desarrollado otras aplicaciones como aislantes térmicos (sustituyendo al asbesto que es cancerígeno), como reforzadores del hormigón, como fibras de carbón activas, que poseen una elevada capacidad de adsorción y una microporosidad muy considerable.

Las fibras de carbón activas (FCA) han mostrado un creciente interés, ya que poseen ciertas ventajas respecto a los carbones activos convencionales. Estas pueden ser convertidas en una amplia gama de formas textiles con una resistencia hidrodinámica baja. Con su uso se eliminan los problemas causados por el canaleo y el asentamiento de los carbones activos granulares. Además, las FCA poseen un contenido en metales, oxígeno y otras impurezas pequeño. Si a todo esto se unen sus altas velocidades de adsorción y su posible función como tamiz molecular, las FCA se convierten en materiales muy interesante para el tratamiento de gases y la descontaminación de aguas y gases. Además, las FCA por su naturaleza principalmente carbonosa también pueden ser utilizadas como soportes de catalizadores.

Es quizás en el control de la polución atmosférica, donde con mayor fuerza están entrando las FCA, debido a su gran eficacia en la selección de la especie a

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

adsorber. Su mayor inconveniente es que resultan caras. Se prevée que su aplicación se amplíe con el abaratamiento de las fibras de carbón empleadas en la elaboración de las FCA.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2. FIBRAS DE CARBON

2.1 Definición

El término "fibra" se aplica a un material sólido con una relación longitud/diámetro de 10:1, de una sección transversal inferior a 0.05 mm^2 y un diámetro menor de 0.25 mm.

> De acuerdo con la IUPAC las fibras de carbón (FC) se definen como [2]: "Fibras (filamentos, hilos, bobinas, madejas) conteniendo al menos un 92 % en masa de carbono, usualmente en estado no grafitico."

El termino carbono sólo debe utilizarse para referirse al elemento carbono, mientras que cuando se quiera referir a un material que contiene a este elemento, se debe emplear el termino carbón, refiriéndonos con ello a un material compuesto mayoritariamente por el elemento carbono en disposición no grafítica [2].

2.2 Clasificación.

En un principio las fibras de carbón se pueden clasificar de tres modos diferentes [3]:

a) En base a la temperatura final del tratamiento térmico: Fibras de carbón con temperatura de tratamiento alta (**TTA-** > 2273 K), con temperatura de

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

tratamiento intermedia (**TTI**- 1500< T <2273 K) y con temperatura de tratamiento baja (**TTB**- <1500 K).

b) En base al material de partida: Fibras de carbón basadas en PAN, FC basadas en breas, FC basadas en breas mesofásicas, FC basadas en breas isotrópicas, FC basadas en rayón, FC basadas en el craqueo de hidrocarburos en presencia de hidrógeno.

c) En base a sus propiedades mecánicas. Atendiendo a estas propiedades, el comité internacional de la IUPAC ha formulado una clasificación de las fibras de carbón en cinco grupos [3]:

Tipo ultra-alto módulo (UAM): Fibras de carbón con módulo de Young mayor de 600 GPa, mayor del 55 % del valor del grafito.

Tipo alto módulo (AM): Fibras de carbón con módulo mayor de 300 GPa (30 % del valor del grafito) y con una relación entre la tensión de ruptura y el módulo de Young menor del 1.10^{-2}.

Tipo módulo intermedio (MI): Fibras de carbón con módulo hasta 300 GPa y con una relación tensión de ruptura y módulo de Young mayor del 1.10^{-2}.

Tipo bajo módulo (BM): Fibras de carbón con módulo de Young menor de 100 GPa y con baja tensión de ruptura.

Tipo alta tensión de ruptura (ATR): Fibras de carbón con valores de tensión de ruptura mayores de 300 MPa y con una relación tensión de ruptura frente a la dureza entre 1.5 10^{-2} a 2 10^{-2}.

Los límites entre los distintos tipos de fibras son bastante arbitrarios, estando en ocasiones motivado más por cuestiones comerciales que puramente científicas.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Por último, también existe otra clasificación realizada en base a sus posibles aplicaciones: Fibras de carbón con altas prestaciones (FCAP) y fibras de carbón de uso general (FCUG) [4].

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2.3. Peculiaridades de los materiales en forma de fibra.

Cuando una sustancia se presenta en forma de fibra, sus propiedades físicas difieren notablemente de las que ésta posee en el seno del material original. Las primeras investigaciones en fibras sintéticas mostraron que estas diferencias son el resultado de la orientación creada durante el proceso de formación de la fibra. Cuando los materiales poliméricos son extrusionados y estirados en forma de fibras, las moléculas de cadena larga sufren una orientación direccional de acuerdo con el flujo y el estiramiento realizado. La tensión de ruptura y el módulo de Young de la fibra aumentan con la orientación de las moléculas [5]. Por ejemplo, la orientación molecular durante la formación de un molde de poliamida es al azar. Sin embargo, si el polímero es extrusionado para formar una fibra textil, la orientación molecular aumenta, creciendo su tensión de ruptura en un factor de cinco. Químicamente, estos dos materiales son idénticos, sólo difieren en su orientación molecular.

Cuando un material carbonoso es sometido a un proceso de pirólisis, se producen reacciones complejas como consecuencia de las cuales aumenta la concentración de carbono [6]. El material carbonizado resultante está compuesto por microcristales de grafito distribuidos al azar lo que hará de éstos unos materiales quebradizos. Ahora bien, si el material carbonoso está en forma de fibra su pirólisis dará lugar a un carbonizado con una elevada orientación de sus microcristales de grafito en la dirección del eje de la fibra. Por tanto, su tensión de ruptura aumentará considerablemente. Para una mejor comprensión de la importancia que tiene la orientación preferencial de los microcristales grafíticos se debe analizar lo que sucede cuando la temperatura de tratamiento es muy elevada. Cuando el carbonizado,

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

compuesto de microcristales de grafito, es sometido a temperaturas próximas a 1773 K, sus microcristales se asocian formando láminas distorsionadas apiladas en zig-zag en una disposición grafítica [7]. Cuanto mayor sea la temperatura, más perfectas serán las láminas, lográndose a temperaturas entorno a 3000 K una estructura prácticamente grafítica. Pero para que esto ocurra, los microcristales iniciales han de estar orientados preferentemente en una misma dirección (el eje de la fibra en el caso de las FC) [8].

De acuerdo con esto, las propiedades mecánicas del material resultante están determinadas por la extensión de esta estructura grafítica. Así, en el caso teórico de que una fibra de carbón alcanzase la estructura de grafito, sus propiedades físicas serían identicas a las del grafito. Esto no se logrará por motivos que se comentarán más adelante.

Puesto que la estructura y las propiedades de las fibras, en el caso más favorable, tenderán a alcanzar a las del grafito, se comentan brevemente las características de la red grafítica. Dentro de las láminas grafíticas existen fuertes enlaces σ, no polares, debido al solapamiento de orbitales híbridos del tipo sp^2, reforzados por enlaces de tipo π, producidos por el solapamiento de los electrones de los orbitales p_z. Estos enlaces unen los átomos de carbono formando las láminas grafíticas. Entre las láminas sólo existen interacciones del tipo van der Waals que unen las láminas de la red grafítica entre sí. Consecuentemente la estructura del grafito es anisotrópica. La anisotropía está reflejada por las grandes diferencias entre los valores de los módulos de deformación elástica en las direcciones perpendicular y paralelo a las láminas (1060 y 36.5 GPa, respectivamente).

Estos valores son los máximos teóricos alcanzables en las fibras de carbón. Sin embargo, en las fibras de carbón existen un gran número de defectos [9], que las diferencian de la estructura grafítica ideal. De este modo, se pueden encontrar: defectos dentro de una lámina, defectos de apilamiento entre láminas vecinas (lo cual causa un

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

incremento en la distancia interlaminar) y doblamientos de láminas o de varias láminas apiladas. Estos defectos estructurales pueden reducirse por tratamiento térmico; sin embargo, se requieren temperaturas muy elevadas debido a la estabilidad térmica de la red grafítica [10].

Las fibras de carbón comercialmente disponibles del tipo ATR tienen distancias interlaminares entre 3,5 y 3,6 Å, valores éstos superiores a la del grafito (3,35 Å). Incluso después de un tratamiento térmico a temperaturas superiores a 3000 K, temperaturas usadas durante la fabricación de fibras del tipo AM, la distancia media entre las láminas sigue siendo superior a 3,44 Å.

Se ha visto que para obtener fibras con una tensión de ruptura y un módulo de Young elevados, la condición indispensable es que posea un alineamiento molecular ordenado. Esto difícilmente se alcanzará en el caso de un sólido real ya que siempre van a existir una serie de defectos en el ordenamiento estructural de sus moléculas [9]. Además, han de tenerse en cuenta otro tipo de defectos, distintos a los que afectan al ordenamiento estructural de las moléculas, propios de la manipulación y fabricación de los mismos, que también disminuyen sus propiedades mecánicas. Así, se pueden encontrar: grietas, huecos, impurezas, zonas mal estabilizadas,...

Desafortunadamente, todos los esfuerzos encaminados a mejorar las propiedades mecánicas siempre van a tener limitaciones. De modo que el mayor perfeccionamiento en la estructura de la fibra en la dirección paralela al eje de la misma, con la consiguiente mejora en las propiedades mecánicas en tal dirección, va ligado a la disminución de las propiedades mecánicas en la dirección perpendicular de las fibras.

Considerando todo lo anteriormente comentado, es esperable que las propiedades mecánicas de las FC obtenidas a partir de breas isotrópicas, breas mesofásicas y de PAN sean diferentes. El hecho de que las FC basadas en breas isotrópicas posean las

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

menores propiedades mecánicas (tanto de tensión de ruptura como de módulo de Young), es consecuencia de que éstas carecen tanto de una orientación preferencial respecto al eje de la fibras como de un escaso desarrollo de las láminas grafíticas. El mejor perfeccionamiento en la estructura grafítica en la dirección paralela que poseen las FC-mesofásicas frente a las FC-PAN, hace que éstas posean un mayor módulo de Young, pero a la vez, por lo comentado anteriormente, son sensibles a los defectos en la estructura, de modo que son las FC-PAN las que poseen un valor de tensión de ruptura mayor.

2.4 Preparación.

Las fibras de carbón se preparan mediante pirólisis controlada de un precursor orgánico en forma de fibra. Los productos comerciales están basados fundamentalmente en rayón (o celulosa regenerada), brea (obtenida de petróleo o de alquitrán de carbón) y PAN [8].

Desde un punto de vista económico, la pérdida de peso durante la pirólisis es uno de los puntos cruciales de la tecnología de las fibras de carbón [11]. Con el objeto de aumentar el rendimiento de la carbonización y así reducir el costo de la fibra, se han utilizado diversos materiales potenciales precursores, entre los que destacan compuestos aromáticos no heterocíclicos (tales como fenoles y poliamidas), compuestos aromáticos heterocíclicos (como poliimidas y polibencilimidazoles) y compuestos alifáticos (como polietileno, cloruro de polivinilo y alcohol de polivinilo). Aunque con alguno de estos compuestos se ha conseguido un elevado rendimiento en las fibras resultantes y aunque estas fibras presentan propiedades mecánicas aceptables, ninguno ha resultado ser competitivo frente al PAN y la brea, ya sea por su costo elevado o por su difícil preparación.

Aunque las fibras de carbón basadas en rayón, PAN o breas difieren en sus

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

propiedades, usos, economía y procesos químicos y tecnológicos, su preparación involucra etapas comunes [8,11]:

1) *Hilado* de las fibras a partir de una disolución o fundido.

2) *Estabilización* (preoxidación o estabilización térmica) llevada a cabo a temperaturas entorno a 473-623 K, usualmente en aire; con esta etapa se impide que la fibra funda durante el posterior tratamiento de carbonización que se realiza a elevadas temperaturas.

3) *Carbonización* en una atmósfera inerte (usualmente nitrógeno) a 1273-1773 K, con un incremento en el contenido de carbono a un 85-99%.

Con estas tres etapas se obtienen FCUG. Ahora bien, si se desean obtener FCAP, FCUG conductoras o bien las FC son utilizadas como reforzadores de una matriz polimérica, entonces han de someterse a tratamientos adicionales:

a) *Grafitización* en un ambiente inerte (Ar) a temperaturas superiores a los 2773 K, con un contenido en carbono final superior al 99%, para conseguir FCAP o FCUG conductoras. Con este tratamiento se conseguirán obtener FCAP siempre y cuando el material de partida sea el adecuado.

b) *Tratamiento superficial* para mejorar la adhesión a la matriz, para su uso como reforzadores en una matriz polimérica

Como ya se ha visto, las propiedades mecánicas de las fibras de carbón están directamente relacionadas con el ordenamiento estructural de sus moléculas. Por lo tanto, en la fabricación de las fibras de carbón se ha de conseguir un ordenamiento estructural óptimo de las moléculas. Con este fin se han de tener en cuenta las siguientes consideraciones [8]:

1) Es necesario maximizar la orientación preferencial de las láminas

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

policarbonosas en la dirección del eje de la fibra a fin de conseguir la mayor dureza y, por tanto, el mayor módulo de Young.

2) Es necesario introducir o mantener la mayor cantidad de defectos posibles en la estructura de las láminas grafíticas a fin de impedir la pronta formación de estructuras cristalinas grafíticas con orden tridimensional, lo cual daría lugar a un bajo módulo de cizalladura y a una baja tensión de ruptura, debido a la escasa extensión de la estructura grafítica en el eje de la fibra.

3) Es necesario mantener la forma de fibra durante la degradación térmica, que debe realizarse para su transformación en FC.

4) Es necesario conseguir el rendimiento máximo posible en carbono.

La orientación preferencial de las capas policarbonosas en la dirección paralela al eje de la fibra es, sin duda, el requisito estructural más importante con el fin de conseguir fibras de carbón. Esta orientación preferencial se puede conseguir de tres modos diferentes [8]:

1) Por estiramiento en caliente. Este método necesita temperaturas del orden de 2773 K o superiores a causa de la elevada estabilidad térmica de la estructura grafítica. Para desarrollar fibras de carbón con elevado módulo son necesarias elongaciones efectivas del 50 al 100% durante el tratamiento de estiramiento a la temperatura de grafitización [12]. Este método, de gran dificultad de aplicación, se utilizó para la producción de fibras de carbón basadas en rayón. Con este procedimiento se consiguen rendimientos inferiores al 20% en fibras no rotas. Por este motivo, la producción de fibras de carbón basadas en rayón se abandonó tan pronto como se desarrolló el proceso más económico aplicado a las fibras PAN.

2) Por preestiramiento de la fibra precursora. Esta ruta es aplicable a fibras poliméricas que sean altamente viscosas y termoplásticas. Las cadenas poliméricas presentes en la fibra se encuentran enrolladas en sí mismas y entre sí. Con este

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

preestiramiento se consigue que se desenrollen y se alineen en dirección al eje de la fibra. Esta orientación preferencial de la cadena carbonosa es posteriormente estabilizada por enlaces entrecruzados y ciclaciones.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

3) La orientación preferencial dentro de la fibra de carbón puede conseguirse por un fenómeno de cristalización durante el hilado. Esta ruta es aplicable a fibras de breas mesofásicas. Al fundirse estas breas, sus moléculas polinucleares de anillos aromáticos condensados (PAC) se agregan en una fase líquida cristalina, de modo que las capas formadas por PAC se ordenan apilándose unas sobre otras. Así, esta serie de capas apiladas se orientan en dirección al flujo de salida de la brea durante el hilado.

A continuación se comentan más detalladamente los procesos de preparación de las fibras de carbón más conocidas: FC a partir de rayón, FC a partir de PAN, FC a partir de breas, FC a partir de resinas fenólicas y FC a partir de gases.

2.4.1 Fibras de carbón a partir de Rayón.

La celulosa es una materia prima adecuada para la producción de fibras de carbón, ya que se degrada sin fundirse [13]. Las fibras naturales de celulosa, como por ejemplo el algodón, no son útiles para la producción de fibras de carbón debido a que dan lugar a filamentos discontinuos con un grado de orientación bajo y a que, además, contienen otros materiales no deseables como la lignina. Las fibras naturales de celulosa poseen un grado de cristalinidad alto, con lo cual dan lugar a fibras de carbón con pobres propiedades mecánicas y bajos rendimientos en la producción [13]. Por todo esto, las fibras celulósicas más comúnmente empleadas para la producción de fibras de carbón son el rayón textil y la celulosa regenerada.

La obtención de fibras de carbón a partir de fibras de rayón involucra las etapas de [8]: descomposición a temperaturas relativamente bajas (<673 K), carbonización

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

(< 1773 K) y grafitización (> 2773 K)

El rendimiento de las fibras de carbón obtenidas por la descomposición de rayón mediante su pirólisis es usualmente muy bajo (entre el 10% y el 30%, dependiendo de la naturaleza de la fibra precursora, la velocidad de calentamiento y de la atmósfera en la cual se lleva a cabo la descomposición). El peso molecular del precursor celulósico también tiene un papel importante, ya que determina el número de grupos terminales disponibles para la iniciación del proceso de degradación. Aunque el proceso resulta caro, con una velocidad de calentamiento lenta se consigue un elevado rendimiento (así se evita la excesiva formación de alquitranes y la descomposición de éstos dentro de las fibras, lo que produciría fibras quebradizas y con una estructura desorganizada). Una alternativa a este proceso es realizar la descomposición en una atmósfera reactiva (tal como oxígeno, aire, cloro o vapor de cloruro de hidrógeno) la cual promueve la deshidratación de la celulosa e inhibe la formación de alquitranes [14]. Sin embargo, la eficiencia de una atmósfera reactiva para el aumento de la velocidad de proceso, está limitada por la lenta difusión de las especies reactivas gaseosas en el interior de la fibra. La velocidad de difusión se podría elevar aumentando la temperatura; sin embargo, esto conduciría a una excesiva degradación de la fibra. Por este motivo, en lugar de usar una atmósfera reactiva se utilizan sustancias que, una vez impregnadas en la fibra de rayón, elevan la velocidad de descomposición en la fibra, bien catalizando la reacción que involucra la eliminación de los grupos hidroxílicos, o bien reaccionando con los grupos hidroxílicos, facilitando de este modo la deshidratación del material celulósico a temperaturas menores y velocidades mayores [15].

La carbonización se lleva a cabo a temperaturas elevadas entre 1273-1773 K en atmósfera inerte. Ruland [16] observó que la orientación original en las FC disminuía con la carbonización, de modo que tras ésta las propiedades mecánicas resultaban bajas. Por tanto, con el fin de preservar la orientación original y así mejorar las propiedades mecánicas de las fibras, la carbonización debía hacerse aplicando tensión [10].

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Bacon y Schalaman [17], observaron que a temperaturas superiores a 2773 K las FC se hacen lo suficientemente plásticas como para permitir que puedan ser estiradas y obtener entonces FC con un elevado grado de orientación. Por tanto, la grafitización se lleva a cabo bajo estiramiento. El módulo de Young de las FC resultantes está directamente relacionado con la temperatura de grafitización y la extensión del estiramiento aplicado.

2.4.2. Preparación de fibras de carbón a partir de poliacrilonitrilo.

Las fibras de poliacrilonitrilo (PAN) son consideradas hoy en día como los precursores más importantes y prometedores para la fabricación de fibras de carbón [1]. Sus ventajas son: un grado de orientación molecular alto, un punto de fusión elevado y un rendimiento considerable en la obtención de fibras de carbón. Para obtener fibras de carbón con elevadas propiedades mecánicas tras carbonizar fibras PAN térmicamente estables, anteriormente se ha de formar en la fibra PAN una estructura molecular altamente orientada la cual no se vea afectada durante el tratamiento de carbonización.

El poliacrilonitrilo procede de la polimerización de la molécula de acrilonitrilo en presencia de radicales libres o iniciadores negativos. La molécula de acrilonitrilo posee un grupo nitrilo altamente polar que origina elevadas fuerzas dipolo-dipolo, las cuales son las responsables de que los polímeros sean sólo solubles en disolventes altamente polares y de que tengan un elevado punto de reblandecimiento. Todo esto aumenta el interés del material como precursor de fibras de carbón. Sin embargo, estas interacciones dipolo-dipolo causan un encogimiento en la fibra en la etapa de estabilización fruto de la unión y entrecruzamiento entre las cadenas lineales del polímero. Esto distorsiona la orientación de las cadenas poliméricas de la fibra, dando lugar a fibras de carbón con pobres propiedades mecánicas. Por este modo, a fin de prevenir el encogimiento, han de realizarse etapas intermedias.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Las etapas fundamentales utilizadas para la preparación de fibras de carbón a partir de fibras PAN son:

1) Tratamiento térmico de las fibras en una atmósfera oxidante a temperaturas entre 473-573 K a la vez que son sometidas a tensión, con el fin de impedir el encogimiento. Este tratamiento convierte a la fibra termoplástica PAN en un compuesto polimérico cíclico o isotáctico(4) capaz de soportar las elevadas temperaturas en la siguiente etapa de carbonización.

2) Las fibras estabilizadas son entonces carbonizadas alrededor de 1273 K sin tensión y posteriormente calentadas a temperaturas superiores a 2773 K, dependiendo del módulo de Young requerido para la fibra de carbón final.

1). *Estabilización de las fibras PAN.* En esta etapa se pretende convertir a la fibra PAN en un material que no funda en las condiciones de carbonización, para lo cual se han de generar o introducir nuevos enlaces químicos en la molécula de PAN que refuercen su estructura molecular y que eleven la temperatura de reblandecimiento. Estos nuevos enlaces provienen de reacciones de polimerización de la molécula PAN. Los grupos terminales insaturados, presentes en la molécula lineal de poliacrilonitrilo, pueden experimentar reacciones de polimerización dependiendo del estado físico del polímero, la velocidad de calentamiento, la presencia de aditivos, el tipo de grupos terminales y la presencia de grupos iónicos [18]. También influye la atmósfera en la cual la polimerización se lleva a cabo.

Las reacciones de polimerización pueden iniciarse a partir del calentamiento de la molécula PAN en una atmósfera inerte u oxidante. La principal diferencia estructural entre los dos tratamientos es que mientras el oxidante da lugar a heterociclos aromáticos

(4) Isotáctico define a cualquier cadena polimérica la cual presenta todos sus sustituyentes en la misma disposición.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

que contienen grupos hidroxilos y carbonilos, el tratamiento en una atmósfera inerte produce heterociclos hidrogenados con conjugación nitrógeno-carbono. El tratamiento oxidante origina estructuras térmicamente más estables, motivo por el cual es el más empleado. La estabilización oxidativa es una etapa de gran importancia en la fabricación de las fibras de carbón, puesto que una estabilización incompleta tiene como consecuencia la fragmentación del interior, o corazón, de la fibra durante la etapa de carbonización. El conseguir una estabilización completa requiere mucho tiempo, por lo que se han realizado numerosos estudios acerca de las características y variables de esta etapa con el fin de optimizarla. Se ha encontrado que la velocidad de estabilización aumenta con la modificación de la composición química del precursor de la fibra.

2). *Carbonización de las fibras PAN.* Teniendo estabilizada la estructura de las cadenas poliméricas, las fibras PAN son sometidas a una pirólisis en atmósfera inerte. Los heteroátomos son eliminados como volátiles, obteniéndose fibras de carbón con un rendimiento alrededor del 50% de la masa original de PAN. La velocidad de calentamiento es generalmente baja en los primeros estados del proceso de carbonización, para que así la salida de los volátiles no dañen la fibra. La mayoría de los volátiles son eliminados por debajo de 1273 K. Al final del proceso en la fibra de carbón sólo permanece el carbono y algo de nitrógeno (6-1% dependiendo de la temperatura de carbonización alcanzada).

Durante las primeras etapas de carbonización, en el rango de temperaturas de 673-773 K, los grupos hidroxílicos presentes en la fibra oxidada PAN inician reacciones de condensación, las cuales ayudan en la reorganización y unión de las secciones cíclicas (Figura 1). Este entrecruzamiento probablemente fija la estructura del polímero, mientras que los segmentos lineales que permanecen, bien se transforman en ciclos, o bien sufren escisiones de la cadena dando lugar a los productos gaseosos. Las estructuras cíclicas sufren una deshidrogenación y continúan uniéndose en la dirección lateral, produciendo una estrutura tipo grafítica. La eliminación de nitrógeno continúa sobre 973 K y alcanza

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

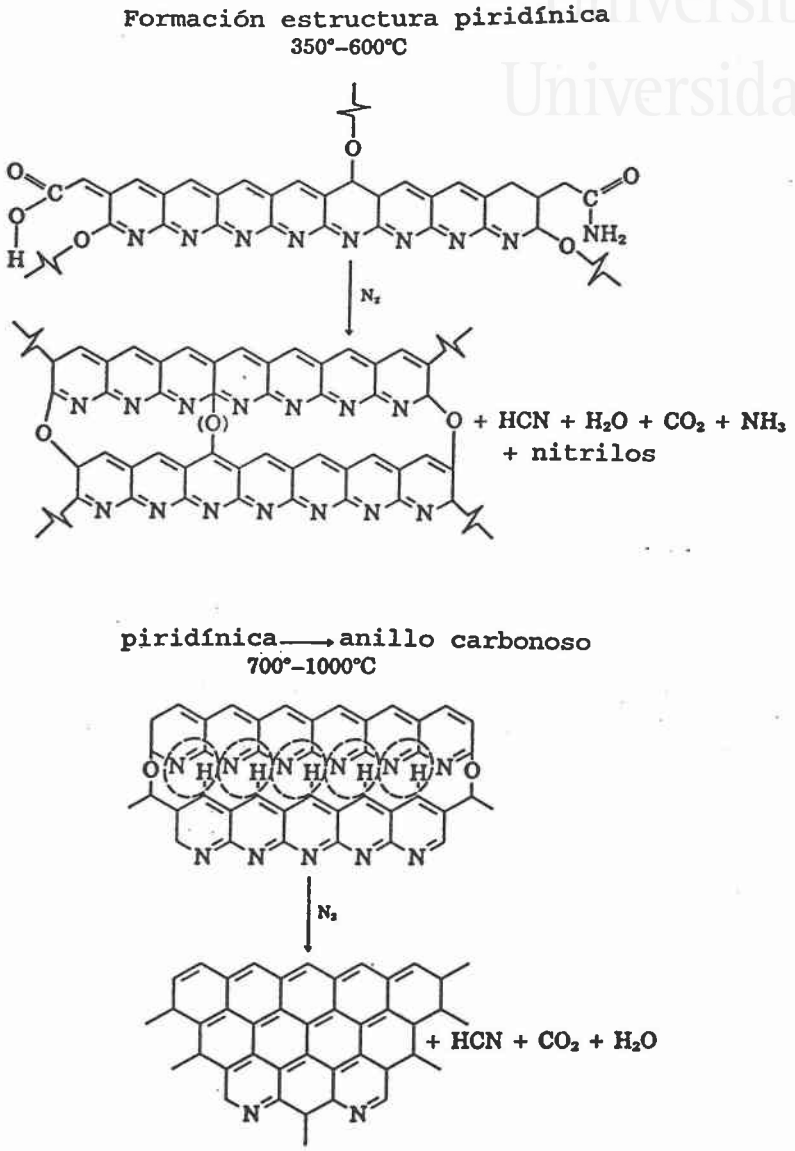


Figura 1. Preparación de FC basadas en PAN

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

un máximo a 1173 K. A 1573 K la fibra de carbón tiene un contenido en nitrógeno muy bajo. Las propiedades mecánicas de la fibra de carbón final dependen de la velocidad de calentamiento y de la temperatura final del tratamiento térmico durante la carbonización [19].

Las fibras de carbón obtenidas después del proceso de carbonización no contienen casi heteroátomos y poseen su estructura de tipo grafítica. Después de un tratamiento térmico a temperaturas incluso mayores de 2773 K no se aprecia apenas disminución en el peso de la fibra, si bien se perfecciona el ordenamiento y orientación de los cristales en la dirección del eje de la fibra.

2.4.3. Preparación de fibras de carbón a partir de breas.

La brea es un precursor atractivo para la obtención de fibras de carbón a gran escala debido a que se encuentra disponible en grandes cantidades y a su bajo costo comparado con cualquier otra materia prima precursora [4]. Consecuentemente, numerosas investigaciones se han realizado con el fin de producir fibras de carbón a partir de breas. Las breas más usadas son las obtenidas a partir de petróleo, alquitrán de carbón y PVC. A pesar del menor costo de estos materiales, los altos costos del proceso de purificación e hilado de los mismos encarecen el producto final. Un hecho interesante de la utilización de las breas para la preparación de fibras de carbón es la posibilidad de preparar FCUG o FCAP. Esto está propiciado por el hecho de que las breas son usualmente isotrópicas después de la pirólisis y esta isotropía se mantiene en las fibras de carbón, resultando por tanto FCUG. Sin embargo, si las breas son tratadas de forma adecuada, se obtienen breas mesofásicas [20], en las cuales las moléculas que la componen se presentan orientadas entre sí y esta orientación es introducida dentro de la fibra ya en la operación del hilado. Si se desean obtener FCAP estas fibras de brea mesofásica han de someterse a una etapa de grafitización.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

La fabricación de fibras de carbón a partir de breas consta de las siguientes cuatro etapas [8]: (1) preparación de la brea, (2) hilado y estiramiento, (3) estabilización, y (4) carbonización, seguida de una etapa de grafitización (tratamiento térmico a unos 2773 K) si se desea obtener FCAP (o FCUG conductoras).

La posibilidad de utilizar una brea para la producción de fibras de carbón está determinada por su facilidad de hilado y estabilización, de modo que éstas pueden ser carbonizadas sin fundirse. Estas características están muy influenciadas por la composición química y distribución de pesos moleculares de la brea. Por este motivo, generalmente las breas de petróleo y de alquitrán de carbón son previamente tratadas, siendo este tratamiento crucial para la posterior utilización de este material. La etapa de preparación de la brea involucra un ajuste del peso molecular medio de la brea y la distribución de pesos moleculares de las moléculas que la componen. El peso molecular de una brea es un factor importante, el cual determina la temperatura y la velocidad del hilado, ya que controla la viscosidad del fundido y la temperatura de fusión de la brea.

El hilado y estiramiento da lugar a la formación de filamentos o fibras de brea con un cierto grado de orientación de sus moléculas en dirección paralela al eje de la fibra. Las breas son termoplásticas en naturaleza, por lo que, es difícil carbonizarlas sin algún tipo de estabilización térmica que mantenga la forma de la fibra durante la pirólisis.

a. Composición química de las breas. Como ya hemos indicado, las breas comúnmente más empleadas son las obtenidas a partir de productos naturales como el petróleo y el alquitrán de carbón y a partir de productos sintéticos como el PVC.

En 1965 Otani [21] mostró que polímeros, tales como el cloruro de polivinilo (PVC), podían ser pirolizados para crear una brea sintética precursora de fibras de carbón. Sin embargo, sólo un 29% del polímero podía ser convertido en una brea

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

isotrópica y, además, las fibras resultantes no poseían tan buenas propiedades mecánicas como las fibras de breas de precursores de carbón y petróleo. Esta baja conversión (típica de la pirólisis de polímeros lineales) combinada con el alto costo del polímero de partida, hacen a las breas sintéticas poco atractivas para el desarrollo comercial de las fibras de brea. Las breas procedentes de PVC están compuestas por varios tipos de especies moleculares, consistentes en compuestos aromáticos polinucleares que poseen tres o cuatro anillos aromáticos por molécula. La estructura sugerida para las moléculas de brea de PVC se presenta en la Figura 2 [22].

La brea natural es un subproducto de elevado peso molecular resultante de la destilación del petróleo o del alquitrán de carbón. Las breas de petróleo y de alquitrán de carbón están constituidas por una compleja mezcla de hidrocarburos, fundamentalmente aromáticos y heterociclos [23]. La elevada aromaticidad que presentan hace que reaccionen rápidamente para formar coque [24].

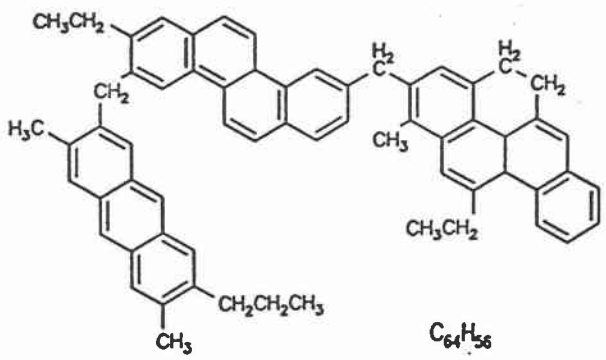


Figura 2. Estructura de una molécula de brea PVC.

Las breas naturales están compuestas por cuatro grupos de compuestos químicos: saturados, naftalenos, aromáticos polares y asfaltenos [25]. Los saturados son la fracción de la brea consistente en compuestos alifáticos de peso molecular bajo. Compuestos

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

aromáticos de peso molecular bajo y estructuras saturadas cíclicas forman la fracción naftalénica de la brea. Los compuestos aromáticos polares poseen un peso molecular elevado y tienden a ser heterocíclicos. Los asfaltenos son la fracción de mayor peso molecular de la brea y también la de mayor grado de aromaticidad. La fracción asfalténica es la porción de la brea térmicamente más estable. Las breas usadas en la producción comercial de fibras de carbón deben ser ricas en asfaltenos. A este respecto, hay que reseñar que la fracción de asfaltenos comprende un amplio rango de compuestos polinucleares de anillos aromáticos condensados (PAC), de tal forma que en esta fracción se encuentran tanto compuestos de un pequeño número de anillos aromáticos hasta compuestos PAC con un gran número de anillos, siendo estos últimos perjudiciales para la preparación de fibras de carbón [26]. Por lo tanto, se ha de tener presente esta distinción para determinar si la fracción asfaltena es apropiada o no para la preparación de fibras. La estabilidad térmica, punto de reblandecimiento y rendimiento en carbono de una brea dada dependen de las proporciones relativas de las cuatro clases de compuestos que posea la brea. En la Figura 3 se muestran las estructuras sugeridas para las moléculas de brea solubles en benceno procedentes de petróleo y de alquitrán de carbón [27].

Figura 3. Estructura de moléculas de brea de alquitrán de carbón y de petróleo, sugeridas por S.M.Zeng.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

b. Preparación de las breas. En lo referente a la preparación de las breas se analizarán las brea procedentes de petróleo y alquitrán de carbón. Dichas breas cuando se calientan dan lugar a un fundido el cual por microscopía óptica se muestra isotrópico. Si se continúa con el calentamiento, se producen reacciones de transferencia de hidrógeno, isomerizaciones y condensaciones entre las moléculas aromáticas que la componen, aumentando el tamaño de sus moléculas aromáticas, las cuales se van a alinear entre sí dando lugar a la formación de una fase líquida cristalina denominada mesofase [20, 28-30]. Esta fase se observa bien por microscopía óptica, mostrándose anisótropa sobre el fondo isótropo de la brea original. Así pues, se presentan dos tipos de breas aplicables para la preparación de FC: breas isotrópicas (o simplemente breas) y breas mesofásicas.

Aunque ambas, fibras de breas y fibras de breas mesofásicas, provienen de similares materias primas, el crudo de brea sufre diferentes tratamientos antes del hilado. Para el caso de las fibras de brea de uso general, el objeto de este tratamiento es producir una brea que sea isotrópica, con una baja volatilidad y un mínimo de partículas sólidas. Sin embargo, el precursor para fibras de altas prestaciones debe estar orientado (un cristal líquido: la mesofase). Por esto último, en el caso de las fibras mesofásicas, el tratamiento de la brea original es mucho más complejo. Dado que la preparación de FCAP es la que ha suscitado el mayor interés, la preparación de breas mesofásicas ha sido mucho más estudiada en comparación con la preparación de breas isotrópicas.

Un tratamiento típico seguido en la preparación de breas isotrópicas es el descrito por Sawran y colaboradores, comentado por D. Edie [31]. En este proceso, el fundido de brea se alimenta a un evaporador donde los componentes más volátiles son eliminados. Este tipo de evaporador ha sido diseñado para crear una gran interfase líquido-gas, con lo que así es efectivo para la destilación de materiales relativamente viscosos. El proceso aumenta el punto de reblandecimiento y la aromaticidad de la brea,

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

pero ésta ha de ser posteriormente filtrada para eliminar las impurezas sólidas.

Otani [32] realizó un tratamiento más complejo para la obtención de breasisotrópicas consistente en las etapas siguientes: 1) polimerización y/o aromatización mediante calentamiento, 2) eliminación de la materia volátil a presión atmosférica o en vacío, 3) eliminación de la materia sólida mediante extracción con disolventes y 4) aceleración del proceso de polimerización por adición de iniciadores de radicales.

A continuación se comentan algunos procesos que se han empleado para convertir una brea a una brea mesofásica.

En la obtención de mesofase por pirólisis se realizó el tratamiento térmico de una brea isotrópica durante largos períodos de tiempo. Como la densidad de la mesofase es ligeramente mayor que la de la brea isotrópica, la mesofase tiende a sedimentarse en el fondo del reactor durante el tratamiento térmico. Con el fin de mejorar el proceso se han introducido nuevas modificaciones entre las que destacan el proceso de Lewis, consistente en la agitación de la brea durante la pirólisis, y Chwastiak, donde se burbujea un gas inerte a través de la brea [31].

También se ha obtenido mesofase mediante la extracción con disolventes. En este proceso se extraen las moléculas pequeñas y/o desordenadas, concentrando la porción de mayor peso molecular de la brea en la fracción insoluble, la cual es polimerizada para dar hasta un 100% de mesofase por tratamiento térmico [321].

Dado que la estructura molecular y la extensión de la transferencia de hidrógeno entre las moléculas han sido reconocidas como factores importantes en el control de las propiedades de las breas precursoras para el hilado de las fibras, varios métodos para la preparación de mesofase han empleado la hidrogenación entre una de sus etapas de preparación de las breas mesofásicas.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

c. Hilado de las breas. Las breas isotrópicas son fáciles de hilar dado que dan lugar a un fundido homogéneo y fluido, ya que, en comparación con la brea mesofásica, está constituidas por moléculas aromáticas relativamente pequeñas. Las breas mesofásicas son más difíciles de hilar que las breas isotrópicas. Esto es debido a que la mesofase es un estado de transición, que tiene tendencia a transformarse en coque. Además, existen los siguientes problemas que hacen el hilado aún más difícil:

- La mesofase es demasiado viscosa para un hilado fino contínuo.
- Debido a las elevadas temperaturas a las cuales se hila la mesofase, puede haber desprendimiento de gases por policondensaciones adicionales causando defectos en la fibra resultante.
- La mesofase posee una estructura heterogénea, consistente en regiones mesofásicas y regiones isotrópicas.

El hilado del fundido en realidad debería denominarse extrusión del fundido, por ser el proceso mediante el cual se realiza. La Figura 4a describe el proceso del hilado mediante monofilamento: la brea se funde en un horno hasta su temperatura de reblandecimiento; el fundido se carga en un extrusionador, el cual mediante la aplicación de una presión determinada fuerza al fundido a pasar a través de una placa con una gran cantidad de capilares, formándose a la salida fibras de breas. Las fibras que se obtienen se estiran y se enrollan en una bobina que se encuentra girando a una velocidad concreta. La presión aplicada, el diámetro de los capilares y la extensión producida determinarán el diámetro de las fibras obtenidas. Obviamente, para que un precursor sea fácilmente hilable, las fibras no deben de romperse antes de ser enrolladas en la bobina. En la Figura 4b se muestra un equipo de hilado mediante centrifugación.

La estructura de la fibra de carbón final depende de la temperatura del hilado y de la técnica de hilado usada. De tal modo que la estructura transversal de la fibra está influenciada por el tipo de perfil del flujo que se origine durante la extrusión de la brea, por el capilar y de la elongación producida en la fibra.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

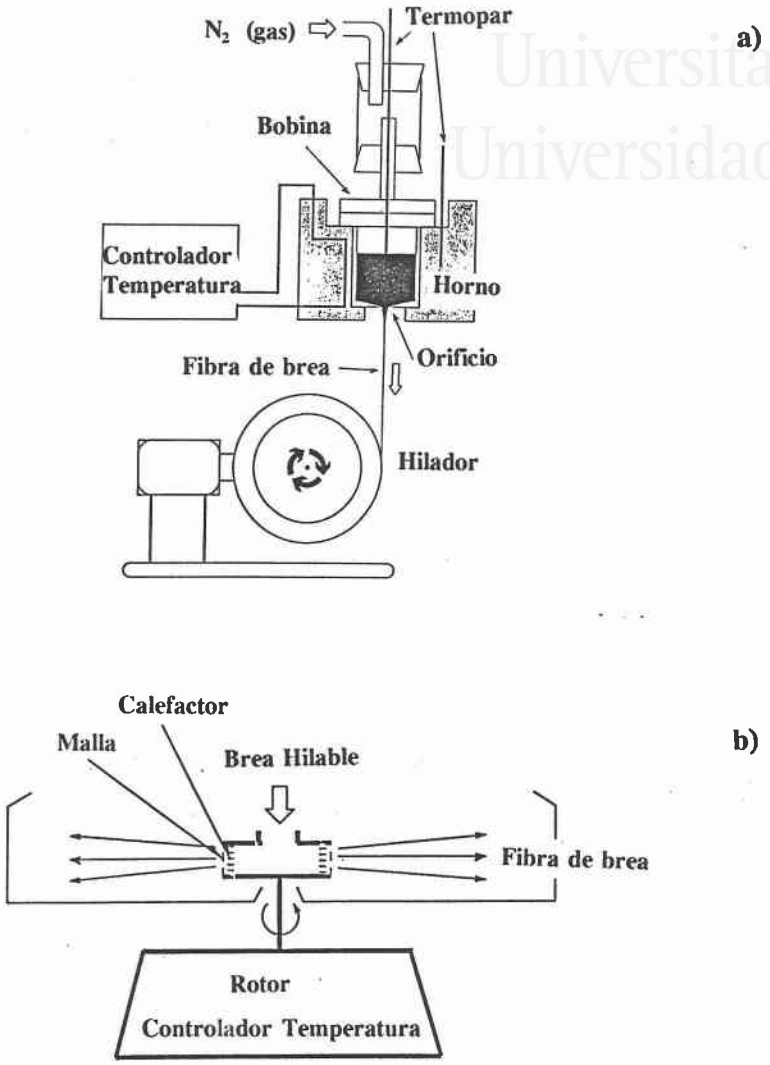


Figura 4. Equipos utilizados para hilar breas a) monofilamento b) centrífugo.

d. Estabilización térmica de las fibras de breas: Después del hilado, las fibras mesofásicas e isotrópicas deben ser estabilizadas térmicamente. La estabilización, comúnmente denominada oxidación, es necesaria debido a que las fibras van a ser carbonizadas por encima de su temperatura de reblandecimiento. Así pues, la estabilización es necesaria para que no fundan en el tratamiento térmico siguiente.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Durante la estabilización, las fibras son expuestas a un ambiente oxidante, usualmente aire, a temperaturas elevadas (573 K). A estas temperaturas, reacciones de polimerización oxidativa enlazan las moléculas orgánicas que forman la fibra y, como resultado, las fibras son estabilizadas frente a la fusión [33]. Así, la temperatura y el tiempo necesarios para realizar la estabilización dependen de la composición química de la brea y del tamaño de la fibra. Generalmente, la temperatura de estabilización es inicialmente inferior a la temperatura de reblandecimiento del precursor, con lo cual se minimiza cualquier pérdida de orientación molecular durante la estabilización y se impide cualquier fusión parcial.

Está generalmente aceptado que durante el proceso de estabilización las moléculas se unen por formación de grupos carbonilos, éteres y carboxilos. Estas reacciones de entrecruzamiento aumentan la temperatura de reblandecimiento de la fibra por encima de la temperatura necesaria para la carbonización final. Ya que estas reacciones involucran la captación de oxígeno, la masa de la fibra aumenta durante la estabilización. Como uno podría esperar, el tiempo de estabilización disminuye conforme el diámetro de la fibra decrece [34].

Debido a la temperatura de reblandecimiento menor de las fibras de brea isotrópica, éstas deben ser oxidadas a temperaturas relativamente bajas. Ya que la velocidad de oxidación decrece exponencialmente conforme disminuye la temperatura, la estabilización puede ser extremadamente lenta, requiriéndose varias horas para este proceso. La temperatura de reblandecimiento mayor de las fibras mesofásicas permite llevar a cabo la estabilización a temperaturas mayores, reduciendo la duración del proceso a apenas una hora.

e. Carbonización y grafitización de las fibras: Por definición, la carbonización implica un tratamiento térmico a temperaturas no superiores a 1973 K en una atmósfera inerte, mientras que grafitización significa un tratamiento térmico a temperaturas

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

mayores, frecuentemente sobre los 2773 K [2]. Este proceso involucra la eliminación de los heteroátomos presentes (en forma de gases de bajo peso molecular) y ayuda al desarrollo de un ordenamiento interno mayor de las moléculas de la fibra. La mayor parte de los gases, principalmente CH_4 y H_2, se eliminan por debajo de los 1273 K. Ya que la salida de estos gases puede crear defectos e incluso destruir la estructura de la fibra, normalmente las fibras son primero precarbonizadas a temperaturas entre 1173 y 1273 K. Después, se carbonizan hasta la temperatura deseada teniendo en cuenta que al aumentar la temperatura final del tratamiento, crece la orientación de los microcristales grafíticos resultando fibras de carbón con mejores propiedades mecánicas.

La etapa de grafitización (tratamiento térmico entorno a los 2773-3273 K) se realiza cuando se desea obtener FCAP, o cuando se desea que las FCUG sean conductoras.

2.4.5. Fibras de carbón a partir de resinas fenólicas.

Las resinas fenólicas se obtienen a partir de la reacción del formaldehido con el fenol. Estas poseen un bajo peso molecular medio y carecen de linealidad molecular. De la misma forma que ocurre con las fibras sintéticas, las resinas fenólicas no cristalizan. Así pues con estas características no serían apropiadas para la preparación de FC. Diversos estudios se han realizados encaminado a la preparación de resinas fenólicas aptas para ser hiladas.

Tanto la viscosidad como la fluidez del fundido están influenciados por el peso molecular medio, la distribución de pesos moleculares y la linealidad de las cadenas poliméricas. Así, para obtener una resina fenólica hilable esta debe poseer un elevado peso molecular medio asi como una distribución estrecha de pesos moleculares. Con estas premisas, se ha estudiado cual es la cantidad relativa de formaldehido a fenol que se ha de poner, así como la temperatura y tiempo de reacción; otro factor a tener en

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

cuenta es la especie catalítica a emplear.

2.4.6. Fibras de carbón a partir de gases.

La formación de fibras de carbón a partir del craqueo de ciertos gases con H_2 es conocida desde hace un siglo. Difieren en morfología y condiciones de crecimiento. Estas fibras de carbón pueden ser formadas sobre superficies metálicas mediante la descomposición térmica de una mezcla de hidrógeno y un hidrocarburo tal como benceno, metano, tolueno y naftaleno a 1273-1573 K, depositándose las especies formadas tras la descomposición en el metal [35]. También pueden crecer a temperaturas bajas (673 K) gracias a la acción catalítica del metal en la descomposición de las especies gaseosas. El carbono depositado crece en forma de filamentos de corta longitud (entre 3 a 100 micras) y con diámetros que varían entre 5 a 1000 nm.

Estas fibras de carbón generalmente tienen una estructura de capas concéntricas de carbón turbostrático. Estas hojas concéntricas de carbón tienen un alto grado de alineamiento de los planos grafíticos basales alrededor del eje de la fibra. Su tensión de ruptura y módulo de Young son tan elevados como las de las fibras de carbón preparadas a partir de precursores poliméricos tales como PAN, rayón y brea. Poseen unas propiedades eléctricas excelentes, las cuales pueden ser aumentadas por la intercalación con ciertos metales. Por lo tanto, son materiales prometedores para la síntesis de varios tipos de materiales compuestos y compuestos de intercalación.

2.5. Estructura de las fibras de carbón.

Para poder comprender las propiedades mecánicas y el comportamiento frente a la fractura de las fibras de carbón, se han realizado numerosos estudios encaminados a dilucidar la estructura de las fibras de carbón.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

En el caso de las fibras de carbón de brea isotrópica, la estructura de éstas es isotrópica, estando sus moleculas orientadas al azar. Por este motivo sus propiedades mecánicas son bajas y su comportamiento frente a la fractura es la de presentar secciones de corte lisas. En cambio, las fibras de carbón de breas anisotrópicas, de PAN o de rayón, dan lugar a fibras de carbón con distintas estructuras (anisotropía) dependiendo tanto del precursor como de las condiciones a las cuales se han realizado. Las propiedades mecánicas y su comportamiento frente a la rotura de estas fibras dependera del tipo de estructura que posean.

La estructura de las fibras es anisótropa, estando sus moléculas orientadas en dirección longitudinal al eje de la fibra. Por este motivo, a la hora de conocer la estructura de las fibras se han estudiado las secciones longitudinales y transversales de las fibras. Una vez conocidas éstas se han formulado diversos modelos de la estructura tridimensional de las fibras de carbón. A continuación se verán los modelos desarrollados para la estructura longitudinal, transversal y tridimensional de las fibras, por combinación de los anteriores [8, 36, 37].

a. Secciones longitudinales. El estudio de secciones longitudinales de las fibras de carbón por difracción de rayos X y microscopía electrónica permite proponer los siguientes modelos para la estructura de las fibras de carbón:

Modelo microfibrilar. La unidad básica de esta estructura consiste en láminas de átomos de carbono con hibridación sp^2 en forma de cintas. Las cintas se disponen en contornos irregulares los cuales pueden contener huecos. Un cierto número de éstas se disponen paralelas formando microfibras las cuales poseen una orientación preferencial paralela al eje longitudinal. Las cintas se encuentran ligeramente onduladas en la dirección del eje de la fibra (Figura 5a).

Modelo columnar: Otros autores han propuesto la estructura consistente en

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

cristales de grafito turbostrático en una diposición columnar separados a distancias en torno 3-4 Å. Entre los cristales pueden presentarse huecos en forma de hendidura (Figura 5b).

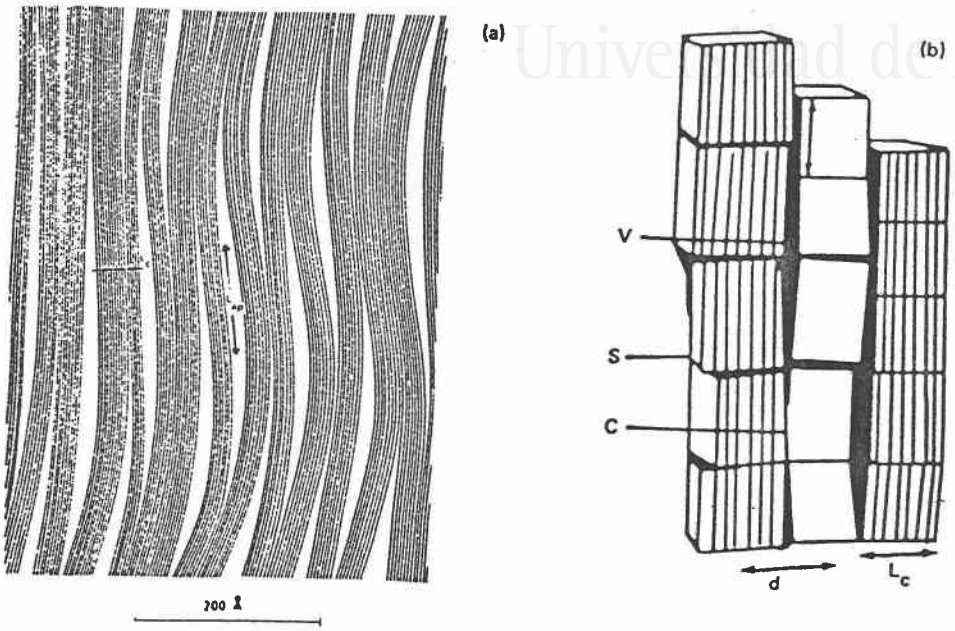


Figura 5. a) modelo fibrilar y b) modelo columnar [8]

Modelo laminar: Como su nombre indica, la unidad básica son láminas de grafito. Se observó que las fibras de carbón que habían sido parcialmente oxidadas, una vez carbonizadas y grafitizadas, mostraban una estructura con dos zonas bien diferenciadas: una zona central con estructura microfibrilar y una zona externa con estructura laminar concéntrica. A medida que la oxidación es más completa, el diámetro de la zona interna disminuye progresivamente hasta desaparecer cuando se alcanza una oxidación perfecta. Así, la estructura microfibrilar cambia a laminar conforme la orientación preferencial es más importante. Es razonable pensar que la estructura laminar es la disposición más estable del material de la fibra de carbón. De hecho, la estructura fibrilar y laminar pueden ser consideradas similares, ya que la lámina puede ser lo suficientemente pequeña para parecerse a una microfibra, y las microfibrillas pueden ser lo suficientemente grandes para parecerse a una lámina.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

b. Secciones transversales. También se han estudiado las secciones transversales de las fibras de carbón mediante rayos X y microscopía electrónica. Así, en vista de los resultados se propusieron varios modelos para la estructura transversal de las fibras de carbón.

Modelo circunferencial-radial: Knibbs, tras analizar mediante microscopía electrónica fibras de carbón preparadas bajo diferentes condiciones, observó tres tipos diferentes de estructuras en el plano transversal. Estas tres estructuras se muestran en la Fig 6. La estructura a presenta una región central homogénea con una estructura externa con orientación circular alrededor del eje de la fibra. En el segundo tipo de estructura, b, las capas cristalinas externas poseen orientación circular alrededor del eje de la fibra, mientras la zona central tiene orientación radial. El tercer tipo de estructura, c, muestra una sola zona con orientación circular alrededor del eje de la fibra. La existencia de estos tres tipos de estructuras depende de las condiciones de formación de la fibra y de su posterior estabilización.

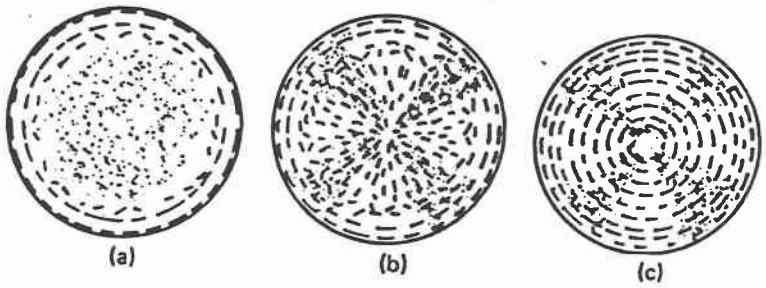


Figura 6. Secciones tranversales de fibras de carbón [8]

Modelo cubierta-corazón: La estructura consiste en una zona externa circundante, cubierta, y una zona interna, corazón. La zona externa consiste en capas alineadas concéntricamente con un elevado alineamiento axial y un tamaño cristalino

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

pequeño, mientras que la zona interna consiste en cristales grafíticos turbostráticos, menos orientados que contienen cristales fibrilares altamente entrecruzados.

A continuación se verán los distintos modelos tridimensionales de la estructura de las fibras de carbón a la vista de los modelos anteriormente propuestos.

c. Modelos tridimensionales. Diefendorf y Tokarsky propusieron varios modelos de la estructura tridimensional de las fibras de carbón. Tres de tales modelos se muestran en la Figura 7. La Figura 7-a muestra la estructura de una FC basada en rayón, la cual esta formada por microfibrillas orientadas al azar. Las Figuras 7-b y 7-c muestran la estructura de dos tipos de FC basadas en PAN con estructuras radiales, una del tipo "tronco-arbol" y otra tipo "cebolla".

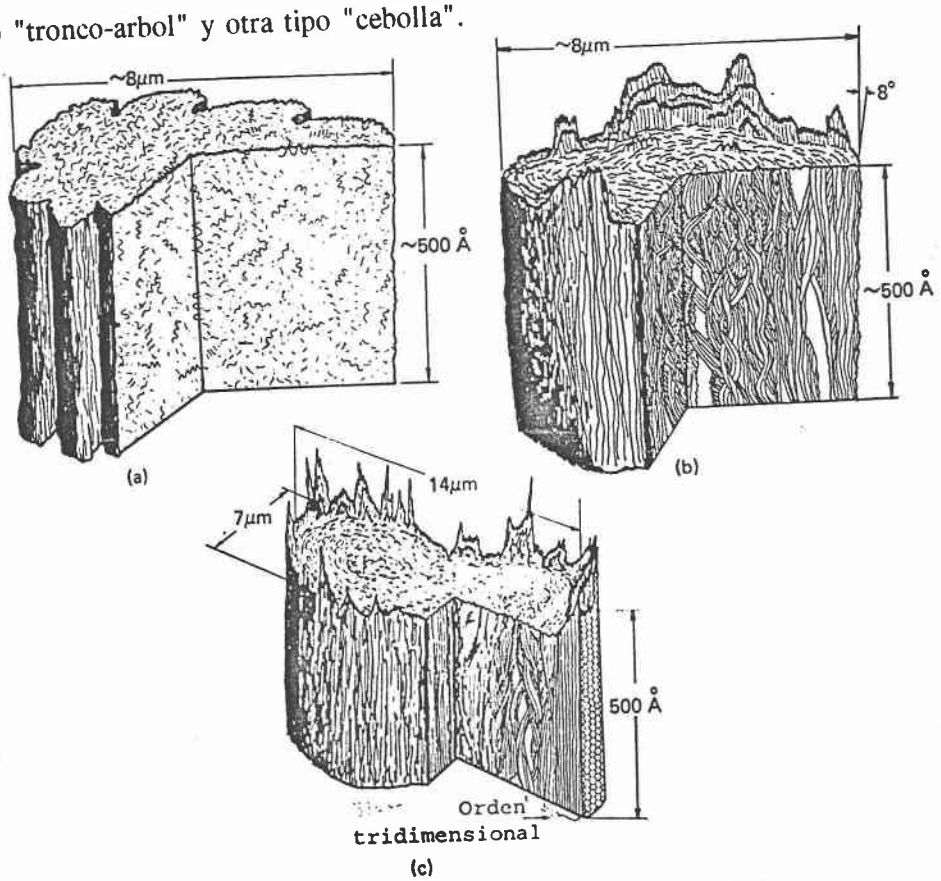


Figura 7. Modelos tridimensionales de Diefendorf y Tokarsky [8]

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Oberlin y col. [37] han sugerido un modelo alternativo para las fibras PAN de módulo de Young elevado en el cual las capas grafíticas planas tienen un radio de curvatura transversal variable, que decrece continuamente de la superficie de la fibra al centro (Fig 8). Así, todas la fibras de carbón AM están formadas por láminas grafíticas dispuestas en forma de láminas arrugadas.

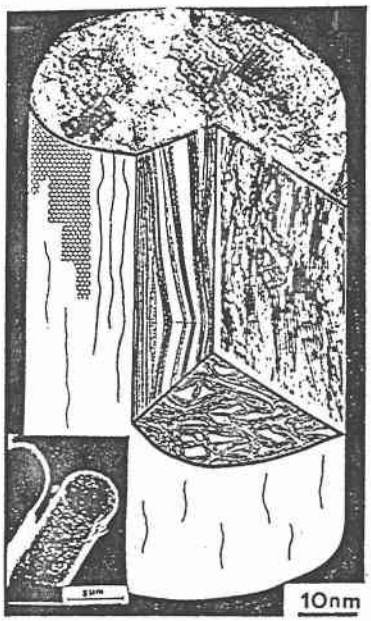


Figura 8. Modelo de Oberlin para fibras AM [37]

En cuanto a las fibras de carbón basadas en breas, se ha propuesto un modelo consistente en la distribución periódica en la fibra de carbón de una zona compuesta por tres microestructuras diferentes dispuestas alternativamente, como se muestra en la Fig 9. Estas zonas se distribuyen a lo largo de bandas, bien paralelas al eje de la fibra, región A, o bien, más raramente, perpendicular al eje, región B. Las tres microestructuras corresponden respectivamente a microcristales de grafito (áreas 1), a zonas porosas con estructura turbostrática (áreas 2) y a zonas con el modelo de lámina arrugada, como en las fibras de carbón PAN de elevado módulo, (áreas 3). Así, las fibras de carbón basadas en breas pueden ser consideradas como hojas de láminas de grafito arrugadas y orientadas radialmente, cada hoja está interrumpida periódicamente

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

por áreas de defectos y áreas porosas, bien transversalmente o longitudinalmente.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

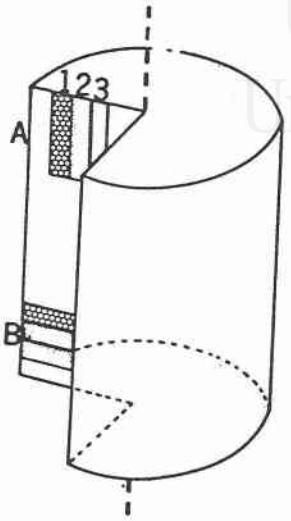


Figura 9. Modelo de fibras mesofásicas [8].

2.6. Propiedades.

Las fibras de carbón, en base a sus propiedades mecánicas elevadas, se usan como reforzadores de materiales compuestos, donde su elevado módulo y su tensión de ruptura son las que aportan las elevadas propiedades mecánicas de los materiales compuestos. Estos dos términos (módulo de Young y tensión de ruptura) son ampliamente utilizados a la hora de designar las propiedades mecánicas de las FC. Por esto último, resulta necesario presentar una descripción breve de los mismos. Por otra parte, las FC presentan propiedades electromagnéticas y térmicas interesantes las cuales resultan muy interesantes para ciertas aplicaciones de las FC.

2.6.1. Propiedades mecánicas.

El *módulo de Young* de una fibra de carbón es una de sus propiedades mecánicas más importantes para su uso como materiales de elevada resistencia mecánica.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Se define como la relación existente entre la fuerza de estiramiento aplicada a un material y la elongación producida [9, 38]. El módulo de Young está directamente relacionado con el aumento en el tamaño de los microcristales de grafito y la orientación de los mismos respecto al eje de la fibra. Esta orientación preferencial y el tamaño de los mismos pueden ser mejorados por un aumento en la temperatura de tratamiento térmico. Consecuentemente, el módulo de Young aumenta con la temperatura de tratamiento térmico. Además este módulo puede verse afectado por la presencia de porosidad y de defectos estructurales presentes en la estructura cristalina.

La *tensión de ruptura* se define como fuerza máxima que soporta un material sin fracturarse [9, 38]. Es una propiedad dependiente de la presencia de fracturas o defectos en la fibra. La tensión de ruptura disminuye al aumentar la cantidad de defectos; en este sentido, la tensión de ruptura aumenta al disminuir el diámetro, ya que de este modo disminuye la concentración de defectos en la fibra. La tensión de ruptura aumenta con la temperatura hasta 1800-1900 K, correspondiendo con el aumento del ordenamiento cristalino; pero a partir de ahí permanece constante e incluso disminuye con el aumento de la temperatura, aun cuando el ordenamiento cristalino aumente. Esto es debido a que la tensión de ruptura está directamente relacionada con la cohesión lateral entre los microcristales grafíticos; a mayor cohesión lateral entre ellos mayor es la tensión de ruptura en la FC. Sin embargo, el mayor ordenamiento cristalino, que sucede con el aumento de la temperatura, va relacionado con la unión o colapsamiento de los microcristales grafíticos, de modo que, a una cierta temperatura, el grado de cohesión lateral ya no aumenta más, con lo que la tensión de ruptura tampoco. La disminución observada con un aumento en la temperatura es debida a la creación de fracturas del tipo Mrozowski, las cuales son debidas a la contracción térmica que sufren los microcristales de la superficie de las FC temperaturas elevadas [8].

Otra propiedad mecánica interesante es el *impacto*, el cual es el choque de un cuerpo frente a otro [9, 38]. Lo que interesa es la tolerancia de un cuerpo para soportar

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

un impacto sin que afecte a su estructura. Para ello, debe de poseer una muy buena capacidad de adsorción de la energía del choque en su estructura y poseer una deformación plástica de la misma.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

También interesa conocer el comportamiento del material con el paso del tiempo. Para ello se emplea el concepto mecánico de la *fatiga*, que es el fenómeno de fractura de un material que está siendo sometido a cargas repetidas, inferiores a su tensión de ruptura. Usualmente consiste en la acumulación de diferentes deformaciones irreversibles a lo largo de cargas repetidas, las cuales crecen y se propagan por el material produciendo en último término fracturas.

2.6.2. Propiedades eléctricas y térmicas.

Las FC están formadas por cristales grafíticos orientados preferentemente en la dirección del eje de la fibra. Los electrones π deslocalizados, existentes en los planos grafíticos, son los responsables de la elevada conductividad eléctrica y térmica que presentan las fibras de carbón [31]. El mejor grado de orientación de su estructura grafítica determinará la magnitud de éstas propiedades. De este modo, queda claro que la fibras mesofásicas y la fibras PAN (en menor grado que las fibras mesofásicas) poseen (fruto del mayor grado de ordenamiento de su estructura interna) unas elevadas conductividades térmica y eléctrica, mientras que en las fibras isotrópicas y las fibras basadas en rayón estas conductividades son bajas, con un comportamiento simiconductor [21].

Entre las propiedades termofísicas destacan el que poseen un coeficiente de dilatación térmica bajo (aumenta con la temperatura a partir de 1473 K), una elevada conductividad térmica (la cual disminuye con la temperatura) y una elevada resistencia al choque térmico.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

2.6.3. Propiedades superficiales.

Una de las aplicaciones más importantes de las fibras de carbón es su utilización como reforzantes de una matriz carbonosa para la fabricación de materiales compuestos. En la tecnología de la fabricación de los materiales compuestos a partir de FC es de importancia capital el conseguir un contacto íntimo entre las fibras y la matriz. El grado de adhesión entre las FC y la matriz depende considerablemente del estado de la superficie de las FC [28]. Por tanto, resulta necesario tener un conocimiento detallado de la superficie de las FC. Fundamentalmente, es necesario conocer la química superficial de la fibra, es decir, la naturaleza y cantidad de los grupos superficiales que puedan estar presentes, así como poseer un análisis detallado de su textura porosa.

La presencia de porosidad en las FC ha sido ampliamente demostrada mediante experimentos de difracción de rayos X de bajo angulo [8, 39]. Esta aparece en las FC como consecuencia de imperfecciones en el apilamiento de los planos grafíticos y de la unión entre los microcristales de grafito. En general, dichos poros pertenenen al grupo de los microporos, variando entre 1 y 2 nm, presentándose en forma de poros de hendidura, mostrando un cierto grado de orientación de acuerdo con el eje de la fibra. La presencia de dicha porosidad depende generalmente de la temperatura a la que son preparadas las FC. A temperaturas bajas, los poros son generalmente pequeños, pero relativamente abundantes, mientras que a temperaturas existen una menor porosidad, si bien los poros que aparecen son mayores que los anteriores. Por último, hay que reseñar que se puede desarrollar la porosidad de las fibras de carbón mediante un proceso de activación, dando lugar a fibras de carbón activas las cuales presentan, dependiendo de las condiciones de la activación, una elevada microporosidad [8].

Respecto a la química superficial de las FC, éstas poseen una escasa presencia de grupos funcionales en su superficie. Esto está en concordancia con los estudios realizados en las FC que indican la naturaleza grafítica de su superficie. En los

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

materiales carbonosos y, por tanto también en las FC, se han identificado diferentes tipos de grupos superficiales, entre los que destacan, grupos carbonilos, carboxílicos, lactonas, quinonas e hidroxilos [40, 41]. Obviamente, si las fibras son sometidas a un tratamiento oxidativo, para mejorar la adhesión de la fibra con la matriz o para preparar FCA, habrá una mayor presencia de tales grupos que, dependiendo de las condiciones del tratamiento y del agente empleado, abundarán en mayor o en menor medida y con predominio de un tipo u otro de grupos superficiales.

2.7. Aplicaciones.

Las características más importantes para que un material sea ideal para la ingeniería son: una elevada resistencia, elevada dureza y un bajo peso. Los materiales convencionales para ingeniería, metales y aleaciones, son resistentes pero nada ligeros. Algunos materiales covalentes son resistentes pero no son nada duros, mientras que ciertos materiales plásticos son ligeros pero carecen de resistencia y dureza. Se ha desarrollado varios tipos de materiales fibrosos durante la pasada década que han sido empleados con éxito como reforzadores para ciertas aplicaciones. Las propiedades de algunos de estos materiales se comparan en la Tabla I.

Uno de los materiales desarrollados más recientes son las fibras de carbón de altas prestaciones con tensión de ruptura y módulo de Young elevados y muy poca densidad, propiedades éstas que les hacen muy apropiados para la industria aeronáutica y de transportes. Estas fibras en condiciones normales de temperatura son elásticas a la fractura, lo que les hace resistentes a la fractura y no susceptibles a la fatiga, por lo que son muy apropiadas para la elaboración de materiales duraderos y también para la industria deportiva. También son químicamente inertes, excepto en ambientes fuertemente oxidantes o en contacto con ciertos metales fundidos, siendo apropiadas en la construcción de materiales resistentes a la corrosión para su utilización en plantas y equipos químicos. Como ya hemos indicado en el apartado anterior, las fibras de carbón

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Tabla I. Propiedades físicas de materiales empleados en ingeniería

Materiales	Módulo de Young E (GPa)	Resistencia tensil (GPa)	Densidad (g/cc)	Módulo específico (GPa)	Resistencia específica (GPa)
Fibras: *carbon*					
UAM	483	2.27	2	281.5	1.135
AM	345	2.53	1.8	191.6	1.405
MI	206	3.16	1.75	117.7	1.805
ATR	172	2.53	1.75	68.0	1.445
Boro	414	4.60	2.30	180	2.0
Aramida	124	3.62	1.45	85.5	2.456
Cristal S	85	4.50	2.49	34.1	1.807
Cristal E	56	1.56	1.95	28.7	0.80
Polietileno	40-70	1.0-1.5	0.96	41-104	1.04-1.56
Compositos: Vf=0.6 unidireccional (epoxi) *Carbon*					
UAM	290	1.38	1.68	172.6	0.82
AM	207	1.52	1.56	133	0.974
MI	124	1.90	1.53	81	1.242
ATR	103	1.52	1.53	67	0.993
Boro	248	2.76	1.86	133	1.484
Aramida	76	1.38	1.38	55	1.0
Cristal S	53	1.82	2.08	26	0.875
Cristal E	46	-	1.45	32	-
Metales: *Acero (150 tipo c-35)*	206	0.42	7.8	26.4	0.054
Aleación de aluminio (6061-T6)	69	0.26	2.56	27	0.101
Aleación de titanio (6A1-4V)	112	0.98	4.45	25	0.220
Aleación de magnesio (DTD 88c)	42	2.80	1.80	23	1.556

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

tienen unas excelentes propiedades electromagnéticas (por lo que son apropiadas para la construcción de materiales conductores de electricidad, disipadores de electricidad estática y para pantallas contra interferencias electromagnéticas) y termofísicas (útiles para la fabricación de materiales que sean empleados a elevadas temperaturas, gracias a la excelente disipación térmica y la elevada estabilidad estructural de las FC). También poseen unas excelentes características de amortiguamiento, siendo útiles en la construcción de equipos de sonido para la producción de tonos puros. Las propiedades físicas de las fibras de carbón, las cuales les hacen ser unos materiales con aplicaciones muy versátiles, se presentan en la Tabla II.

Sin embargo, estos materiales (FCAP) son muy caros, por lo que se usan en mayor medida para la fabricación de equipos o aparatos donde el costo del material no es un factor importante. Sin embargo, en el caso de las industrias de ingeniería general y de transporte terrestre, el costo del material es el factor predominante, por lo cual su empleo está muy restringido. Se espera que una mayor capacidad de producción y la mejora de las etapas de elaboración de las FC, abarate el precio de estos materiales. En el caso de las FCUG, sus menores costos de fabricación les hacen ser más económicas que las FCAP, aunque sus propiedades físicas resultan inferiores a las de éstas últimas. No obstante, las propiedades que poseen las FCUG son, en muchos casos, considerablemente superiores a las que presentan los distintos materiales convencionales, por lo que resulta muy interesante el empleo de este tipo de fibras como sustitutos de éstos.

Por último es de destacar el hecho de que, generalmente, las fibras de carbón no son empleadas por sí solas, sino que se usan como reforzadores de ciertas matrices de materiales para formar materiales compuestos. De este modo, las propiedades físicas de los materiales compuestos de fibra de carbón dependen considerablemente de la naturaleza de la matriz, del alineamiento de las fibras, de la relación volumétrica entre la fibra y la matriz, y de las condiciones de moldeo.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla II. Características y aplicaciones de las FC.

1. Firmeza física, dureza específica, peso ligero	Industria aerospacial, transporte marítimo y terrestres y deportes
2. Elevada estabilidad dimensional	Misiles, zapatas de frenos, antenas aerospaciales y estructuras de soportes, grandes telescopios, estructuras de medidas de precisión de elevadas frecuencias (GHZ)
3. Buen amortiguamiento de las vibraciones	Equipamiento audio, altavoces para equipamiento de alta fidelidad, articulaciones de robots, gruas
4. Conductividad eléctrica	Capota de automóviles, herramientas, piezas y bases para equipamientos electrónicos, rodillos
5. Biocompatibilidad y permeabilidad rayos X	Aplicaciones médicas en prótesis, cirugía, implantes, reparación de tendones y ligamentos, equipos de rayos X
6. Resistencia a la fatiga, auto-lubricantes, elevado amortiguamiento	Maquinaria textil, ingeniería general
7. Químicamente inertes, elevada resistencia a la corrosión	Industria química, campo nuclear; valvulas, tubos y bombas componentes en plantas de procesos; fibras de carbón activas
8. Propiedades electromagnéticas	Grandes generadores, equipamiento radiológico.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

3. FIBRAS DE CARBON ACTIVAS.

3.1. Características de las fibras de carbón activas.

Los carbones activos (CA) forman un grupo de materiales carbonosos, cuya principal característica es la de presentar una marcada porosidad, lo que les hace poseer una elevada capacidad de adsorción siendo, idóneos para la adsorción específica de líquidos y gases [42].

La necesidad de conseguir ambientes confortables (aire limpio y fresco, agua potable,...) es cada día más importante, lo cual está impulsando el desarrollo y perfeccionamiento de nuevos materiales adsorbentes. En este sentido, las fibras de carbón activas (FCA) se han mostrado como uno de los materiales adsorbentes más prometerores hoy en dia. Las principales características de las FCA son:

- Poseen una elevada área superficial específica y capacidad de adsorción.
- Son materiales fibrosos, con un diámetro pequeño (10-40 μm), ligeros y fácilmente moldeables.
- Presentan una distribución de porosidad muy uniforme, siendo esencialmente unos materiales microporosos (si bien, si se requiere, puede desarrollarse también cierto grado de mesoporosidad).

Las FCA pueden presentarse en diversas formas: fieltros, telas y moldes. El que sean fibrosos y fácilmente moldeables, permite el diseño de filtros los cuales no presentan los problemas de canaleo y asentamiento que ocurren en los CA convencionales [8]. Gracias a que presentan una baja resistencia hidrodinámica, pueden ser usadas en forma de telas muy delgadas para el tratamiento de flujos de gases elevados, lo cual, unido a la elevada capacidad de adsorción que presentan las FCA, les hace muy apropiadas para su uso en el control de polución.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

3.2. Producción de fibras de carbón activas: desarrollo histórico.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

La evolución de las fibras o telas de carbón activas (FCA-TCA) va íntimamente ligada a la de las FC, de ahí que la aparición cronológica de los distintos materiales empleados en la fabricación de FCA sea un reflejo de los empleados en la obtención de FC. Así, del mismo modo que sucedía con las FC, los primeros materiales usados para la preparación de telas de carbón activas fueron preparadas en 1966 a partir de telas de viscosa [43] por Doying y Peters, y de acetato [44] por Rodgers. Obviamente los rendimientos eran bajos, pues sólo en la preparación de FC a partir de estos materiales se pierde un 70 %. Igual que sucedía con las FC, la busqueda de nuevas materias primas que abaratasen el precio de las FCA y diesen rendimientos elevados, hizo que se utilizasen distintos materiales como precursores. Así, en Japón se prepararon y comercializaron FCA a partir de lignina (nombre comercial Kayacarbon ALF). Boucher y colaboradores [45], en 1970, estudiaron la producción de FCA a partir de cloruro de polivinilo (Saran), el cual se utilizaba para preparar carbones activos con una estructura porosa bien definida. En 1972, Aaron y Mcnair prepararon FCA a patir de precursores fenólicos [46]. El elevado rendimiento que se consiguen con estos materiales, unido a las elevadas prestaciones que presentan las FCA, hacen de estos precursores muy apropiados para la preparación FCA. Así, Economy y Lin [47] prepararon FCA a partir de un precursor de fenol-formaldehido, que están siendo comercializadas desde 1976 con el nombre de Novolak. En 1980 Kuray Chemical Co. Ltd. inicia la comercialización de otras FCA basadas en una resina fenólica denominada Kynol [48]. La preparación de FCA a partir de FC basadas en PAN se inició en 1976, comercializándolas la Toho Rayon Co. Ltd [49]. La utilización de breas como precursores de FCA es relativamente reciente, 1985, siendo comercializadas en 1988 por Osaka Gas Co. Ltd. (Ad´all) [50]. Debido a los elevados rendimientos que se obtienen con estos precursores, el bajo precio de éstos y las excelentes prestaciones de las FCA preparadas, la obtención de FCA a partir de breas ha experimentado un incremento notable, mostrándose como los principales precursores para la obtención de FCA.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

3.3. Aplicaciones.

Las FCA, con una distribución uniforme de la porosidad y con un tamaño de poros de 5-14 Å, muestran una excelente capacidad de adsorción de líquidos y gases contaminantes tales como fenoles, butano, cianuros, sulfuro de hidrógeno y óxidos de nitrógeno [8]. De este modo, las FCA han mostrado ser mucho más efectivas en la eliminación de trazas de contaminantes tales como fenoles, haluros orgánicos y pesticidas presentes en el agua, por lo cual se están empleando en la purificación del agua, tanto de plantas industriales como para consumo humano [50-52]. A este respecto, en los últimos años se ha desarrollado un nuevo tipo de material adsorbente para el tratamiento de aguas. Este se basa en la combinación del fenómeno físico de la adsorción con una descomposición biológica de la materia orgánica presente en el agua, para lo cual en la superficie de las FCA se fijan un cierto tipo de microorganísmos [50]. Gracias a esta acción combinada, el uso de las FCA para el tratamiento de aguas cobra una mayor importancia, consiguiéndose una mayor calidad de agua. Por último, cabe señalar una reciente aplicación de las fibras de carbón activas que trás ser dopadas con plata muestran notables propiedades antibacterianas [53-55].

Las FCA por sí mismas también presentan una elevada capacidad de adsorción de materia olorosa en fase gaseosa (NH_3, SH_2 y mercaptanos) y de disolventes como freones, por lo que se han empleado como filtros en sistemas de acondicionamiento del aire [56]. También se están empleando para la eliminación de olores en refrigeradores y en plantillas de calzados. Por último, en lo que a la purificación del aire se refiere, las FCA se han empleado también para la separación del aire (usando las FCA como tamiz molecular), en la descomposición de contaminantes como son los óxidos de nitrógeno y en el almacenamiento de gases como el metano y el dióxido de carbono [50, 57, 58, 59].

Las FCA se están empleando también en la recuperación de disolventes [60]

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

debido, además de sus elevadas capacidades de adsorción y al efecto de tamiz molecular que suelen presentar las FCA, a que poseen pequeñas cantidades de impurezas metálicas y de oxígeno. Estos filtros pueden ser regenerados a bajas temperaturas (aprox. 353 K), lo cual hace que apenas se descompongan los disolventes almacenados.

La elevada área superficial específica que presentan las FCA ha posibilitado su aplicación en la electrónica, en la fabricación de condensadores de doble capa, donde presentan, con respecto a los condensadores convencionales, una mayor capacitancia, un mayor voltage de trabajo y una alta reproducibilidad [61].

Las FCA también se han empleado en la elaboración de ropa protectora usada en industrias químicas en las cuales se trabaja en ambientes extremadamente hostiles. Otra posible aplicación sería su uso como soporte de catalizadores [8] o, incluso, como catalizador [62].

4. REFERENCIAS.

1. The Economics of Carbon Fibre, 2ª edición. Roskill Information Services Ltd., 2 Claphan Road,London SW9 OJA (1990).

D. W. McKee y V. J. Mimeault; *Chemistry and Physics of Carbon*, **8**, 151. (Ed. P. L. Walker y P. A. Thrower). Marcel Dekker, New York (1973).

W. N. Reynolds; *Chemistry and Physics of Carbon*, **11**, 1. (Ed. P. L. Walker y P. A. Thrower). Marcel Dekker, New York (1973).

J. B. Donnet y R. C. Bansal; *Carbon fibers*, International Fiber Science and Technology, 10. Marcel Dekker, New York (1990).

J. D. Riggs; *International Encyclopedia of Composites*, (Ed S. M. Lee), Vol. 1, 204. VCH Publishers (1990).

A. R. Bunsell; *Fibre Reinforcements for Composites Materials*. Composites

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

Material series, vol. 2, (Ed. R. B. Pipes). Elsevier Science Publishers B. V. (1988).

D. D. Edie; *Carbon Fibers Filaments and Composites*, (Eds. J. L. Figueiredo, C. A. Bernardo, R. T. K. Baker y K. L. Hüttinger), NATO ASI Series **E177**, 43. Kluwer Academic Publishers (1990).

2. F. Rodríguez Reinoso; *Carbon*, **27**, 305 (1989).

3. E. Fitzer, K. H. Köchling, H. P. Boehm y H. Marsh; *Pure & Appl. Chem.*, **67**, 473 (1995).

4. S. Otani y A. Oya; *Petroleum-Derived Carbons*, (Eds. J. D. Bacha, J. W. Newman y J. L. White), ACS Symposium Series, Vol. 303, 323 (1986).

5. H. Batzer; En *Polymere Werkstaffe*, Thieme Verlay, Stuttgar (1986).

6. I. C. Lewis; *Carbon*, **20**, 519 (1982).

7. A. Oberlin; *Carbon*, **22**, 521 (1984).

8. J. B. Donnet y R. C. Bansal; *Carbon fibers*, International Fiber Science and Technology, 10. Marcel Dekker, New York (1990).

9. J. C. Anderson, K. D. Leaver, R. D. Rawlings y J. M. Alexander; *Materials Science*. Chapman & Hall (1990).

10. D. B. Fischbach; *Chemistry and Physics of Carbon*, **7**, 1. (Ed. P. L. Walker). Marcel Dekker, New York (1971).

11. J. D. Riggs; *International Encyclopedia of Composites*, (Ed S. M. Lee), Vol. 1, 204. VCH Publishers (1990).

12. R. Bacon; *Chemistry and Physics of Carbon*, **9**, 1. (Ed. P. L. Walker y P. A. Thrower). Marcel Dekker, New York (1971).

13. Ulmman´s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª ed., A5, 405 (Eds. B. Elvers, S. Hawkins y W. Russey). VCS, Weinheim, Alemania (1994).

14. A. Shindo, Y. Nakanishi y I. Sema; *Appl. Polymner Symp*, **9**, 271 (1969).

15. J. V. Duffy; *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 715 (1971).

16. W. Ruland; *J. Appl. Phys*, **38**, 3585 (1967).

17. R. Bacon y W. A. Schalaman; *Appl. Polymer Symposica.* **9**, 285 (1969).

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

18. J. Tai y C. Lin; *J. Appl. Pol. Sci.*, **42**, 3039 (1991).

19. R. Moreton, W. Watt, W. Johnson; *Nature*, **213**, 690 (1967).

20. L. S. Singer; *Carbon*, **16**, 408 (1978).

21. S. Otani; *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, **63** 249 (1981).

22. S. Otani; *Carbon*, **3**, 31 (1965).

23. M. Zander; *Fuel*, **66**, 1536 (1987).

24. R. Loison, P. Foch y A. Boyer; *Coke Quality and Production*, (Ed. CERCHAR). Butterworths (1989).

25. B. Rand, A. J. Hasty y S. West; *Introduction to Carbon Science*,(Ed. H. Marsh), 75. Butterworths (1989).

26. J. Alcañiz Monge, D. Cazorla Amorós y A. Linares Solano; *9th Mining and Metallurgy International Congress*, Area III, 573. Leon (España)(1994)

27. S. M. Zeng; *Carbon*, **31**, 413 (1993).

28. I. C. Lewis; *European Patent Applic.*, **26**, 647 (1981).

29. R. J. Diefendorf, D. M. Riggs; *U.S. Patent 4*, **208**, 267 (1980).

30. I. Mochida, K. Kubo, N. Fukuda, T. Takesita, E. Takahishi; *Carbon*, **13**, 135 (1975).

31. D. D. Edie; *Carbon Fibers Filaments and Composites*, (Eds. J. L. Figueiredo, C. A. Bernardo, R. T. K. Baker y K. L. Hüttinger), NATO ASI Series **E177**, 43. Kluwer Academic Publishers (1990).

32. S. Otani y A.Yokoyama; *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 1417 (1969).

33. Y. Korai, M. Nakamura, I. Mochida; *Carbon*, **29**, 561 (1991).

34. I. Mochida, H. Toshinma, Y. Koray y T. Hino; *J. Mater. Sci.*, **24**, 389 (1989).

35. A. Madroñero; *J. Mater. Sci.*, **30**, 2061 (1995).

36. P. J. Johnson; *Chemistry and Physics of Carbon*, **20**, 1. (Ed. P. A. Thrower). Marcel Dekker, New York (1987).

37. A. Oberlin; *Chemistry and Physics of Carbon*, **22**, 1. (Ed. P. A. Thrower). Marcel Dekker, New York (1989).

38. W. F. Smith; *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*, 2ª ed.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

McGraw-Hill (1993).

39. N. Cohaut, J. M. Guet y R. Diduszko; *Carbon*, **34**, 674 (1996).

40. A. Linares Solano, C. Salinas Martínez Lecea, D. Cazorla Amorós, J. P. Joly y H. Charcosset; *Energy & Fuels*, **4**, 467 (1990).

41. Y. Otake y R. G. Jenkins; *Prep. Pap. - Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **32**, 310 (1987).

42. F. Rodríguez Reinoso y A. Linares Solano; *Chemistry and Physics of Carbon*, (Ed. P. A. Thrower) Vol. 21, 1. Marcel Dekker, New York (1988).

43. E. G. Doying; U.S. Patent 3, 256, 206, Union Carbide Corp. (1965).
E. M. Peters; U.S. Patent 3, 235, 323, Minnesota Mining & Manufacturing Co. (1966).

44. S. J. Rodgers, R. J. Udavcak y J. W. Mausteller; *Carbon Adsorption*, **65**, 11781c (1966)

45. E. A. Boucher, R. N. Cooper y D. H. Everett; *Carbon*, **8**, 597 (1970).

46. G. N. Aarons y R. N. Macnair; *Textile Res. J.*, **45**, 91 (1975).

47. J. Economy y R. Y. Lin; *Carbon Adsorption*, **79**, 6663w (1973).

48. Nippon Kynol Inc., Japanese Pantent 7583 (1980)

49. Toyobo Co. Ltd., Japanese Pantent 30810 (1978)

50. Renoves A Series, Aplication of AD´ALL (Activated Carbon Fiber), Osaka Gas Co., Ltd., Product Catalogue.

51 Toho´s Activated Carbon Fiber, FINEGARD, Toho Rayon Co., Ltd., Product Catalogue.

52 Activated Carbon Fiber, KURATIVE, Kuraray Chemical Co., Ltd., Product Catalogue

53. A. Oya, M. Kimura, T. Sugo, A. Katakai, Y. Ave, T. Iizuka, N. Makiyama, A. Linares Solano, C. Salinas Martínez de lecea; *Carbon*, **32**, 107 (1994).

54. A. Oya, S. Yoshida, J. Alcañiz Monge y A. Linares Solano; *Carbon*, **33**, 1085 (1995).

55. A. Oya, S. Yoshida, J. Alcañiz Monge y A. Linares Solano; *Carbon*, **34**, 53

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y de petróleo: fibras de carbón y fibras de carbón activas. Juan Antonio Alcañiz Monge

(1996).

56. KPR System, with the Toyobo Activated Carbon Fiber, TOYOBO Catalogue.

57. M. J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L. R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea; *Energy Fuels*, **9**, 540 (1995).

58. Capítulo VIII de esta Tesis.

59. Capítulo IX de esta Tesis.

60. K-FILTER(KF), the Activated Carbon Fiber, TOYOBO Catalogue.

61. I. Tanahashi, A. Yoshida y A. Mishino; *Carbon*, **28**, 477 (1990).

62. J. J. Choi, M. Hiari y M. Shoda; *Applied Catalysis A: General*, **79**, 241 (1991).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant. 1996

Volver al índice/Tornar a l'índex

EPILOGO

Antes de nada, quisiera expresar mi más profundo deseo de que les haya gustado esta memoria, o por lo menos, entretenido. Si además, he podido proporcionar alguna idea nueva, me sentiría muy satisfecho.

Quizás algunos, si no muchos, compartan mi opinión de que tanto trabajo para que al final, con suerte, salga a la luz una frase que resuma todos estos cientos de páginas. Una visión así, no dudo que desanime al más entusiasta de los trabajadores. Sin embargo, reconforta saber que uno no es el único, y que como tantos trabajos realizados, al final lo que resta es un comentario del mismo.

Quizás entonces deberíamos meditar en los orígenes mismos de la ciencia, en el modo de elaborar un trabajo científico y en como analizar e interpretar los frutos que recogemos de la experiencia. Tal vez entonces, al final, empecemos a valorar lo que cuesta colocar un ladrillo en la torre de la sabiduría. Pues para encajar uno, éste ha de ser perfecto, a la par que ha de provenir del barro que contenga todos los elementos que constituyen a su antecesores; y no en vano, a la sazón, es fácil vislumbrar que para conseguir éste, antes habremos de realizar miles.

En cuanto a esta obra en particular, como autor que soy, cómo no, me parece muy bonita. En realidad, todas son bonitas y, esto es lo más importante, "originales". Quizás esta última palabra refleje muy bien la dificultad en la realización de un trabajo de tal calibre, y seamos conscientes que ante nuestros ojos tenemos algo, por lo menos, nuevo.

Mi impresión personal es que la lectura de esta obra es un tanto interactiva, en el sentido de que, conforme vamos "superando" capítulos, nos damos respuestas a los interrogantes encontrados en capítulos anteriores. A saber, al inicio de la obra, cuando