



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Preparación de Carbones Activados con
KOH a Partir de Residuo de Petróleo.
Adsorción de Hidrógeno

Mateus Carvalho Monteiro de Castro



Tesis

Doctorales

www.eltallerdigital.com

UNIVERSIDAD de ALICANTE

Universidad de Alicante



Departamento de Química Inorgánica

**Preparación de Carbones Activados con KOH a
Partir de Residuo de Petróleo.
Adsorción de Hidrógeno**

Memoria presentada para aspirar al grado de doctor.

Mateus Carvalho Monteiro de Castro

Directores del Trabajo:

Manuel Martínez Escandell

Profesor Titular

Miguel Molina Sabio

Catedrático

Francisco Rodríguez Reinoso

Profesor Emérito

Alicante, Febrero 2013.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Dr. Manuel Martínez Escandell, Profesor Titular, Dr. Miguel Molina Sabio, Catedrático y Dr. Francisco Rodríguez Reinoso, Profesor Emérito, del Departamento de Química Inorgánica de la universidad de Alicante

CERTIFICAN:

D. Mateus Carvalho Monteiro de Castro, Licenciado en Química, 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 “**Preparación de Carbones Activados con KOH a Partir de Residuo de Petróleo. Adsorción de Hidrógeno**” que constituye su Memoria para aspirar al grado de Doctor por la Universidad de Alicante reuniendo, a nuestro juicio, las condiciones necesarias para ser presentada y defendida ante el tribunal nombrado al efecto.

Y para que conste a los efectos oportunos, en cumplimiento de la legislación vigente, firmamos el presente certificado en Alicante, a 6 de febrero de 2013.

Fdo. Francisco Rodríguez Reinoso

Fdo. Miguel Molina Sabio

Fdo. Manuel Martínez Escandell



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

A mis padres, Virginia y Airton

Y hermanos Estêvão y Tomás



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

AGRADECIMENTOS

La obtención del grado de Doctor es más que realizar y analizar experimentos en el laboratorio, es un aprendizaje de vida, en el que hay participación de muchas personas, las cuales me han apoyado, confiado y ayudado a superar esta larga e importante etapa de mi vida. Por ello, quiero agradecer a todos los que habéis estado a mi lado durante este importante momento.

En primer lugar quiero agradecer, en especial, a mis directores de tesis el Prof. Francisco Rodríguez Reinoso, Prof. Miguel Molina Sabio y Prof. Manuel Martínez Escandell por la confianza que han depositado en mí, sin la cual no sería posible la realización de este trabajo. Por las horas de discusión y oportunidades que me han brindado para completar este proyecto.

A Francisco Rodríguez Reinoso por la oportunidad, por sus ideas innovadoras y por su perseverancia. Si algo no sale bien habrá que buscar las condiciones óptimas para conseguirlo. Gracias, haber trabajado a su lado fue un honor y una lección de vida.

A Miguel por las horas de discusión, por la ayuda en esclarecer los resultados y por la práctica y sencilla forma de verlos. Y sobre todo por la amistad, la cual me hizo sentir estar en casa, mismo estando a muchos kilómetros lejos de ella.

A Manolo por toda la atención y dedicación, por su constante presencia en el trabajo del día a día y por los buenos momentos que hemos pasado fuera del ambiente de trabajo.

A Esther, Ana, Concha, Juan, Elisa, Isidro, Eduardo, Olga, y Jaime por toda la ayuda administrativa y técnica

A mis amigos y compañeros que me han acompañado, apoyado y compartido muchos momentos de alegría los cuales hicieron mi estancia inolvidable: Noelia, Lived, Sergio, Georgina, Javi, Juan Carlos, Yoshi,

Rachel, Juan Manuel, Ana, Quique, Enrique, Maraisa, Venus, Izaskun, Miriam, David Salinas, Pelayo, Serra, Robison, Ivonne, Ernesto, Vero, Aroldo, Sonia, Sole, Laura, Mohamed, Bouchra, Cristina, Mayer, Angel B., Monica, Gonzalo, Ana Valera, Vasanth, Alejandro, Lumi, Titi, Romina, Petu, Mark, Sarah, Lauri y JoseAn.

A los grandes amigos que han estado presentes en todos los momentos, buenos y difíciles que he pasado: Adriano, Marcus, Vicky, Mirian, Pablo, David, Segundo, José Manuel, Anass y Zinab. Vuestra amistad es muy importante para mí.

A mis padres y hermanos, Virginia, Airton, Estêvão y Tomás, a quienes les debo todo. Sin duda sois lo más importante y valioso que tengo, no conozco palabras que puedan expresar mis sentimientos por vosotros, os quiero mucho.....

A mi pretinha linda, Priscila, por estar a mi lado, aunque lejos, apoyando e incentivando la conclusión de esta etapa. Tú has dado un sentido más para la realización y conclusión de este trabajo.

A mi gran querida familia. Siempre presente y cariñosa.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Resumen

El hidrógeno es considerado como un buen candidato a ser utilizado como vector energético del futuro por presentar, entre otras, propiedades tales como alta densidad energética en relación a su masa, posibilidad de ser utilizado en pilas, y poseer una combustión limpia. Su baja densidad a temperaturas cercanas a ambiente trae consigo que se tenga que almacenar a muy altas presiones, lo que imposibilita, por cuestiones de seguridad, su utilización en medios móviles. Una de las alternativas para disminuir la presión de almacenamiento es la utilización de materiales adsorbentes dentro de los depósitos. El carbón activado es uno de los materiales adsorbentes más prometedores para esta aplicación, ya que se puede obtener con gran área superficial ($> 3000\text{m}^2/\text{g}$), bajo coste de producción y su química superficial puede ser cambiada fácilmente. Además, una de las alternativas que se están estudiando últimamente para aumentar la capacidad de adsorción de hidrógeno por carbones activados es la incorporación de nanopartículas metálicas. Lo que se espera de los metales es que aumenten la energía de interacción entre la superficie del carbón activado y del hidrógeno, aumentando así la capacidad de adsorción de hidrógeno. De los diferentes posibles tipos de precursores de carbones activados, en este trabajo se ha utilizado un residuo de petróleo, el cual fue pirolizado para la obtención de una brea que, posteriormente, fue activada químicamente con KOH.

La adsorción de hidrógeno en carbones activados ocurre sobre todo en la porosidad más estrecha, especialmente a temperaturas cercanas al ambiente. Un buen control del proceso de activación es muy importante para la obtención de carbones activados con gran volumen de microporos. En este sentido se ha estudiado la influencia de la estructura carbonosa del precursor. Así, a partir de un residuo de petróleo se han obtenidas las breas, L, P y H con bajo, medio y alto contenido de mesofase respectivamente, variando la temperatura y tiempo de pirólisis. Una de las breas obtenidas, P, fue sometida a tratamientos térmicos a diferentes

temperaturas, 500°C – 1500°C para obtener coques. Los coques y las breas fueron luego activadas con KOH. Se ha observado que cuanto mayor es el grado de carbonización del coque menor es el desarrollo de la porosidad y más estrecha es la porosidad generada en el carbón activado. La capacidad de adsorción de hidrógeno fue determinada a partir de isotermas de adsorción de hidrógeno a -196°C hasta 1 bar, donde se ha encontrado una buena correlación entre la capacidad de adsorción de hidrógeno y el volumen de microporos. También se ha encontrado una buena relación entre el volumen de microporos estrechos y la capacidad adsorción de hidrógeno a 25°C y a 100bar.

Para cambiar la naturaleza química de la superficie del carbón activado con vistas a aumentar su capacidad de adsorción de hidrógeno, se han preparado carbones activados que contienen B, Si, Ti y Fe mediante activación química con KOH de breas dopadas. Las breas dopadas fueron obtenidas mezclando el residuo de petróleo con compuestos organometálicos que contienen el dopante de interés y haciendo una copirólisis de esta mezcla. La presencia de los dopantes cambia las características de las breas como porcentaje de mesofase, textura óptica, tamaño cristalino, L_c y L_a , etc. Las breas con mayores valores de L_c llevaron a la obtención de carbones activados con la porosidad menos desarrollada, pero más estrecha. En general, los carbones activados dopados presentan gran desarrollo de la porosidad, con áreas superficiales entre 2300 – 3300 m²/g. Se ha visto que la capacidad de adsorción de hidrógeno de los carbones activados dopados se relaciona con la porosidad por lo que los dopantes no afectan demasiado la capacidad de adsorción de hidrógeno. Tan solo en el carbón dopado con hierro la capacidad de adsorción de hidrógeno es mayor que la esperada para su porosidad.

Estos resultados nos han animado a preparar carbones activados dopados con metales de la primera serie de transición tales como Fe, Cu, Ni, Ti, Co y V. Además del tipo de metal, se ha estudiado el efecto de su

concentración en el desarrollo de la porosidad. Se ha observado que, en general, la presencia del metal lleva a un ensanchamiento de la porosidad y que los carbones dopados con baja proporción de hierro y níquel, hasta 3% en la mezcla inicial, presentan mayor desarrollo de la porosidad que el carbón de referencia, PA, sin metal. Algunos experimentos de reacción a temperatura programada (RTP) han permitido estudiar con más detalle la activación con KOH. En dichos experimentos se han obtenido los perfiles de evolución de los gases H_2 , CO y CO_2 liberados durante la reacción de la brea con el KOH. Se ha observado que la porosidad del carbón activado se relaciona con la cantidad de H_2 y CO liberada. La presencia del metal, especialmente en el caso del Fe a temperaturas por encima de $750^\circ C$, favorece la liberación de CO y esta mayor gasificación del carbón lleva a un mayor desarrollo de la porosidad.

En estos carbones activados que contienen metales también se observa que, en general, cuanto mayor es el área superficial mayor es la capacidad de adsorción de hidrógeno. Al objeto de establecer si los metales ejercen alguna influencia en las interacciones del hidrógeno sobre la superficie del carbón se ha determinado el calor isostérico de adsorción de hidrógeno por aplicación de la ecuación de Clausius-Clapeyron a las isotermas de adsorción de hidrógeno a $-196^\circ C$, $-78^\circ C$, $10^\circ C$, $25^\circ C$ y $40^\circ C$. Los valores encontrados para los carbones dopados y el carbón sin dopar son similares a bajos cubrimientos. Sin embargo, al aumentar las cantidades adsorbidas se observa una mayor disminución del calor isostérico de adsorción de hidrógeno en el carbón sin dopante que en los carbones dopados con Cu y Fe, lo que indica que la interacción del hidrógeno con la superficie en estos carbones es mayor. Aunque la mayoría de los carbones preparados son adecuados para la adsorción de hidrógeno, no se han alcanzado los valores de capacidad de adsorción estipulados por el DOE (USA) para su uso en aplicaciones móviles. Por tanto, es necesario continuar con las investigaciones encaminadas a aumentar el volumen de microporos estrechos y disminuir el tamaño de

partícula de los metales.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Summary

Properties such as high energy density by mass, the possibility to be used in fuel cells, to present a clean combustion, etc, make hydrogen a good candidate as a future energetic vector. However, the low density of the gas near ambient conditions makes the use of hydrogen in mobiles devices dangerous because of the high storage pressure. One option to reduce storage pressure is the use of an adsorbent material inside the tank. Activated carbons are a promising material to be use in this kind of application because of its high surface area ($> 3000\text{m}^2/\text{g}$), low cost production and the surface chemistry can be easily changed. Recently, the incorporation of metal particles in the activated carbon has been investigated as a way to improve the adsorption capacity of these materials. We expect that the metals particles increase the interaction of the hydrogen with the surface of the carbon improving hydrogen adsorption capacity. From the different possible precursors to obtained activated carbons, in this work a selected petroleum residue was pyrolysed to obtain mesophase pitch that was chemically activated with KOH.

The adsorption of hydrogen in activated carbon occurs in the narrowest porosity, especially at temperatures near ambient conditions. To obtain an activated carbon with a large micropore volume it is very important to have a good control of the activation process. For this issue the influence of the carbon structure has been studied. Thus, three different pitches have been prepared using a petroleum residue with different mesophase content, L, P and H, with low, median and high content of mesophase, respectively, by changing pyrolysis temperature and soaking time. One of the prepared pitches, P, was thermally treated at different temperatures, $500^\circ\text{C} - 1500^\circ\text{C}$, to obtain cokes. The pitches and cokes were subsequently activated with KOH. It was observed that the larger the carbonization degree of the coke the lower the porosity development and a narrower porosity is achieved in the activated carbon. Hydrogen adsorption capacities of the activated carbon at -196°C and 1bar was determined and

a good correlation between the amount of hydrogen adsorbed and micropore was found. A good correlation between the amount of hydrogen adsorbed at 25°C and 100bar and the volume of narrow micropores was also found.

Activated carbons doped with B, Si, Ti and Fe obtained from doped mesophase pitches by chemical activation with KOH were prepared, with the intention of changing the nature of carbon surface properties and increase the hydrogen adsorption capacity of the carbon. The prepared doped pitches were obtained by mixing the petroleum residues with organometallic compounds containing the dopant and subsequent copyrolysis of this mixture. The presence of the dopants changes characteristics of the pitches such as mesophase content, optical texture, crystal size, L_c and L_a , etc. The pitches with largest L_c values lead to carbons with a lower development of porosity but narrower. In general terms, the doped activated carbons obtained present a large development of porosity, with surface area between 2300 – 3300 m²/g. It was observed that the hydrogen adsorption capacity of the doped activated carbon is related to the porosity; thus, the dopants does not seem to have a strong effect in their hydrogen adsorption capacities. Only in the case of the activated carbon doped with iron is the hydrogen adsorption capacity larger than the expected for its porosity.

These results have encouraged us to prepare activated carbons doped with first row transition metals such as Fe, Cu, Ni, Ti, Co y V. In addition to the effect of the kind of metal, the influence of the concentration of the metal in the development of porosity was also studied. In general, the presence of the metals leads to a widening of porosity and the activated carbons doped with a low percentage of iron and copper, until 3%, have a larger porosity development than the reference carbon, PA, without metal. Some experiments using programmed temperature reaction (PTR) allow studying the activation process with KOH in detail. In these experiments the

profiles of the evolution of H₂, CO and CO₂ during the reaction of the KOH with the pitches have been obtained.

A correlation between the H₂ and CO evolved during the activation process and the development of the porosity was found. The presence of metals, especially in the case of the Fe, favors the evolution of CO at temperature above 750°C and this larger gasification of the carbon leads to a larger development of porosity. In these activated carbons it also observed that the larger the surface area of the carbon the larger its hydrogen capacity is.

To study if the presence of the metals has some influence in the interaction of hydrogen with the carbon surface, the isosteric heat of adsorption of hydrogen was calculated by the application of Clusius-Clapeyron equation to hydrogen adsorption isotherms at -196°C, -78°C, 10°C, 25°C and 40°C. The values found for doped and undoped activated carbons at low coverings are similar. However, when increasing the amount of hydrogen adsorbed a larger decrease in the isosteric heat for hydrogen adsorption in the undoped carbon compared to those doped with Cu or Fe, indicating a larger interaction of hydrogen with the surface of these carbons. Although most of the prepared activated carbons are appropriate for hydrogen adsorption purposes, values for the use of adsorbed hydrogen for vehicular applications have not been reached. It is, therefore, necessary to continue the research to obtain a higher volume of narrow micropores and decrease the particle size of the metal.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Estructura de la Memoria

La presente Memoria de Tesis Doctoral se estructura en nueve capítulos. El primer capítulo, Introducción, expone la problemática energética originada por el agotamiento de las fuentes de combustibles fósiles, la búsqueda de fuentes alternativas de energía limpia y los obstáculos a superar en cuanto al uso del hidrógeno como fuente alternativa de energía limpia. El carbón activado es propuesto como material adsorbente para el almacenamiento de hidrógeno y son expuestas las diferentes formas para su obtención. También se describen las principales características de las breas de mesofase y su forma de obtención, ya que en este trabajo se han utilizado como precursor de los carbones activados. En el capítulo de Objetivos se exponen los aspectos que se pretende alcanzar en el desarrollo del trabajo y los métodos con los cuales se ha realizado. En el tercer capítulo se resumen los materiales y los métodos experimentales utilizados durante el desarrollo del trabajo, así como las técnicas analíticas utilizadas. Los cuatro siguientes capítulos exponen los principales resultados obtenidos y su discusión. Cada uno de ellos presenta una estructura similar a la de un artículo científico: tras una pequeña introducción, se expone el trabajo experimental desarrollado, los resultados y la discusión de los mismos, así como las conclusiones obtenidas. En el capítulo 8 se presentan las conclusiones generales obtenidas del desarrollo del trabajo de investigación descrito en la presente Tesis. Finalmente, en el capítulo 9 se presenta los artículos publicados a partir de los datos obtenidos en la fase investigadora.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Índice

Índice de Figuras	5
Índice de Tablas	11
1. Introducción	15
1.1 El hidrógeno como vector energético.....	18
1.2 Adsorción de hidrógeno en materiales carbonosos.....	20
1.3 Carbón activado.....	25
1.4 Activación química con KOH.....	28
1.5 Del residuo de petróleo a la brea de mesofase	30
1.6 Textura óptica de las breas de mesofase.....	35
1.7 Breas de mesofase dopadas	37
1.8 Referencias bibliográficas	38
2. Objetivos.....	51
3. Materiales, Métodos Experimentales y Técnicas de Caracterización	57
3.1 Reactivos.....	57
3.2 Preparación de las breas	58
3.3 Preparación de carbón activado	60
3.4 Tratamiento térmico de la brea	61
3.5 Isotermas de adsorción de N ₂ y CO ₂	62
3.6 Estudio de la reacción KOH/brea de mesofase a temperatura programada (RTP).....	66
3.7 Isotermas de adsorción de H ₂	68
3.8 Microscopia óptica con luz polarizada.....	70

3.9 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	71
3.10 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	72
3.11 Difracción de rayos X (DRX).....	73
3.12 Fluorescencia de rayos X.....	74
3.13 Espectroscopía infrarroja (FTIR).....	75
3.14 Análisis elemental (CHNS).....	76
3.15 Análisis del contenido de metal – TG.....	77
3.16 Espectroscopia RAMAN.....	78
3.17 Referencias bibliográficas.....	79
4. Tratamiento Térmico de las Breas de Mesofase. Influencia en el Proceso de Activación.....	83
4.1 Introducción.....	83
4.2 Caracterización de las breas y coques.....	84
4.3 Porosidad de los carbones activados.....	91
4.4 Análisis de los gases producidos en el proceso de activación ...	96
4.5 Adsorción de hidrógeno.....	104
4.6 Conclusiones.....	107
4.7 Referencias bibliográficas.....	108
5. Adsorción de Hidrógeno Sobre Carbones Activados Preparados a Partir de Breas que Contienen B, Si, Ti y Fe.....	115
5.1 Introducción.....	115
5.2 Propiedades de los carbones.....	117
5.3 Propiedades de los carbones activados.....	124
5.4 Capacidad de adsorción de hidrógeno.....	131
5.5 Conclusiones.....	136

5.6 Referencias bibliográficas.....	137
6. Activación con KOH de Breas de Mesofase que Contienen Ti, V, Fe, Co, Ni y Cu.....	143
6.1 Introducción.....	143
6.2 Experimental.....	144
6.3 Propiedades de las breas dopadas.....	144
6.4 Propiedades de los carbones activados.....	150
6.5 Porosidad de los carbones activados.....	153
6.6 Influencia de la temperatura de activación en el desarrollo de la porosidad.....	160
6.7 Análisis del proceso de activación por RTP	163
6.8 El Mecanismo de la activación.....	169
6.9 Conclusiones	171
6.10 Referencias bibliográficas.....	172
7. Influencia del Ti, V, Fe, Co, Ni y Cu Como Dopantes de Carbones Activados en la capacidad de adsorción de H ₂	179
7.1 Introducción.....	179
7.2 Influencia del metal y de la porosidad en la capacidad de adsorción de hidrógeno	180
7.3 Influencia del porcentaje de metal en la capacidad de adsorción de hidrógeno.....	186
7.4 Influencia de la temperatura en la adsorción de hidrógeno. Calor de adsorción.....	190
7.5 Conclusiones	199
7.6 Referencias Bibliográficas	200
8. General Conclusions.....	207

9. Artículos Publicados	215
-------------------------------	-----



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Índice de Figuras

Figura 1.1. Contribución de distintas fuentes de energía primaria en el consumo mundial de energía ⁽³⁾	16
Figura 1.2. Relación entre la cantidad de hidrógeno adsorbido a -196°C y el área superficial. Círculos rojos, CNT y grafitos de elevada superficie. Cuadrados negros, diferentes materiales carbonosos. Línea roja, regresión lineal para todos los datos experimentales. Línea punteada azul, la cantidad máxima adsorbida teóricamente ⁽¹⁴⁾	22
Figura 1.3. Esquema del refinado del petróleo y los distintos residuos que se generan.	31
Figura 1.4. Estructura de los carbones grafitizables y no grafitizables sugerida por Franklin.	33
Figura 1.5. Esquema de formación de las esferas de mesofase.	35
Figura 3.1. Esquema del montaje experimental para la pirólisis del residuo de petróleo.....	59
Figura 3.2. Esquema del programa de calentamiento utilizado en activación.....	60
Figura 3.3. Esquema del montaje experimental utilizado para lavar los carbones.....	61
Figura 3.4. Esquema del programa del calentamiento utilizado en el tratamiento térmico de las breas.....	62
Figura 3.5. Imagen del equipo de adsorción utilizado para obtener las isothermas de adsorción.....	63
Figura 3.6. Grafica de $\log(V_{Liq})$ frente a $\log^2(P_0/P)$ utilizada para el cálculo del volumen de microporos.....	65
Figura 3.7. Imagen del equipo LMA-HyP.....	69

Figura 3.8. Esquema de las condiciones de reducción de la superficie de las muestras.	70
Figura 3.9. Microscopio óptico de luz polarizada.....	71
Figura 3.10. Equipo de microscopía electrónica de barrido utilizado (SEM).	72
Figura 3.11. Imagen del equipo de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) utilizado.....	73
Figura 3.12. Imagen del equipo de difracción de rayos X utilizado.	73
Figura 3.13. Imagen del espectrómetro de fluorescencia de rayos X.	75
Figura 3.14. Imagen del espectrómetro de IR utilizado.	76
Figura 3.15. Imagen del equipo utilizado para el análisis elemental de los carbones.....	76
Figura 3.16. Imagen del equipo de análisis térmico-gravimétrico utilizado.	77
Figura 3.17. Imagen del espectrómetro RAMAN utilizado.	79
Figura 4.1. Variación del espaciado interlaminar con la temperatura de pirólisis.	87
Figura 4.2. Variación del tamaño cristalino con la temperatura del tratamiento térmico.	88
Figura 4.3. Espectro raman de las breas tratadas termicamente a diferentes temperaturas.....	89
Figura 4.4. Variación del porcentaje atómico de hidrogeno en función de la temperatura del tratamiento térmico.	91
Figura 4.5. Isotermas de adsorción de N ₂ a -196°C de algunos carbones activados.	92

Figura 4.6. Evolución del volumen total (V_{Total}) , microporos (V_{Micro}) y microporos estrechos (V_{CO_2}) de los carbones activados en función de la temperatura del tratamiento térmico.	94
Figura 4.7. Perfiles de la evolución del hidrógeno durante la reacción a temperatura programada.	97
Figura 4.8 (a-b). Perfiles de la evolución de los gases CO y CO ₂ durante la reacción a temperatura programada.	100
Figura 4.9. Variación de la cantidad de H ₂ y CO evolucionada durante la activación de las muestras L, P, H, P650 y P750 frente a V_{Total} de poros.	102
Figura 4.10. Isotermas de adsorción de hidrógeno a 25°C hasta 100 bar de algunos carbones activados.	105
Figura 4.11. Relación entre la cantidad de hidrógeno adsorbido y el volumen de microporos: símbolos en rojo microporos estrechos (V_{CO_2}) y símbolos en azul microporos (V_{Micro}).	106
Figura 5.1. Fotografías con luz polarizada de las breas: (a) P; (b) PSi; (c) PB; (d) PTi; (e) PFe.	119
Figura 5.2. Espectros FTIR de las breas en la región 1900-650 cm ⁻¹	123
Figura 5.3. Micrografías de SEM de los carbones activados. (a) PFeA; (b) PA; (c) PSiA.	126
Figura 5.4. Isotermas de adsorción de N ₂ a -196°C de los carbones activados.	128
Figura 5.5. Distribución de tamaño de poros obtenida mediante la aplicación del método DFT.	129
Figura 5.6. Relación entre el área BET de los carbones activados y la altura del empaquetamiento cristalino (L_c).	131
Figura 5.7. Isotermas de adsorción de H ₂ : (a) -196°C; (b) 25°C.	132

Figura 5.8(a-b). Relación entre la cantidad adsorbida de H ₂ y el volumen de microporos.....	135
Figura 6.1. Micrografías de SEM de las breas, P2Feacac, P2Cuacac, P2Niacac.....	146
Figuras 6.2. Micrografías TEM de las breas P2Niacac, P2Feacac, P2Cuacac.....	148
Figura 6.3. Espectros de difracción de rayos X para las breas dopadas con 2% de Fe, Cu y Ni.....	149
Figura 6.4. Imágenes de SEM (A) y TEM (B) de la muestra P2FeacacA.....	150
Figuras 6.5. Espectros de DRX de los carbones activados: A) PA, P2VacacA y P2CoacacA, B) PXNiacacA, C) PXCuacacA y D) PXFeacacA.....	152
Figura 6.6. Isotermas de adsorción de N ₂ a -196°C de los carbones activados con 2% de metal.....	154
Figura 6.7. Distribución de tamaño de poros de los carbones dopados con 2 % de metal.....	155
Figura 6.8. Evolución de los volúmenes de poros con el contenido en metal a) expresado en gramo de muestra y b) expresado en gramo de carbón.....	156
Figura 6.9. Relación entre el V _{CO2} y V _{Micr} de los carbones activados.....	158
Figura 6.10. Relación entre el V _{Total} y V _{Micr} de los carbones activados...	159
Figura 6.11. Isotermas de adsorción de N ₂ a -196°C de los carbones activados a distintas temperaturas.....	161
Figura 6.12. Relación entre la temperatura de activación y el V _{Total} (A), V _{Micr} (B), V _{CO2} (C).....	163

Figura 6.13. Perfiles de los gases CO ₂ , CO y H ₂ obtenidos durante los experimentos de RTP.	165
Figura 7.1. Isotermas de adsorción de H ₂ a 25°C hasta 100 bar (a) y -196°C hasta 1 bar (b) de los carbones dopados con 2% de metal.	182
Figura 7.2. Relación entre la cantidad de H ₂ adsorbida a -196°C, 1 bar y V _{Micro} (a), y la cantidad de H ₂ adsorbido a 25°C, 100 bar y V _{CO2} (b).	184
Figura 7.3. Isotermas de H ₂ a 25°C hasta 100 bar de los carbones activados dopados con distintas concentraciones de Fe (a), Cu (b) y Ni (c).	187
Figura 7.4. Relación entre la cantidad adsorbida de hidrógeno a 25°C y 100 bar y el V _{CO2}	189
Figura 7.5. Isotermas de H ₂ a distintas temperaturas -78°C, 10°C, 25°C y 30°C de las muestras (a) PA (b) P2FeacacA (c) P2CuacacA (d) P10CuacacA.	191
Figura 7.6. Capacidad de adsorción de hidrógeno a 100bar en función de la temperatura.	192
Figura 7.7. Representación de Van't Hoff y la distribución del calor de adsorción en función de la cantidad adsorbida para los carbones (a-b) PA, (c-d) P2FeacacA, (e-f) P2CuacacA y (g-h) P10CuacacA.	195
Figura 7.8. Calor isostérico de los carbones PA y P10CuacacA calculadas utilizando Clausius-Clapeyron a partir de las isotermas de Sips.	198



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Índice de Tablas

Tabla 3.1. Óxidos considerados para el cálculo del porcentaje de metal en los carbones.	78
Tabla 4.1. Algunas propiedades de las breas.	85
Tabla 4.2. Valores deducidos de los difratogramas de rayos X de las breas y coques.	86
Tabla 4.3. Cantidades de gases liberados de las muestras durante el RTP.	99
Tabla 5.1. Características de las breas de mesofase.	117
Tabla 5.2. Propiedades de los carbones activados.	125
Tabla 6.1. Contenido en cenizas y de metal de los carbones activados.	145
Tabla 6.2. CO ₂ , CO y H ₂ liberado durante los experimentos de RTP.	167
Tabla 7.1 Características de la textura porosa deducidas a partir de las isothermas de adsorción de N ₂ a -196°C y CO ₂ a 0°C.	181
Tabla 7.2 Análisis del contenido en metal de los carbones activados dopados por TG.	188

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Introducción

1. Introducción

1.1 El hidrógeno como vector energético

1.2 Adsorción de hidrógeno en materiales carbonosos

1.3 Carbón activado

1.4 Activación química con KOH

1.5 Del residuo de petróleo a la brea de mesofase

1.6 Textura óptica de las breas de mesofase

1.7 Breas de mesofase dopadas

1.8 Referencias bibliográficas



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1. Introducción

La crisis del petróleo de 1973, también conocida como primera crisis del petróleo, comenzó a raíz de la decisión de la Organización de Países Árabes Exportadores de Petróleo de no exportar más crudo a los países que habían apoyado a Israel durante la guerra del Yom Kippur, que enfrentaba Israel con Siria y Egipto. Esta medida incluía a Estados Unidos y a sus aliados de Europa Occidental. El aumento del precio unido a la gran dependencia del petróleo que tenía el mundo industrializado provocó un fuerte efecto inflacionista y una reducción de la actividad económica de los países afectados. Debido a la interdependencia mundial a nivel social y económico, los países industrializados importadores de petróleo no comunistas asistieron a una repentina inflación y una recesión económica. Las escuelas y oficinas en muchos países de EEUU tuvieron que cerrar a menudo para ahorrar el combustible de la calefacción, y las fábricas tuvieron que reducir la producción y despedir trabajadores. Estos países que se vieron afectados por la crisis respondieron con una serie de medidas permanentes para frenar su dependencia energética exterior al petróleo. En muchos países se adoptaron medidas como la implementación del horario de verano, reducción de la potencia y tamaño de los automóviles, reducción de los límites de velocidad en las autovías, entre otras, con la intención de reducir el consumo de petróleo⁽¹⁾. Los gobiernos también tomaron medidas a medio y largo plazo creando, por ejemplo, la Reserva Estratégica de Petróleo de EEUU, en 1975, o implementado programas de desarrollo de fuentes de energía alternativa, como el programa "Pró-álcool" creado por el gobierno brasileño en 1975 para la sustitución en gran escala de los combustibles vehiculares derivados del petróleo⁽²⁾.

Desde entonces el mundo ha sufrido varias crisis debido al agotamiento de pozos de petróleo y cada vez es más necesario el desarrollo de fuentes de energía alternativas al petróleo. En la Figura 1.1 se presenta una gráfica de la contribución de distintas fuentes de energía primaria en el consumo mundial energético de los últimos 40 años, así como una perspectiva para los próximos 20 años. Aunque actualmente el petróleo (Oil) sigue siendo la principal fuente de energía primaria, ya que representa el 34,8 % del consumo global de energía, su contribución es cada vez menor, en favor de la contribución del gas natural, la cual viene creciendo constantemente desde 1970. También se puede observar que en los últimos años las fuentes de energía renovables, aunque representen un porcentaje pequeño, han aumentado mucho su importancia en el panorama mundial⁽³⁾.

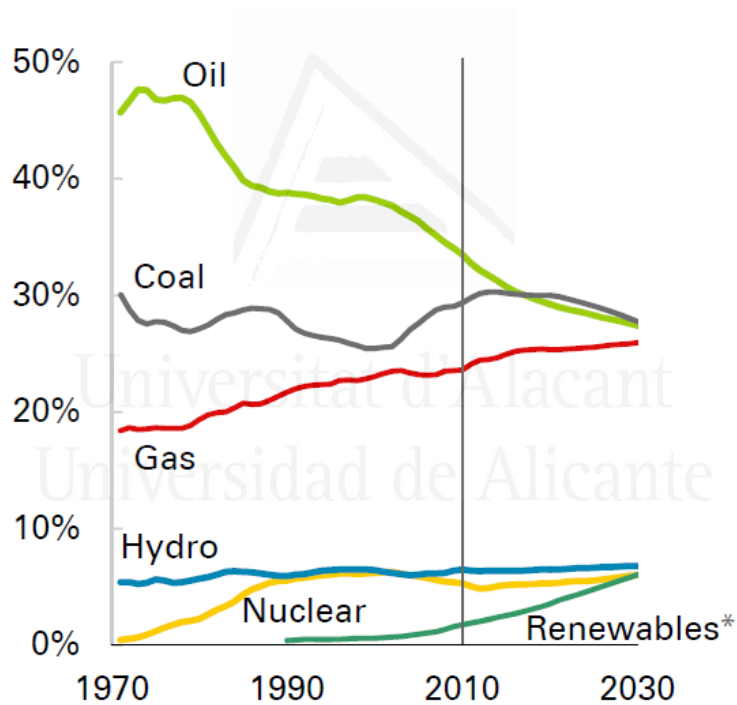


Figura 1.1. Contribución de distintas fuentes de energía primaria en el consumo mundial de energía⁽³⁾.

Además de la problemática energética, las reflexiones sobre los problemas medioambientales ya no quedaban limitadas a los círculos ecologistas. El tema medioambiental comienza, a partir del final de los años 70, a formar parte de los problemas que causan preocupación a nivel gubernamental. Sin embargo, los gobiernos no reconocieron verdaderamente la necesidad de una “cooperación mundial” hasta el año 1992, durante la Cumbre de la Tierra en Río de Janeiro. Dicha cooperación es más evidente para abordar el problema del cambio climático en comparación con ciertos problemas ecológicos que causan estragos a escala regional o territorial de un país, ya que el cambio climático representa una amenaza global al planeta. La toma de conciencia por la comunidad internacional del problema medioambiental, la adopción de la Convención Marco sobre el cambio climático en Río de Janeiro en 1992⁽⁴⁾, y luego el protocolo de Kyoto⁽⁵⁾ en 1997, bautizaron el comienzo de una nueva fase de políticas concertadas entre diferentes países. Su desarrollo no ha estado libre de problemas, ya que pone en cuestión los mecanismos de crecimiento del Norte y del Sur, y pone de relieve el tema crucial de la energía.

El aumento del nivel de dióxido de carbono en la atmósfera y su relación con el calentamiento global del planeta resultan cada vez más importantes. El impacto real de dicho calentamiento sobre el planeta es incierto. Sin embargo, las futuras generaciones se enfrentarán a graves problemas a no ser que haya un avance tecnológico continuo con vistas a reducir la cada vez más alta dependencia socio-económica de los países por combustibles fósiles.

En este contexto no cabe duda que las fuentes de energías renovables y limpias son una importante alternativa para la contención de la polución y para reducir la dependencia de los combustibles fósiles. La energía renovable se obtiene de fuentes naturales teóricamente inagotables, bien porque poseen una inmensa cantidad de energía, como

la radiación solar, o bien porque son capaces de regenerarse por medios naturales, como los aceites extraídos de las plantas. En este contexto el hidrógeno representa un vector energético de futuro, ya que produce una combustión limpia y puede ser producido a partir de fuentes renovables.

1.1 El hidrógeno como vector energético

El hidrógeno se prevé como el principal vector energético del futuro. Es un combustible limpio (su combustión produce únicamente vapor de agua) y puede ser utilizado para la obtención de electricidad mediante el uso de pilas de combustible. A partir de los años 70, los científicos empezaron a multiplicar sus esfuerzos para encontrar y mejorar los medios de producción de hidrógeno. Las principales tecnologías actuales para la obtención de hidrógeno se basan en el reformado de hidrocarburos, principalmente metano, y en la oxidación parcial de fracciones pesadas del petróleo⁽⁶⁾. Sin embargo, teniendo en cuenta la disponibilidad cada vez más limitada de los combustibles fósiles, así como los problemas inherentes a las emisiones netas de CO₂ que conlleva su utilización, cada vez se considera más importante el desarrollo de procesos que permitan obtener hidrógeno a partir de fuentes renovables.

La biomasa y sus productos derivados son considerados como potenciales fuentes renovables de hidrógeno (bio-hidrógeno). Así, la biomasa puede gasificarse o pirolizarse para obtener gas de síntesis (CO + H₂), que puede ser usado directamente para la obtención de energía en una turbina de gas, o convertido en diferentes productos químicos (metanol, dimetil-éter, hidrocarburos, etc.), mediante procesos catalíticos⁽⁷⁾. Muchos de esos productos pueden ser utilizados directamente como combustibles líquidos. El principal problema de estos procesos catalíticos es la formación de alquitranes y residuos carbonosos, que reduce la eficiencia de los catalizadores⁽⁷⁾.

El hidrógeno, una vez obtenido, puede ser utilizado en pilas de combustible para obtener energía eléctrica mediante la reacción electroquímica entre hidrógeno y oxígeno. Este proceso puede aplicarse en fuentes estacionarias o móviles, y se conocen diferentes tipos de pilas que van desde las que utilizan una membrana intercambiadora de protones "Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)" hasta las pilas de combustible de óxidos sólidos "Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)". Puesto que esta tecnología es limpia y está exenta de emisiones de gases de efecto invernadero⁽⁸⁾, los vehículos dotados de pilas de combustible "Fuel Cell Vehicles (FCVs)" figuran como una de las pocas tecnologías disponibles alternativas a la combustión de la gasolina y gasóleo.

El hidrógeno presenta varias ventajas como vector de energía móvil. Una de las más interesantes es su densidad energética por unidad de masa, mayor que la de los demás combustibles. Sin embargo, el hidrógeno tiene muy baja densidad en condiciones normales (STP, densidad = 0,0899 Kg/m³), lo que origina un problema para almacenarlo. De acuerdo con las indicaciones del Departamento Americano de Energía (DOE), se necesitan alrededor de 2,9 kg de hidrógeno para tener una autonomía de conducción de unos 500 km. En condiciones normales de temperatura y presión esta cantidad de hidrógeno ocuparía 35000L, mientras que el depósito de un vehículo suele tener alrededor de 60L. Para introducir estos 2,9 Kg en 60 L es necesario aumentar la presión hasta valores relativamente altos (superiores a los 100 bar) lo que aumentaría el riesgo de accidentes en caso de colisiones.

Otros métodos de aumentar la densidad del hidrógeno son: almacenamiento físico bajando la temperatura, llegando incluso a la licuefacción, almacenamiento químico utilizando portadores irreversibles (metanol...) o hidruros metálicos, y adsorción de hidrógeno en sólidos adsorbentes⁽⁹⁻¹²⁾. Este último método se presenta como una opción interesante ya que la producción de adsorbentes tiene un coste

relativamente barato, la adsorción es un proceso reversible, rápido y permite trabajar a temperatura ambiente. Entre los adsorbentes que han sido estudiados destacan los materiales de carbón. Tanto los cálculos teóricos como algunos resultados experimentales indican que determinados materiales nanoestructurados de carbono permiten almacenar a temperatura ambiente cantidades de hidrógeno próximas al 3% en peso. Entre los materiales más prometedores caben destacar los grafitos nanoestructurados con un espaciado entre láminas de 0.8nm, nanotubos y “buckyballs” decorados con metales de transición, con estructuras análogas a las de organometálicos, y los carbones activados con gran volumen de microporos estrechos⁽¹⁰⁾. Estos últimos presentan la ventaja respecto a los anteriores en que su producción a escala industrial no plantea actualmente ninguna dificultad tecnológica.

1.2 Adsorción de hidrógeno en materiales carbonosos

La adsorción física de hidrógeno sobre la superficie de un sólido está basada en las interacciones por fuerzas de dispersión de London (E_{S-H_2}) entre el gas y el sólido. La energía de la interacción entre el adsorbente (S) y la molécula de hidrógeno (H_2) sigue aproximadamente la siguiente relación:

$$E_{S-H_2} \sim \frac{\alpha_{H_2} \cdot \alpha_S}{R^6}$$

donde α es la polarizabilidad (de la superficie y del hidrógeno) y R es la distancia de interacción⁽¹⁰⁾. Teniendo en cuenta que la polarizabilidad del hidrógeno no cambia, la única forma de aumentar la energía de interacción entre el hidrógeno y la superficie es cambiando la naturaleza química de la superficie.

Además de la polarizabilidad de la superficie, la temperatura y la presión de trabajo afectan a la cantidad de hidrógeno adsorbida. La

dependencia de la cantidad de hidrógeno adsorbida con la temperatura y la presión puede ser descrita por la relación de Langmuir. Así, para un determinado grado de cubrimiento (θ), tenemos que:

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial 1/T}\right)_{\theta} = \frac{E_{ad}}{R}$$

En la práctica se ha observado un aumento lineal de la cantidad adsorbida con el aumento de la presión⁽¹³⁾. También se ha comprobado que en condiciones criogénicas, los nanotubos de carbono fueron capaces de adsorber un 8% en peso de hidrógeno a 120 bar, mientras que a temperatura ambiente su capacidad de adsorción es tan solo 0,7% en peso de hidrógeno.

En general, se admite que el hidrógeno se adsorbe formando una monocapa sobre la superficie del sólido. Una vez formada la monocapa, la formación de la segunda capa resulta difícil porque la adsorción se lleva a cabo, habitualmente, a temperaturas superiores a la temperatura de ebullición del hidrógeno, -252°C, y a dichas temperaturas la interacción del gas con el adsorbato es muy débil⁽¹⁴⁾. Por lo tanto, la máxima cantidad de hidrógeno que un material puede adsorber puede ser estimada como la cantidad de hidrógeno empaquetada en la monocapa. Si se considera que la estructura de empaquetamiento del hidrógeno adsorbido es parecida a la de una red cúbica centrada en las caras, el área mínima para la adsorción de 1 mol de hidrógeno es de 85,9 m²/mol. Considerando que el área superficial de una hoja de grafeno tiene 2630 m²/g, la cantidad máxima de hidrógeno que puede ser adsorbida en este sistema es de aproximadamente 3% en masa de hidrógeno⁽¹⁰⁾. Sin embargo, estos valores sólo pueden ser alcanzados a temperaturas muy bajas.

Aproximaciones teóricas permiten estimar la cantidad máxima de hidrogeno adsorbida a partir del área superficial (S_{spec}) de acuerdo a la

siguiente relación: $m_{\text{ads}}\% \approx S_{\text{spec}} \times 2,27 \times 10^{-3}$ ⁽¹⁴⁾. De ser así un carbón con 2600 m²/g puede adsorber un 6% de hidrógeno en masa. Esta cantidad está en consonancia con las estipuladas por el Departamento de Energía Americano para aplicaciones prácticas del hidrógeno como vector energético⁽¹⁵⁾. Desafortunadamente, estos cálculos teóricos dan una sobrestimación de la capacidad de adsorción de los materiales de carbón. La Figura 1.2 presenta una gráfica dónde se relacionan la cantidad de hidrógeno adsorbida a -196°C en función del área superficial para diferentes materiales carbonosos. Se puede observar en la Figura 1.2 que cuanto mayor es el área superficial, los datos experimentales se alejan más del cálculo teórico.

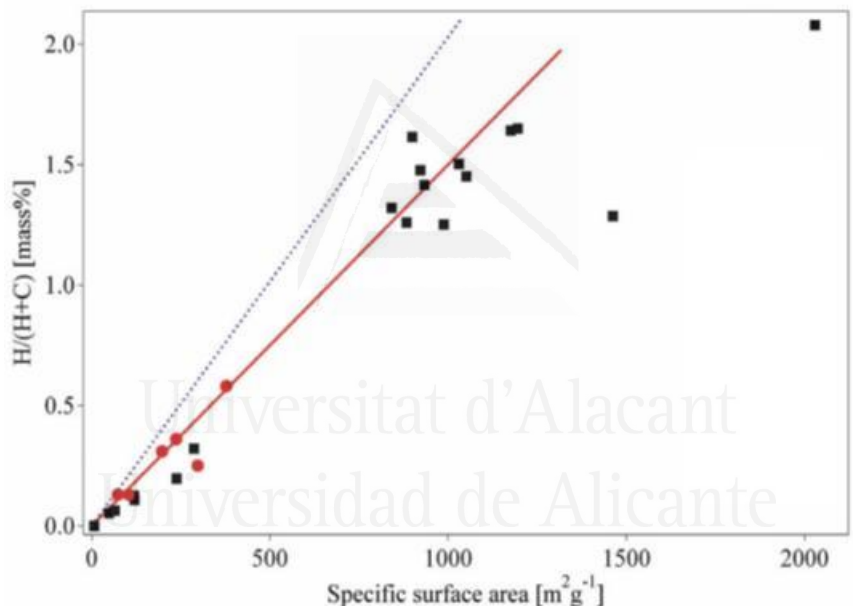


Figura 1.2. Relación entre la cantidad de hidrógeno adsorbido a -196°C y el área superficial. Círculos rojos, CNT y grafitos de elevada superficie. Cuadrados negros, diferentes materiales carbonosos. Línea roja, regresión lineal para todos los datos experimentales. Línea punteada azul, la cantidad máxima adsorbida teóricamente ⁽¹⁴⁾.

De entre los distintos materiales carbonosos, el carbón activado presenta ventajas para el almacenamiento de hidrógeno, ya que posee un área superficial elevada, un sistema de electrones π con una cierta polarizabilidad (dependiendo del material de partida), una buena estabilidad térmica que permite trabajar en un amplio rango de temperaturas y bajo coste de producción frente a otros materiales nanoestructurados.

Frost y Snurr⁽¹⁶⁾ apuntaron que la capacidad de almacenamiento de los adsorbentes, especialmente a altas presiones, se puede mejorar si se modifica el adsorbente con el fin de aumentar el calor isostérico de adsorción. Furukawa et al.⁽¹⁷⁾ han encontrado que el calor isostérico de adsorción de hidrógeno para el MOF-177 es de 4,4 KJ/mol a -196°C. Zhou et al.⁽¹⁸⁾ han observado que el calor isostérico de adsorción del hidrógeno en superficies carbonosas puede variar de un material a otro, encontrando valores de 1,7 KJ/mol y 6,4 KJ/mol para nanotubos de carbono y carbón activado, respectivamente, en el rango de -40°C a 25°C. Más recientemente, Schmitz et al.⁽¹⁹⁾ han encontrado una variación del calor isostérico de adsorción de hidrógeno entre 4 a 5,7 KJ/mol para materiales adsorbentes comunes tales como MOF-5, CuBTC, MIL-53, MIL-101, Norit R0.8 y el Takeda 4A. En un reciente estudio Bhatia y Myers⁽²⁰⁾ afirman que el valor del calor isostérico de adsorción de hidrógeno óptimo para el almacenamiento y la liberación de hidrógeno debe ser cercano a 15kJ/mol.

Una posibilidad de aumentar la energía de interacción del hidrógeno con los adsorbentes carbonosos es la incorporación de metales de transición a estos materiales, ya que aumentaría el número de sitios con más energía para la adsorción. Conviene que el hidrógeno se adsorba en la forma molecular, para que tenga una cinética rápida de adsorción/desorción⁽²¹⁾. En consecuencia, un buen control del tamaño de partícula del metal, y la optimización de las condiciones de activación para

aumentar el volumen de microporos son medidas que posiblemente permitan alcanzar el valor óptimo de calor isostérico de adsorción^(20,22).

Algunos autores han adicionado metales nobles a carbones activados microporosos con vistas a aumentar la capacidad de almacenamiento de estos materiales por efecto de “spillover”^(21,23-25). El efecto de “spillover” del hidrógeno es definido como la quimisorción disociativa de la molécula de hidrógeno sobre la superficie del metal y la subsecuente migración de los átomos de hidrógeno hacia a la superficie del soporte⁽²⁶⁾. La migración del hidrógeno atómico del metal hacia a la superficie vecina depende del contacto íntimo entre el soporte y el metal ya que existen barreras físicas y energéticas muy grandes para la migración⁽²⁶⁾. Por eso, una buena interacción entre ambos es muy importante para el proceso de “spillover”⁽²⁷⁾.

La amplia variedad de métodos para la incorporación del metal en el soporte descritas en la literatura y la poca reproducibilidad de los resultados dificulta la comparación entre materiales. La forma más común de dotar a los carbones activados de metales es la impregnación por vía húmeda. En este método, a un carbón activado se añade una disolución que contiene el metal de interés, y en seguida se evapora el disolvente quedando el metal en el carbón^(21,28,29). El problema en este método es que muchas veces las partículas metálicas bloquean parte de la microporosidad. Además, conseguir una buena interacción metal carbón es difícil con este método. En este trabajo se ha optado por la copirólisis de un residuo de petróleo y distintos compuestos de metales y semimetales para obtener una matriz carbonosa dopada con los metales, la cual se activa para obtener el carbón activado.

1.3 Carbón activado

El término carbón activado es utilizado para designar materiales sintéticos, ricos en carbono que poseen una porosidad desarrollada. En general, estos materiales, por poseer un área superficial elevada, y poca especificidad de adsorción y son utilizados como adsorbentes universales. Pero la estructura porosa de un carbón activado se puede diseñar para que tenga un tamaño de poros determinado, confiriendo al carbón activado nuevas posibilidades de aplicación en distintas ramas de la ciencia. Entre ellas se puede destacar la separación de mezclas gaseosas o el almacenamiento de gases. El carbón activado es muy utilizado para la purificación de efluentes líquidos y gaseosos por retención de contaminantes, desodorización, decoloración, etc.

El carbón activado se obtiene a partir de diversas materias primas ricas en carbono de origen vegetal o mineral, como madera, cáscara o semilla de frutos, carbón mineral, residuo de petróleo, brea, coque, etc⁽³⁰⁾. En general, estos materiales son previamente carbonizados para aumentar el contenido de carbono, y posteriormente sometidos a un proceso de activación, en el cual se desarrolla la porosidad del material. El proceso de activación puede ser "físico", utilizando como agentes activantes CO₂, aire, H₂O, etc, o químico, utilizando como agente activantes hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos, ZnCl₂, ácido fosfórico, etc⁽³¹⁻³⁵⁾. La cantidad y el tamaño de los poros generados en el proceso de activación depende de muchos factores, entre los cuales se pueden destacar: el tipo de agente activante utilizado, la temperatura a la cual se realiza la activación, la cantidad de agente activante, el tipo de precursor, la forma de mezclado entre precursor y agente activante, tamaño de partícula del precursor, etc^(31,34,36-39).

La activación física consiste básicamente en una gasificación controlada del carbonizado. En este proceso se calienta el material a una

temperatura entre 800 y 1000°C en una atmósfera reactiva donde se eliminan átomos de carbono de manera selectiva llevando a la formación de la porosidad⁽⁴⁰⁾. El grado de activación, en general, es expresado en función del grado de quemado de la muestra, “burn off”, que representa el porcentaje de masa perdida en relación a la masa inicial. Una de las ventajas de este proceso es que no utiliza reactivos químicos y tras el calentamiento no es necesaria una etapa de lavado del material⁽³⁰⁾.

La activación química consiste, básicamente, en la reacción del precursor con un agente químico, para formar la porosidad. Para ello, el precursor se impregna con el agente activante. Posteriormente, la mezcla es sometida a un tratamiento térmico a temperaturas relativamente bajas, en general por debajo de 600°C, en atmósfera inerte. El material resultante es lavado para eliminar los residuos del proceso de activación y los restos del agente activante, para así obtener el carbón activado. La activación química tiene la ventaja de utilizar temperaturas más bajas que en la activación física y el rendimiento en carbón activado suele ser más elevado. En este trabajo se optó por la activación química con KOH, muy adecuada para desarrollar la porosidad, de breas de mesofase y coques, los precursores que van a utilizarse en este trabajo. Más adelante se describirá con más detalle la activación química con KOH.

Los carbones activados presentan poros de tamaños variados. Según la IUPAC⁽⁴¹⁾, los poros pueden ser clasificados de acuerdo a su tamaño en:

- ✓ Macroporos – donde el tamaño del poro es superior a 50 nm. La adsorción en estos poros es muy baja, prácticamente despreciable, pero facilita el acceso del gas al interior de las partículas.
- ✓ Mesoporos – donde el tamaño del poro se encuentra entre 2 y 50 nm. En estos poros suele darse la condensación

capilar. El adsorbato condensa formando un menisco que da lugar en algunos casos a la aparición de los ciclos de histéresis en las isothermas de adsorción.

- ✓ Microporos – donde el tamaño del poro es igual o inferior a 2 nm. Estos poros son responsables de la capacidad de adsorción del carbón activado. La proximidad de las paredes en el interior de los microporos exalta el potencial de adsorción, y los gases son fuertemente retenidos en estos poros. Los microporos pueden ser divididos en dos tipos: los microporos estrechos cuya anchura es inferior a 0,7 nm y los microporos anchos cuya anchura esta comprendida entre de 0,7 y 2 nm.

En el seno de los sólidos porosos y, concretamente, en los microporos, la energía de interacción entre las moléculas de adsorbato y la superficie es bastante mayor que la correspondiente a una superficie no porosa. Lógicamente, la magnitud de la energía de adsorción dependerá de la forma del poro, aunque depende más de su tamaño y de las propiedades fisicoquímicas de la molécula de adsorbato. En el caso del hidrógeno, por ser una molécula pequeña y poco polarizable, se necesita un tamaño de poro muy pequeño, en el rango de los microporos estrechos.

Para desarrollar una microporosidad estrecha, además de controlar el proceso de activación del carbón hay que elegir un precursor adecuado. En la bibliografía se observa diversos precursores de carbón activado utilizados para la adsorción y almacenamiento de gases, tales como carbón mineral⁽⁴²⁾, fibras de carbón⁽⁴³⁾, materiales lignocelulósicos como hueso de melocotón, hueso de aceituna, cáscara de coco^(44,45), azúcares⁽⁴⁶⁾, breas de petróleo o de carbón ^(47,48) y coques^(49,50), entre otros.

El uso de un residuo de petróleo como precursor presenta algunas ventajas para diseñar un carbón activado. Primero porque dependiendo de

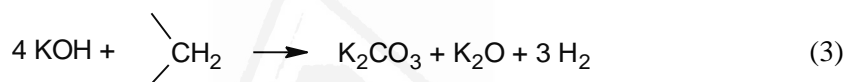
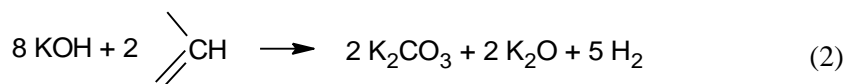
las condiciones de pirólisis se puede obtener una brea o un coque. Y segundo porque la composición del precursor y el control de las condiciones de pirólisis determinan el grado de carbonización y microestructura de la brea de partida, factores determinantes de las propiedades texturales específicas^(47,51) del carbón activado.

1.4 Activación química con KOH

La activación química con hidróxidos alcalinos, LiOH, NaOH, KOH, etc., es reconocida como uno de los métodos más útiles para la obtención de carbones activados con elevada área superficial. Algunos estudios muestran que para un precursor carbonoso dado, lignocelulósico, coques, breas, carbón de origen mineral grafitizable o no, se obtienen mejores resultados de acuerdo al hidróxido utilizado⁽⁵²⁾. Sin embargo la gran variación en las condiciones experimentales y en la estructura del precursor de carbón hace difícil obtener un conclusión clara sobre cual hidróxido utilizar. El hidróxido potásico, entre los tres hidróxidos anteriormente citados, es el agente activante que suele llevar a la obtención de carbones activados con mayor desarrollo de la porosidad y con mayor rendimiento cuando se utilizan precursores con estructura carbonosa con un cierto orden⁽⁵²⁾. En este trabajo se ha utilizado el KOH como agente activante para la obtención de carbones activados a partir de breas de mesofase.

Las variables experimentales que más típicamente se han analizado en la bibliografía en relación con la activación química con KOH son la relación agente activante / precursor carbonoso, el tiempo del tratamiento térmico y la temperatura⁽⁵²⁻⁵⁷⁾. Además de estas tres variables, el grado de carbonización del precursor^(49,51), el método de mezclado^(52,54), el flujo de gas usado durante el tratamiento térmico⁽⁵⁸⁾, el tamaño de partícula^(54,55), entre otros, son factores que deben tenerse en cuenta.

La activación, consiste básicamente en eliminar átomos de carbono del precursor carbonoso formando así la estructura porosa del carbón activado. En la activación con KOH, éste reacciona con el precursor carbonoso durante el tratamiento térmico. Se han propuesto en la bibliografía numerosas reacciones que pueden explicar la activación del carbón con el KOH. Las más aceptadas son la presentadas por Ottawa et al.⁽⁵⁹⁾, reacción (1) y las propuestas por Yamashita et al.⁽⁶⁰⁾ reacciones (2) y (3):



En ellas, el KOH reacciona con el precursor carbonoso formando carbonato potásico, óxido potásico y potasio metálico, que son eliminados posteriormente en la etapa de lavado, exponiendo la estructura porosa del carbón activado.

El hidróxido potásico, como se muestra en los trabajos anteriores, permite obtener carbones activados con una distribución de tamaño de poros variable dependiendo de las condiciones experimentales seleccionadas. Es decir, cambiando las condiciones de preparación se pueden obtener carbones activados desde esencialmente microporosos hasta otros donde el volumen de meso y macroporos sea predominante. En este trabajo las condiciones de activación se han seleccionado para obtener carbones activados con gran volumen de microporos estrechos, teniendo en cuenta que el precursor es una brea de mesofase obtenida a

partir del residuo de petróleo denominado fuel-oil de pirólisis (PY). Dado que la estructura de la brea tiene importancia en las propiedades del carbón activado se va a detallar a continuación el origen del residuo de petróleo, y los fenómenos que ocurren durante la pirólisis para formar la brea.

1.5 Del residuo de petróleo a la brea de mesofase

El petróleo es una mezcla compleja de compuestos químicos, esencialmente hidrocarburos y representa uno de los estados intermedios de transformación de la materia orgánica procedente de los organismos vivos en grafito y metano. Los hidrocarburos coexisten en fase sólida, líquida y gas y se dividen, en función de sus características químicas, en cuatro grandes grupos:

- ✓ Parafinas e iso-parafinas, que son, respectivamente, cadenas saturadas lineales o ramificadas.
- ✓ Olefinas, o cadenas con dobles enlaces.
- ✓ Naftenos, que son moléculas cíclicas saturadas.
- ✓ Aromáticos, o ciclos de seis átomos de carbono con dobles enlaces conjugados deslocalizados.

No todo el petróleo crudo es explotado comercialmente. Después de su transformación, quedan residuos que suponen una importante cantidad de toneladas anuales. El almacenamiento o la eliminación de estos residuos supone un grave problema para la industria petrolera. A fin de solucionarlo, durante las últimas décadas se han desarrollado nuevas aplicaciones comerciales de los residuos de petróleo, entre las que destacan la producción de coque para la fabricación de electrodos de carbono y para su empleo como combustible⁽⁶¹⁾ y, más recientemente, la producción de materiales carbonosos de altas prestaciones, como fibras de

carbón⁽³⁶⁾, mesofase autosinterizable y grafitos⁽⁶²⁻⁶⁴⁾ y hasta carbones activados⁽⁴⁸⁾.

La Figura 1.3 presenta un esquema del refino del petróleo donde se muestra los distintos residuos. Dependiendo de la etapa de donde se obtienen se puede estimar la composición química y el tipo de moléculas orgánicas presentes.

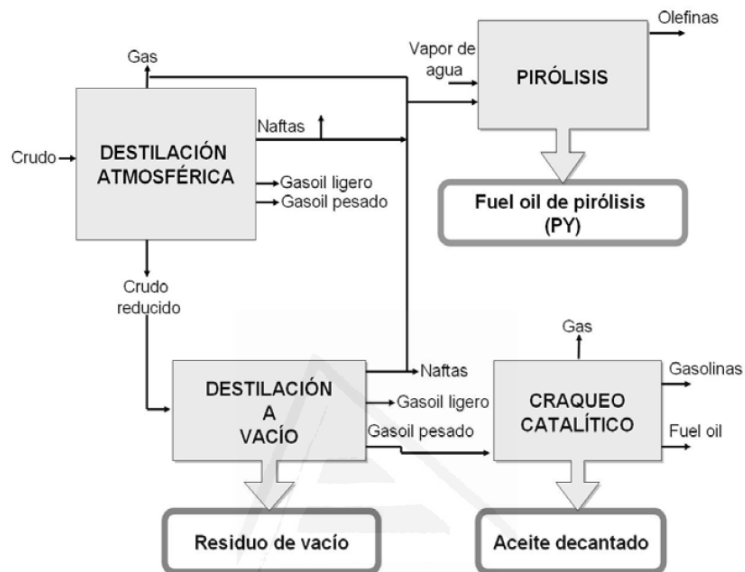


Figura 1.3. Esquema del refino del petróleo y los distintos residuos que se generan.

En este trabajo se ha utilizado el residuo fuel-oil de pirólisis (PY), el cual se obtiene a partir de los restos de craqueo de naftas ligeras en presencia de vapor de agua para la producción de olefinas ligeras como etileno, propileno y butadieno, muy utilizadas en la industria petroquímica. Dicho residuo PY es altamente aromático, muy denso y con bajo contenido de impurezas. Se destina a la producción de coque de recarburación, empleado para ajustar el contenido en carbono en la fabricación de acero. En nuestro caso, se ha empleado para preparación de breas de mesofase, un material carbonoso grafitizable.

Los materiales carbonosos, independiente de su origen, pueden ser divididos en dos grandes grupos, los materiales grafitizables y los no grafitizables. Los carbones grafitizables son aquellos que pueden transformarse en grafito mediante un tratamiento térmico en atmósfera inerte a 3000°C y presión atmosférica o menor. Los carbones grafitizables se forman a partir de precursores que pasan a través de un estado fluido durante su pirólisis, donde se obtiene el orden cristalino necesario para la subsiguiente grafitización⁽⁶⁵⁾. Este elevado ordenamiento se establece mediante la formación de un sistema de cristales líquidos formados por apilamiento de moléculas aromáticas de elevado peso molecular, conocido como mesofase carbonosa, la cual se obtiene a partir de la fase líquida, isótropa, que se ha formado durante la pirólisis del residuo de petróleo⁽⁶⁶⁾.

En cambio, los carbones no grafitizables o chars no pueden ser transformados en grafito tras un tratamiento térmico a 3000°C. Se forman a partir de precursores que no pasan a través de una fase fluida durante la pirólisis, como la madera, huesos y cáscaras de frutas, celulosa, poliacrilonitrilo (PAN), resinas, etc, o si lo hacen no forman una fase de cristal líquido⁽⁶⁵⁾. El carbón mantiene la estructura original del precursor y presenta, por lo tanto, un número pequeño de láminas empaquetadas y un ordenamiento cristalino limitado, a diferencia de los carbones grafitizables⁽⁶⁷⁾.

Uno de los primeros intentos de modelización de la estructura de los carbones grafitizables y no grafitizables más plausible fue realizado por Franklin en 1951⁽⁶⁸⁾. Su modelo utiliza como unidades básicas pequeños cristales de grafito que contienen un pequeño número de láminas, conectadas por puentes entrecruzados. La Figura 1.4 presenta un esquema de la estructura de los carbones grafitizables y no grafitizables sugerida por Franklin.

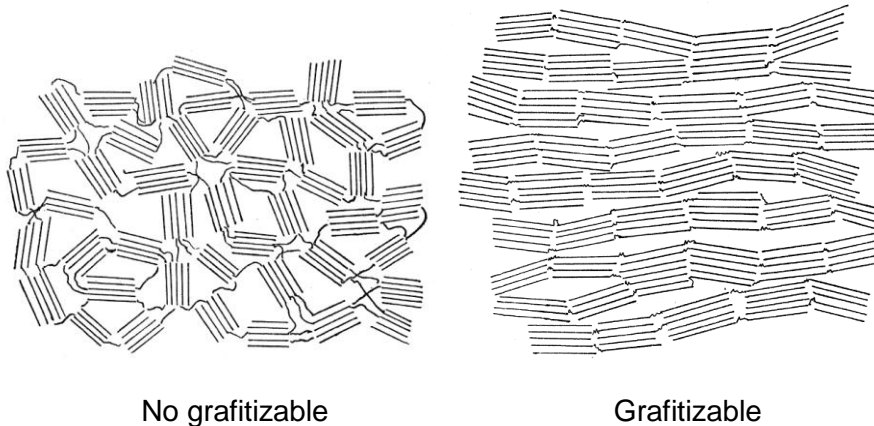


Figura 1.4. Estructura de los carbones grafitizables y no grafitizables sugerida por Franklin.

Franklin propone que el ordenamiento de la estructura en los carbones no grafitizables es más limitado que en los carbones grafitizables debido a la existencia de fuertes puentes que conectan los pequeños cristales, puentes que se forman a bajas temperaturas, en las primeras etapas de carbonización del material. Además de la estructura desordenada que poseen, estos puentes dificultan el aumento del tamaño de los cristales a largo de la carbonización ya que la cantidad de energía necesaria para desplazar estas estructuras es cada vez más grande. En el caso de los carbones grafitizables, la formación y alineamiento de estructuras más ordenadas que ocurre en las primeras etapas del proceso de carbonización (sobre todo en la etapa de cristal líquido) y la presencia de puentes débiles conectando los cristales grafiticos hace que el movimiento de las estructuras requiera menos energía, siendo el ordenamiento más favorable⁽⁶⁸⁾.

La pirólisis de un residuo de petróleo lleva la formación de carbones grafitizables. Esto ocurre porque durante la pirólisis se pasa por una fase de cristal líquido denominada mesofase carbonosa. La formación de la mesofase se estudia como un proceso de crecimiento molecular que implica a moléculas planas y de elevado peso, denominadas mesógenos.

La mesofase se forma en una etapa concreta del proceso de pirólisis o cuando el material se encuentra en fase líquida. La complejidad de las reacciones de la formación de mesofase a partir de un residuo de petróleo hace que muchos autores⁽⁶⁹⁻⁷⁴⁾ hayan empleado como precursores moléculas orgánicas sencillas, generalmente, moléculas aromáticas policíclicas.

El peso molecular medio de la brea de partida es alrededor de 200 uma. A 200°C, la energía cinética de las moléculas es superior a la energía de cohesión (van der Waals) de las mismas, por lo que el fluido es isótropo. A dichas temperatura comienza las primeras reacciones que generan radicales libres, las cuales reaccionan con otras moléculas aromáticas. La energía de formación de los radicales π (en sistemas conjugados o aromáticos) es mucho menor que la de los radicales σ (en cadenas alifáticas o no conjugados). Uno de los factores que hacen que el proceso de pirólisis sea tan complicado es el elevado número de sitios moleculares susceptibles de reacción⁽⁷⁵⁾. Las reacciones de polimerización, condensación, transferencia de hidrógeno y reordenamiento estructural son las más frecuentes durante la pirólisis y son acompañadas por desprendimiento de hidrógeno y de pequeñas moléculas orgánicas.

Las reacciones de polimerización se producen en dos dimensiones, y junto con las reacciones de condensación, dan lugar a las moléculas cada vez mayores, más o menos planas. A temperaturas por encima de 400°C, y como consecuencia de estas reacciones, el peso molecular medio de la brea aumenta hasta 600 – 900 uma. En este punto, se han generado moléculas planas de tamaño y peso suficiente para que su energía de cohesión, las fuerzas de van der Waals, supere a la energía cinética. Así, estas grandes moléculas, también llamadas mesógenos, permanecen unidas tras una colisión y se van agrupando para generar una nueva fase en el medio isótropo, la mesofase.

En las etapas iniciales, las moléculas discóticas se apilan paralelas y verticales entre sí⁽⁶⁵⁾, pero a medida que crecen, la mesofase adopta formas esféricas para minimizar la energía superficial. La Figura 1.5 presenta de forma esquemática la formación de las primeras esferas de mesofase en el medio de pirólisis.

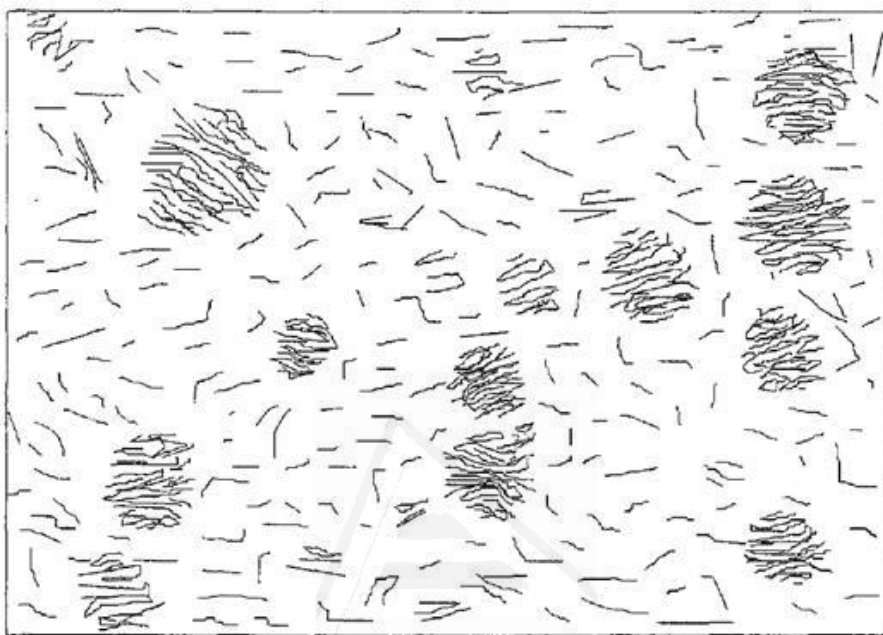


Figura 1.5. Esquema de formación de las esferas de mesofase.

Una vez formada las esferas de mesofase, el crecimiento molecular continúa mediante la incorporación de nuevas moléculas planas formadas en la fase isotrópica reactiva, y/o por la coalescencia de dos esferas para dar otra mayor^(65,76).

1.6 Textura óptica de las breas de mesofase

La textura óptica se refiere al tamaño, la forma y la orientación de las diferentes estructuras cristalinas presentes en un material, tal y como se detectan al observar secciones pulidas de una muestra al microscopio óptico. Es una característica muy importante de estos materiales

carbonosos porque determina propiedades como la resistencia mecánica, la conductividad térmica y eléctrica, la resistencia a la oxidación y la resistencia al choque térmico. Por ello, resulta de gran interés conocer la textura óptica de una brea y las condiciones que conducen a diferentes texturas.

El tipo de textura óptica viene determinado por el comportamiento químico del sistema de pirólisis, de manera que son las propias características del material de partida y las condiciones de pirólisis (presión, temperatura, presencia de partículas, catalizadores, heteroátomos) las que determinan la morfología de la mesofase resultante. De forma simplificada, los distintos tipos de texturas ópticas pueden explicarse considerando la viscosidad relativa de la fase isótropa reactiva y de las esferas de mesofase ya formadas⁽⁷⁷⁾:

- ✓ Dominios: se dan en sistemas donde la viscosidad es baja en ambas las fases. Como la viscosidad interna de las esferas también es baja, la coalescencia se produce con facilidad.
- ✓ Esferas: se observa cuando la fase isótropa es más viscosa que la fase anisótropa. De este modo, las esferas crecen incorporando moléculas de la fase isótropa o por coalescencia.
- ✓ Mosaico: se observa cuando la fase isótropa es menos viscosa que las esferas de mesofase. La coalescencia es poco probable debido a la alta viscosidad de las esferas.
- ✓ Isótropa: cuando la fase isótropa es muy viscosa, se dificulta la formación de mesofase. En caso de formarse, las esferas de mesofase poseen una gran viscosidad y su coalescencia o crecimiento queda inhibido.

A pesar de que la mesofase se estudia principalmente mediante microscopía óptica de luz polarizada, numerosos autores^(69,79,80) han detectado la asociación de mesógenos en estructuras nanométricas al emplear técnicas como la microscopía electrónica de transmisión o de barrido (TEM, SEM), resonancia magnética nuclear a alta temperatura (H-RMN) y resonancia de spin electrónico (ESR). Estos experimentos demostraron que existe mesofase de tamaño menor de 1 μm , por debajo de la resolución del microscopio óptico, hecho a tener en cuenta en el estudio del desarrollo de mesofase en materiales carbonosos.

La transición desde las texturas más grandes (dominios) hasta las más pequeñas (mosaicos) se asocia a una creciente reactividad del medio de reacción, como resultado de una menor aromaticidad en la alimentación, la presencia de cadenas laterales alquílicas, o los grupos funcionales reactivos (hidroxilo, carboxilo...) y heteroátomos. La presencia de partículas, como los negros de carbón, también modifica el desarrollo de mesofase^(81,82).

1.7 Breas de mesofase dopadas

La presencia de determinados aditivos afecta considerablemente a las reacciones que tienen lugar durante la pirólisis. Por ejemplo el oxígeno o el azufre inducen reacciones de polimerización deshidrogenativa cuando se encuentran en pequeñas cantidades. Sin embargo, a concentraciones más elevadas establece entrecruzamientos que dan lugar a radicales no planos que dificultan la formación de grandes moléculas aromáticas.

La adición de metales alcalinos promueve reacciones de deshidrogenación que dan lugar a estructuras más aromáticas, cuyo punto de fusión es más elevado que sus homólogas hidrogenadas. Por lo tanto, el medio se torna más viscoso dificultando el movimiento y la coalescencia de las esferas de mesofase, siendo probablemente el responsable carácter isótropo de los carbones resultantes^(83,84).

En algunos casos particulares, la presencia de FeCl_3 aumenta la velocidad de formación de mesofase durante la formación de la misma ya que actúa como agente de nucleación y acelera las reacciones de polimerización en zonas puntuales.

En este trabajo se ha estudiado el efecto que producen distintos dopantes en la textura óptica de las breas de mesofase y como afecta este cambio en el desarrollo de la porosidad durante la activación con KOH. Además, se pretende que estos dopantes se mantengan en la superficie de los carbonos activados para estudiar su influencia en la capacidad de adsorción de hidrógeno.

1.8 Referencias bibliográficas

1. Miller, G. H. Inflation and Recession, 1979-82: Supply Shocks and Enomic Policy. Economic Reviwer. 1983. (1) 8-21.
2. EPE. Estudos do PDE 2021: "Consolidação de Bases de Dados do Setor Transporte: 1970-2010".
<http://www.epe.gov.br/Petroleo/Paginas/default.aspx>. 2011.
3. BP Grup. BP Energy Outlook 2030.
http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/globalbp/STAGING/global_assets/downloads/O/2012_2030_energy_outlook_booklet.pdf. 2012.
4. UN. Cumbre para la Tierra.
<http://www.un.org/spanish/conferences/cumbre&5.htm>. 1997.
5. UNFCCC. Kyoto Protocol.
http://unfccc.int/kyoto_protocol/items/2830.php. 1997.

6. Rostrup-Nielsen, J. R., Sehested, J., and Norskov, J. K. Advances in Catalysis. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming. Academic Press. 2002.
7. Timilsina, G. R. and Shrestha, A. How much hope should we have for biofuels? Energy. 2011. 4(36) 2055-2069.
8. Nicoletti, G. The hydrogen option for energy: A review of technical, environmental and economic aspects. International Journal of Hydrogen Energy. 1995. 10(20) 759-765.
9. Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F., and Hirscher, M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. International Journal of Hydrogen Energy. 2007. 9(32) 1121-1140.
10. Strobel, R., Garche, J., Moseley, P. T., Jorissen, L., and Wolf, G. Hydrogen storage by carbon materials. Journal of Power Sources. 2006. 2(159) 781-801.
11. Texier-Mandoki, N., Dentzer, J., Piquero, T., Saadallah, S., David, P., and Vix-Guterl, C. Hydrogen storage in activated carbon materials: Role of the nanoporous texture. Carbon. 2004. 12-13(42) 2744-2747.
12. Thomas, K. M. Adsorption and desorption of hydrogen on metal-organic framework materials for storage applications: comparison with other nanoporous materials. Dalton Transactions. 2009. 9(1) 1487-1505.
13. Texier-Mandoki, N., Dentzer, J., Piquero, T., Saadallah, S., David, P. and Vix-Guterl, C. Hydrogen storage in activated carbon materials: Role of the nanoporous texture. Carbon. 2004. 12-13(42) 2744-2747.
14. Andreas, Z. Materials for hydrogen storage. Materials Today. 2003. 9(6) 24-33.

15. Ahluwalia, R. K., Hua, T. Q., and Peng, J. K. On-board and Off-board performance of hydrogen storage options for light-duty vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012. 3(37) 2891-2910.
16. Frost, H. and Snurr, R. Q. Design Requirements for Metal-Organic Frameworks as Hydrogen Storage Materials. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007. 50(111) 18794-18803.
17. Furukawa, H., Miller, M. A., and Yaghi, O. M. Independent verification of the saturation hydrogen uptake in MOF-177 and establishment of a benchmark for hydrogen adsorption in metal-organic frameworks. *Journal of Materials Chemistry*. 2007. 30(17) 3197-3204.
18. Zhou, L., Zhou, Y., and Sun, Y. A comparative study of hydrogen adsorption on superactivated carbon versus carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2004. 5(29) 475-479.
19. Schmitz, B., Muller, U., Trukhan, N., Schubert, M., Ferey, G., and Hirscher, M. Heat of Adsorption for Hydrogen in Microporous High-Surface-Area Materials. *ChemPhysChem*. 2008. 15(9) 2181-2184.
20. Bhatia, S. K. and Myers, A. L. Optimum Conditions for Adsorptive Storage. *Langmuir*. 2006. 4(22) 1688-1700.
21. Zhao, W., Fierro, V., Zlotea, C., Izquierdo, M. T., Chevalier-César, C., Latroche, M., and Celzard, A. Activated carbons doped with Pd nanoparticles for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012. 6(37) 5072-5080.
22. Bae, Y. S. and Snurr, R. Q. Optimal isosteric heat of adsorption for hydrogen storage and delivery using metal-organic frameworks. *Microporous And Mesoporous Materials*. 2010. 2(132) 300-303.

23. Campesi, R., Cuevas, F., Gadiou, R., Leroy, E., Hirscher, M., Vix-Guterl, C., and Latroche, M. Hydrogen storage properties of Pd nanoparticle/carbon template composites. *Carbon*. 2008. 2(46) 206-214.
24. Yang, Y. X., Singh, R. K., and Webley, P. A. Hydrogen adsorption in transition metal carbon nano-structures. *Adsorption*. 2008. (14) 265-274.
25. Zielinski, M., Wojcieszak, R., Monteverdi, S., Mercy, M., and Bettahar, M. M. Hydrogen storage on nickel catalysts supported on amorphous activated carbon. *Catalysis Communications*. 2005. 12(6) 777-783.
26. Li, Y. and Yang, R. T. Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks by Bridged Hydrogen Spillover. *Journal of the American Chemical Society*. 2006. 25(128) 8136-8137.
27. Lueking, A. D. and Yang, R. T. Hydrogen spillover to enhance hydrogen storage - study of the effect of carbon physicochemical properties. *Applied Catalysis A: General*. 2004. 2(265) 259-268.
28. Moradi, S. E., Amirmahmoodi, S., and Baniamerian, M. J. Hydrogen adsorption in metal-doped highly ordered mesoporous carbon molecular sieve. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. 2(498) 168-171.
29. Yamamoto, Y., Nawa, N., Nishimoto, S., Kameshima, Y., Matsuda, M., and Miyake, M. Temperature dependence of hydrogen adsorption properties of nickel-doped mesoporous silica. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. 9(36) 5739-5743.
30. Rodríguez-Reinoso, F. *Handbook of Porous Solids. Production and Applications of Activated Carbons*. Wiley. 2002.

31. Ahmadpour, A. and Do, D. D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon*. 1996. 4(34) 471-479.
32. Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marín, F., López-Ramón, M. V., and Alvarez-Merino, M. A. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons. *Carbon*. 2001. 9(39) 1415-1420.
33. Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F., Caturla, F., and Selles, M. J. Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. *Carbon*. 1995. 8(33) 1105-1113.
34. Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F., Caturla, F., and Selles, M. J. Development of porosity in combined phosphoric acid-carbon dioxide activation. *Carbon*. 1996. 4(34) 457-462.
35. Blackman, J. M., Patrick, J. W., Arenillas, A., Shi, W., and Snape, C. E. Activation of carbon nanofibres for hydrogen storage. *Carbon*. 2006. 8(44) 1376-1385.
36. Alcañiz-Monge, J., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A., Oya, A., Sakamoto, A., and Hosm, K. Preparation of general purpose carbon fibers from coal tar pitches with low softening point. *Carbon*. 1997. 8(35) 1079-1087.
37. Asenjo, N. G., Botas, C., Blanco, C., Santamaría, R., Granda, M., Menéndez, R., and Alvarez, P. Synthesis of activated carbons by chemical activation of new anthracene oil-based pitches and their optimization by response surface methodology. *Fuel Processing Technology*. 2011. 10(92) 1987-1992.
38. Hayashi, J., Kazehaya, A., Muroyama, K., and Watkinson, A. P. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. *Carbon*. 2000. 13(38) 1873-1878.

39. Sun, Y. and Webley, P. A. Preparation of activated carbons from corncob with large specific surface area by a variety of chemical activators and their application in gas storage. *Chemical Engineering Journal*. 2010. 3(162) 883-892.
40. Rodríguez-Reinoso, F. and Molina-Sabio, M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. *Carbon*. 1992. 7(30) 1111-1118.
41. Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., and Rouquero, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*. 1985. 4(57) 603-619.
42. Lozano-Castelló, D., Lillo-Ródenas, M. A., Cazorla-Amoros, D., and Linares-Solano, A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I. Activation by KOH. *Carbon*. 2001. 5(39) 741-749.
43. Lozano-Castello, D., Alcañiz-Monge, J., Casa-Lillo, M. A., Cazorla-Amoros, D., and Linares-Solano, A. Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials. *Fuel*. 2002. 14(81) 1777-1803.
44. Molina-Sabio, M., Almansa, C., and Rodríguez-Reinoso, F. Phosphoric acid activated carbon discs for methane adsorption. *Carbon*. 2003. 11(41) 2113-2119.
45. Nakagawa, Y., Molina-Sabio, M., and Rodríguez-Reinoso, F. Modification of the porous structure along the preparation of activated carbon monoliths with H_3PO_4 and $ZnCl_2$. *Microporous And Mesoporous Materials*. 2007. 13(103) 29-34.
46. Guan, C., Su, F., Zhao, X. S., and Wang, K. Methane storage in a template-synthesized carbon. *Separation and Purification Technology*. 2008. 1(64) 124-126.

47. Castro, M. M. de, Martínez-Escandell, M., Molina-Sabio, M., and Rodríguez-Reinoso, F. Hydrogen adsorption on KOH activated carbons from mesophase pitch containing Si, B, Ti or Fe. *Carbon*. 2010. 3(48) 636-644.
48. Ramos-Fernández, J. M., Martínez-Escandell, M., and Rodríguez-Reinoso, F. Production of binderless activated carbon monoliths by KOH activation of carbon mesophase materials. *Carbon*. 2008. 2(46) 384-386.
49. Chunlan, L., Shaoping, X., Yixiong, G., Shuqin, L., and Changhou, L. Effect of pre-carbonization of petroleum cokes on chemical activation process with KOH. *Carbon*. 2005. 11(43) 2295-2301.
50. Armandi, M., Bonelli, B., Otero Areán, C., and Garrone, E.. Synthesis and characterization of ordered porous carbons with potential applications as hydrogen storage. *Microporous And Mesoporous Materials*. 2007. 108150-157.
51. Krol, M., Gryglewicz, G., and Machnikowski, J. KOH activation of pitch-derived carbonaceous materials—Effect of carbonization degree. *Fuel Processing Technology*. 2011. 1(92) 158-165.
52. Linares-Solano, A., Lozano-Castello, D., Lillo-Ródenas, M. A., and Cazorla-Amorós, D. *Chemistry and Physics of Carbon. Carbon Activation by Alkaline Hydroxides. Preparation and Reactions, Porosity and Performance*. CRC Press. 2007. New York
53. Lozano-Castello, D. *Preparación y caracterización de materiales carbonosos avanzados para la separación de gases y el almacenamiento de gases y energía*. Universidad de Alicante. 2001.
54. Ahmadpour, A. and Do, D. D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon*. 1996. 4(34) 471-479.

55. Ahmadpour, A. and Do, D. D. The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation. *Carbon*. 1997. 12(35) 1723-1732.
56. Teng, H. and Wang, S. C. Preparation of porous carbons from phenol-formaldehyde resins with chemical and physical activation. *Carbon*. 2000. 6(38) 817-824.
57. Teng, H. and Hsu, L. Y. High-Porosity Carbons Prepared from Bituminous Coal with Potassium Hydroxide Activation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1999. 8(38) 2947-2953.
58. Lozano-Castello, D., Lillo-Ródenas, M. A., Cazorla-Amorós, D., and Linares-Solano, A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I. Activation by KOH. *Carbon*. 2001. 5(39) 741-749.
59. Otowa, T., Tanibata, R., and Itoh, M. Production and adsorption characteristics of MAXSORB: High-surface-area active carbon. *Gas Separation & Purification*. 1993. 4(7) 241-245.
60. Yamashita, Y. and Ouchi, K. Influence of alkali on the carbonization process—I: Carbonization of 3,5-dimethylphenol-formaldehyde resin with NaOH. *Carbon*. 1982. 1(20) 41-45.
61. Marsh, H., Heintz, E.A., and Rodríguez-Reinoso, F. Introduction to Carbon technologies. In *Pitch production: supply, coking, optical microscopy and application*. 1997. Ed. Universidad de Alicante. Alicante.
62. Carreira, P., Martínez-Escandell, M., Jiménez-Mateos, J. M., and Rodríguez-Reinoso, F. Chemistry of the co-pyrolysis of an aromatic petroleum residue with a pyridine-borane complex. *Carbon*. 2003. 3(41) 549-561.

63. Hu, R. and Chung, T. C. Co-carbonization of 9-chloroborofluorene and pitch; synthesis of B/C materials. *Carbon*. 1997. 8(35) 1101-1109.
64. Martínez-Escandell, M., Rodríguez-Valero, M. A., Coronado, J. S., and Rodríguez-Reinoso, F. Modification of the sintering behaviour of mesophase powder from a petroleum residue. *Carbon*. 2002. 15(40) 2843-2853.
65. Oberlin, A.. Carbonization and graphitization. *Carbon*. 1984. 6(22) 521-541.
66. Ramos-Fernández, J. M. Desarrollo de materiales grafiticos dopados con metales en condiciones extremas. Universidad de Alicante, Departamento de Química Inorgánica. Alicante. Tesis doctoral. 2009.
67. Martín-Martínez J.M. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Ed. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante. 1990. Alicante
68. Franklin, R. E. Crystallite Growth in Graphitizing and Non-Graphitizing Carbons. *Mathematical and Physical Sciences*. 1951. 1097(209) 196-218.
69. Rouzaud, J. N. and Oberlin, A. Structure, microtexture, and optical properties of anthracene and saccharose-based carbons. *Carbon*. 1989. 4(27) 517-529.
70. Mochida, I., Korai, Y., Ku, C. H., Watanabe, F., and Sakai, Y. Chemistry of synthesis, structure, preparation and application of aromatic-derived mesophase pitch. *Carbon*. 2000. 2(38) 305-328.
71. Mochida, I., Shimizu, K., Korai, Y., Otsuka, H., and Fujiyama, S. Structure and carbonization properties of pitches produced

- catalytically from aromatic hydrocarbons with HFBF_3 . Carbon. 1988. 6(26) 843-852.
72. Mochida, I., Shimizu, K., Korai, Y., Otsuka, H., Sakai, Y., and Fujiyama, S. Preparation of mesophase pitch from aromatic hydrocarbons by the aid of HFBF_3 . Carbon. 1990. 2-3(28) 311-319.
73. Sasaki, T., Jenkins, R. G., Eser, S., and Schobert, H. H. Carbonization of anthracene and phenanthrene. 2. Spectroscopy and mechanisms. Energy & Fuels. 1993. 6(7) 1047-1053.
74. Sasaki, T., Jenkins, R. G., Eser, S., and Schobert, H. H. Carbonization of anthracene and phenanthrene. I. Kinetics and mesophase development. Energy & Fuels. 1993. 6(7) 1039-1046.
75. Marsh, H., Yan, D. S., O'Grady, T. M., and Wennerberg, A. Formation of active carbons from cokes using potassium hydroxide. Carbon. 1984. 6(22) 603-611.
76. Moriyama, R., Hayashi, J., Suzuki, K., Hiroshima, T., and Chiba, T. Analysis and modeling of mesophase sphere generation, growth and coalescence upon heating of a coal tar pitch. Carbon. 2002. 1(40) 53-64.
77. Santamaría-Ramirez, R. Interpretación del proceso de carbonización de residuos de petróleo. Tesis doctoral. Universidad de Alicante. 1992.
78. Edwards, I. A. S. and Marsh, H. Introduction to carbon science. Butterworths. 1989.
79. Azami, K., Yokono, T., Sanada, Y., and Uemura, S. Studies on the early stage of carbonization of petroleum pitch by means of high-temperature $^1\text{H-NMR}$ and ESR. Carbon. 1989. 2(27) 177-183.

80. Sylvie, B. Carbonization of various precursors. Effect of heating rate: Part II: Transmission electron microscopy and physicochemical studies. *Carbon*. 1999. 11(37) 1707-1724.
81. Menéndez, R., Fernández, J. J., Bermejo, J., Cebolla, V., Mochida, I., and Korai, Y. The role of carbon black/coal-tar pitch interactions in the early stage of carbonization. *Carbon*. 1996. 7(34) 895-902.
82. Romovacek, G. R., McCullough, J. P., and Perrotta, A. J. Formation of mesophase in coal tar pitches. Influence of pyrolytic carbon particles. *Fuel*. 1983. 10(62) 1236-1238.
83. Mochida, I., Nakamura, E. I., Maeda, K., and Takeshita, K. Carbonization of aromatic hydrocarbons-III: Carbonization catalyzed by alkali metals. *Carbon*. 1975. 6(13) 489-493.
84. Mochida, I., Nakamura, E. I., Maeda, K., and Takeshita, K. Carbonization of aromatic hydrocarbons-IV: Reaction path of carbonization catalyzed by alkali metals. *Carbon*. 1976. 2(14) 123-129.

Objetivos



2. Objectivos

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2. Objetivos

La baja densidad del hidrógeno en condiciones normales limita su uso como combustible. Por tanto, es necesario desarrollar formas de almacenarlo que sean más eficientes que la mera compresión del gas. Una de ellas está basada en la adsorción en sólidos porosos, como son los carbones activados: el hidrógeno es retenido en los microporos y su densidad en ellos es mayor que la del gas en el contenedor (fuera de los microporos). En consecuencia, la cantidad almacenada de hidrógeno a una presión dada puede ser mayor en un contenedor relleno de carbón activado que en uno vacío, a pesar del espacio ocupado por el carbón. Las propiedades del carbón activado juegan por tanto un papel clave y trabajos anteriores muestran que un carbón activado adecuado para la adsorción de hidrógeno debe tener un elevado volumen de microporos estrechos, ya que las interacciones del hidrógeno sobre la superficie de los poros más grandes son despreciables. Esta Tesis Doctoral está enfocada hacia la preparación de carbones activados con elevado volumen de microporos estrechos, con vistas a su uso para almacenar hidrógeno. El material de partida para la preparación de los carbones activados ha sido fuel oil de pirolisis, PY, el cual se ha carbonizado/pirolizado para obtener una brea que luego ha sido activada con KOH. Es bien conocido que la activación con KOH es capaz de desarrollar elevados volúmenes de microporos tanto en carbones minerales como vegetales.

Puesto que las características del producto de la carbonización de PY influyen en el carbón activado, en el Capítulo 4 se estudia el efecto de la estructura de la brea en el desarrollo de la porosidad durante la activación con KOH. Para ello se han preparado breas con diferentes contenidos en mesofase. Considerando que el intervalo de temperaturas de formación de breas de mesofase es muy estrecho (420 – 460°C), una

de las breas obtenidas ha sido carbonizada a mayores temperaturas (500 – 1500°C). De esta forma se puede estudiar el efecto del grado de carbonización de PY en la porosidad del carbón obtenido tras la activación con KOH, lo que permite determinar cuáles son las condiciones de carbonización que conducen al carbón activado más adecuado para el almacenamiento de hidrógeno.

Trabajos anteriores desarrollados en el grupo LMA han mostrado que compuestos que contienen B, Si, Ti y Fe, disueltos en el residuo de petróleo PY, modifican las reacciones que se producen durante la pirólisis lo que trae consigo algunos cambios en la textura óptica y en las propiedades de la brea de mesofase. Puesto que estos compuestos, o los resultantes de la descomposición térmica, no son volátiles, quedan incorporados en la brea, obteniéndose una brea dopada. En el Capítulo 5 se muestra el estudio del efecto de la presencia de estos dopantes en el desarrollo de la porosidad cuando las breas dopadas se activan con KOH. Los resultados de los carbones activados se van a correlacionar con la adsorción de hidrógeno a alta presión (hasta 100bar).

Los buenos resultados obtenidos con algunos de los carbones activados dopados abren la posibilidad de incorporar al carbón activado otros metales siguiendo el mismo método descrito anteriormente. Se han seleccionado algunos metales de la primera serie de transición y se va a estudiar el efecto del tipo y concentración de un metal en las propiedades del carbón activado resultante. Para tal fin, se han preparado breas de mesofase dopadas con Cu, Ni, Fe, Co y V a partir del residuo de petróleo PY, las cuales han sido posteriormente activadas con KOH. En el caso del Fe, Cu y Ni se ha preparado breas con distintos porcentajes de metal. Los resultados de este estudio se recogen en el Capítulo 6 de esta memoria.

En el Capítulo 7 se indaga si la presencia de los metales en el carbón activado contribuye o no a un aumento en las interacciones del hidrógeno con la superficie del carbón teniendo en cuenta lo siguiente: si el

calor isostérico de adsorción de hidrógeno de un carbón activado dopado es mayor que el equivalente sin dopante, la presencia del metal trae consigo que las interacciones carbón-hidrógeno sean más altas. Se ha determinado el calor isostérico de adsorción de hidrógeno en algunos carbones activados que contienen distintos metales o el mismo metal a distintas concentraciones. Para ello se han obtenido las isotermas de adsorción de hidrógeno a diferentes temperaturas.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Materiales, Métodos Experimentales y Técnicas de Caracterización

3. Materiales, Métodos Experimentales y Técnicas de Caracterización

3.1 Reactivos

3.2 Preparación de las breas

3.3 Preparación de carbón activado

3.4 Tratamientos térmicos de la breas

3.5 Isotermas de adsorción de N₂ y CO₂

3.6 Estudio de la reacción KOH/breas de mesofase a temperatura programada (RTP)

3.7 Isotermas de adsorción de H₂

-
- 3.8 Microscopia óptica con luz polarizada
 - 3.9 Microscopia electrónica de barrido (SEM)
 - 3.10 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)
 - 3.11 Difracción de rayos X (DRX)
 - 3.12 Fluorescencia de rayos X
 - 3.13 Espectroscopia infrarroja (FTIR)
 - 3.14 Análisis elemental (CHNS)
 - 3.15 Análisis del contenido de metal – TG
 - 3.16 Espectroscopia RAMAN
 - 3.17 Referencias bibliográficas



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

3. Materiales, Métodos Experimentales y Técnicas de Caracterización

En el presente capítulo se presentarán las técnicas empleadas para la caracterización de los carbones activados preparados, así como las condiciones experimentales utilizadas para su preparación.

3.1 Reactivos

Los reactivos utilizados fueron comerciales, excepto el residuo de petróleo Fuel oil de pirólisis (PY), utilizado para la preparación de las breas de mesofase, que fue proporcionado por Repsol. Dicho residuo de petróleo PY tiene un elevado contenido de carbono, es altamente aromático (51% H_{ar}) y las cadenas alifáticas unidas a los anillos aromáticos son cortas (el contenido en hidrógeno varía en el orden $H_{\alpha} > H_{\beta} > H_{\gamma}$). La insolubilidad en heptano (asfaltenos) es del 13% y el hecho de que el 60% de los destilados se liberen a partir de 360°C sugiere que PY tiene un alto contenido de compuestos de elevado peso molecular⁽¹⁾. Se podría decir que la alimentación tiene potencial para formar mesofase con facilidad.

Como fuente de metales y semimetales se han utilizado compuestos organometálicos, aparentemente solubles en el residuo de petróleo. Así, como fuente de hierro se han utilizado dos reactivos distintos, ferroceno ($Fe(Cp)_2$), con un grado de pureza de 98%, suministrado por Fluka y acetilacetonato de Fe(III), ($Fe(acac)_3$), con un grado de pureza de 97%, suministrado por Sigma-Aldrich. La fuente de silicio fue trifenilsilano ($(C_6H_5)_3SiH$), suministrado por Merck, con un grado de pureza de 98%. La fuente de boro fue el complejo piridin-borano ($C_5H_5NBH_3$), suministrado por Sigma-Aldrich, con un grado de pureza de 99%. Como fuente de Cu, Ni, V y Co, se han utilizado los acetilacetonatos metálicos de Cu(II), Ni(II), V(IV) y Co(II) respectivamente, suministrado por

Sigma-Aldrich. La activación química de los carbones fue realizada con hidróxido de potasio (KOH) con un grado de pureza de 85%, suministrado por Sigma-Aldrich.

Los gases utilizados en la preparación y en la caracterización de las muestras fueron suministrados por Air Liquide, siendo el grado de pureza de los gases N₂, CO₂, He, H₂ de 99,999%.

3.2 Preparación de las breas

Las breas fueron obtenidas de la pirólisis del residuo de petróleo (Fuel oil de pirólisis, PY)^(1,2) ó de la copirólisis de este mismo residuo con los compuestos organometálicos antes comentados. La mezcla del residuo de petróleo con el compuesto organometálico fue realizada en baño de ultrasonidos bajo agitación mecánica durante una hora a temperatura ambiente. Aparentemente, todos los compuestos organometálicos se han solubilizado en el residuo de petróleo. La proporción de residuo de petróleo y compuesto organometálico fue la adecuada para alcanzar el 1%, 2%, 3% y 10% del metal/semimetal.

La pirólisis de las mezclas se llevó a cabo en un sistema cerrado (reactor) bajo una presión de 10 bares de nitrógeno a 440°C durante 4 horas. Para el calentamiento del reactor se utilizó un horno de lecho fluidizado que proporciona una temperatura homogénea dentro del reactor. Durante la pirólisis los volátiles liberados fueron recogidos en un condensador y pesados. Al finalizar el tratamiento térmico, en caliente, se liberó la presión del sistema. En la Figura 3.1 se presenta el esquema del montaje experimental utilizado para la pirólisis del residuo de petróleo.

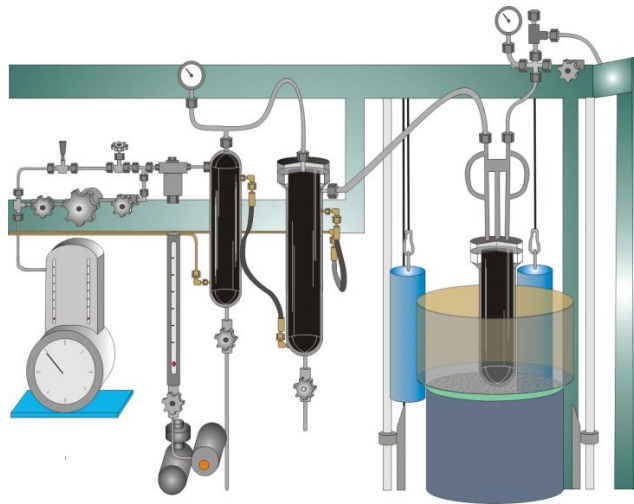


Figura 3.1. Esquema del montaje experimental para la pirólisis del residuo de petróleo.

La brea obtenida tras la pirólisis fue molturada en un molino de bolas a 300 RPM durante 15 minutos con el fin de homogeneizar la muestra. Posteriormente, la brea fue tamizada utilizando un tamiz de 500 μm . Las breas dopadas obtenidas fueron nombradas utilizando la siguiente nomenclatura: una letra "P" al inicio, que indica que el material está pirolizado, seguido de un número que indica el porcentaje de metal en la mezcla inicial y luego el símbolo del elemento químico del dopante. Ejemplo: P2Si, cuando se introduce 2% de silicio, P1B cuando se introduce 1% de boro, P2Fe cuando se introduce 2% de hierro, etc.

Como referencia se preparó una brea sin dopante mediante la pirolisis del residuo de petróleo en las mismas condiciones experimentales que las demás breas, P. Además de la brea P, también se prepararon otras dos breas sin dopantes, una con bajo contenido en mesofase (brea L) y una segunda con elevado contenido en mesofase (brea H). La brea L fue preparada utilizando unas condiciones de pirolisis más suaves, 420°C durante 4 horas a una presión de 10 bares de nitrógeno. La brea H fue preparada en unas condiciones de pirolisis más enérgicas, 460°C durante 3 horas y 1 bares de presión de nitrógeno.

3.3 Preparación de carbón activado

Los carbones activados se prepararon mediante activación química de las breas con KOH. Este compuesto fue mezclado con la brea utilizando un molino de bolas, a 300 RPM durante 30 minutos. En todos los casos la relación KOH:carbón ha sido de 3:1.

La activación química de las breas se llevó a cabo en un horno horizontal a 800°C, usando una velocidad de calentamiento de 5°C/minuto, un tiempo de reacción de 2 horas y un flujo de N₂ de 100mL/minuto. Una vez transcurrido el tiempo de activación, se dejaba que el horno se enfriara naturalmente hasta la temperatura ambiente. En la Figura 3.2 se presenta un esquema con el programa de calentamiento utilizado en la activación de las breas.

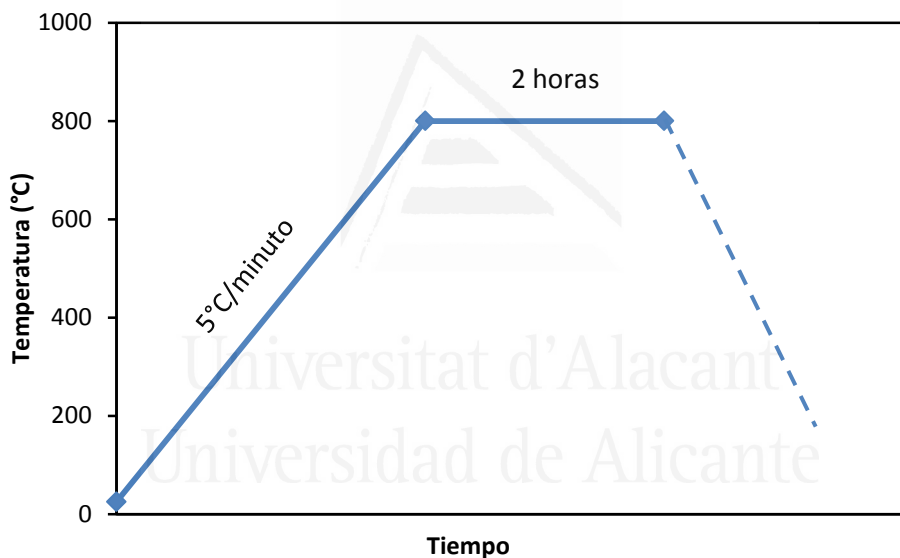


Figura 3.2. Esquema del programa de calentamiento utilizado en activación.

Tras la activación se procede al lavado del carbón activado con objeto de eliminar los restos del activante. El lavado fue realizado en un Soxhlet, utilizando agua, durante 24 horas. Posteriormente el carbón

activado fue secado en una estufa de vacío a 110°C durante 12 horas. La Figura 3.3 presenta un esquema del montaje experimental utilizado para lavar los carbones.

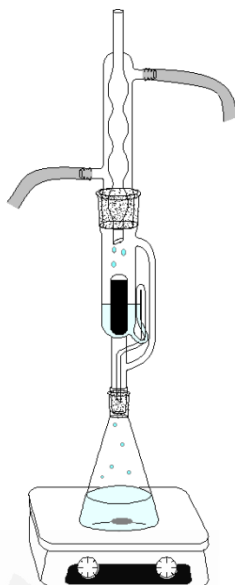


Figura 3.3. Esquema del montaje experimental utilizado para lavar los carbones.

La nomenclatura empleada para nombrar los carbones activados consiste en añadir al nombre de la brea correspondiente la letra “A”, como por ejemplo: PA, P1BA, P2FeA, etc, para indicar que son los carbones activados obtenidos a partir de las breas, P, P1B, P2Fe, etc.

3.4 Tratamiento térmico de la brea

Para estudiar el efecto del grado de carbonización de la brea en el proceso de activación, la brea de referencia, P, fue tratada térmicamente en un horno horizontal, usando una velocidad de calentamiento de 5°C/minuto, un flujo de 100 ml/minuto de N₂ y un tiempo de permanencia a la temperatura máxima de una hora. Una vez transcurrido el tiempo del tratamiento térmico, se dejaba que el horno se enfriara naturalmente hasta la temperatura ambiente. Las temperaturas seleccionadas han sido 550°C,

650°C, 750°C, 950°C y 1500°C. En la Figura 3.4 muestra el programa de calentamiento utilizado para el tratamiento de la brea.

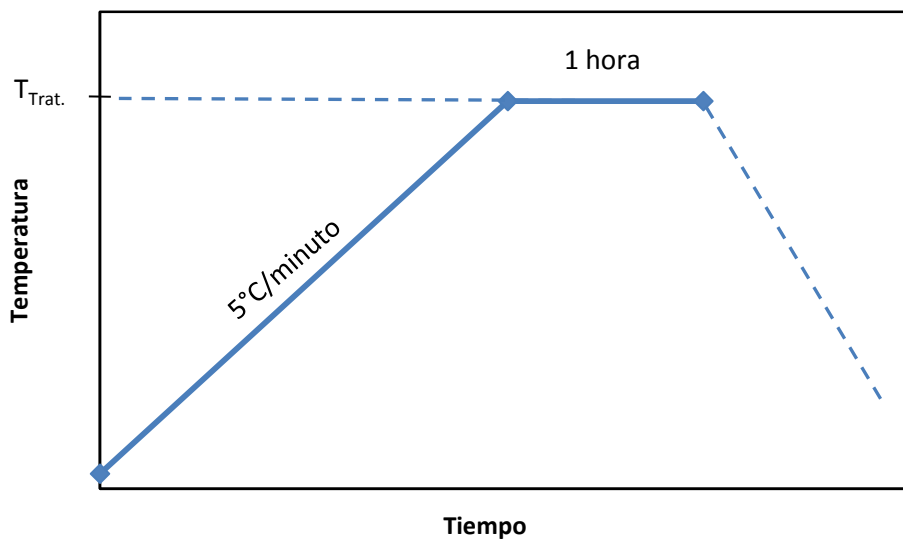


Figura 3.4. Esquema del programa del calentamiento utilizado en el tratamiento térmico de las breas.

La nomenclatura utilizada para identificar las breas tratadas y los carbones activados obtenidos a partir de ellas fue la siguiente: Primero se indica con la letra "P" la brea de partida y posteriormente la temperatura del tratamiento térmico, como por ejemplo: P550, P650, etc, para indicar que la brea P fue tratada a 550 ó 650°C. Los carbones obtenidos de la activación de las breas tratadas se han nombrado añadiendo al nombre de la brea la letra A. Ejemplo: P550A hace referencia al carbón activado obtenido a partir de la brea P550.

3.5 Isotermas de adsorción de N_2 y CO_2

La porosidad de los carbones activados fue calculada a partir de las isotermas de adsorción de N_2 a -196°C y CO_2 a 0°C hasta la presión de 1 bar. Las isotermas de adsorción fueron obtenidas en un equipo volumétrico

automático (LMA-sorb) comercializado como N2 Sorb-6 (Gas to Materials Tecnology; www.g2mtech.com). La Figura 3.5 presenta una fotografía del equipo utilizado. Consta de seis estaciones de análisis, que utilizan dos sensores de presión que funcionan entre de 0 – 10 torr y 0 - 1 bar, con una precisión de 0,05% sobre la escala de fondo. Para mantener la temperatura de la muestra constante, se utilizó un baño de nitrógeno líquido para las isothermas de adsorción de N₂ a -196°C y un baño de hielo-agua en el caso de las isothermas de adsorción de CO₂ a 0°C.



Figura 3.5. Imagen del equipo de adsorción utilizado para obtener las isothermas de adsorción.

La cantidad de muestra utilizada fue de 80-120 mg de carbón para cada experimento de adsorción. Previo a la realización del experimento las muestras fueron desgasificadas a 250°C durante 4 horas en alto vacío (presión < 10⁻⁵ mbar).

De las isotermas de adsorción de N₂ a -196°C fueron calculados cuatro parámetros relacionados con la porosidad de las muestras: volumen total de poros (V_{Total}), volumen de mesoporos (V_{Meso}), 2 nm < poros < 50 nm, volumen de microporos (V_{Micro}), poros < 2 nm y el área aparente superficial (S_{BET}).

El volumen total (V_{Total}, cm³.g⁻¹) de poros fue deducido directamente de la isoterma de adsorción, utilizando la siguiente relación:

$$V_{Total} = \frac{n_{0,95} \cdot M_{N_2}}{d}$$

donde n_{0,95} es la cantidad adsorbida a la presión relativa de 0,95 (mol.g⁻¹), M_{N₂} es la masa molecular del nitrógeno (28 g.mol⁻¹) y d es la densidad del nitrógeno (0,808 g.cm⁻³). La densidad utilizada del nitrógeno (0,808g.cm⁻³) corresponde a la densidad del nitrógeno líquido. Es común considerar que el empaquetamiento de las moléculas de nitrógeno en la fase adsorbida es análoga al existente en la fase líquida cuando se está trabajando a temperaturas por debajo de la temperatura crítica⁽³⁾.

El volumen de microporos (V_{Micro}) se ha calculado aplicando la ecuación linealizada de Dubinin-Radushkevich (DR) a los datos experimentales obtenidos de las isotermas:

$$\log V_{Liq} = -D \cdot \log^2 \frac{P_0}{P} + \log V_{Micro}$$

donde V_{liq} es el volumen de líquido (la cantidad adsorbida expresada como líquido para lo cual se consideró una densidad de 0,808 g.cm⁻³ y una masa molecular para el N₂ de 28 g.mol⁻¹ a una presión dada), P₀ es la presión de vapor del nitrógeno a -196°C y D es una constante que depende de interacción entre el adsorbente y el adsorbato. La Figura 3.6 presenta un

ejemplo típico de la gráfica que se obtiene al representar $\log(V_{\text{Liq}})$ frente a $\log^2(P_0/P)$ para un carbón activado.

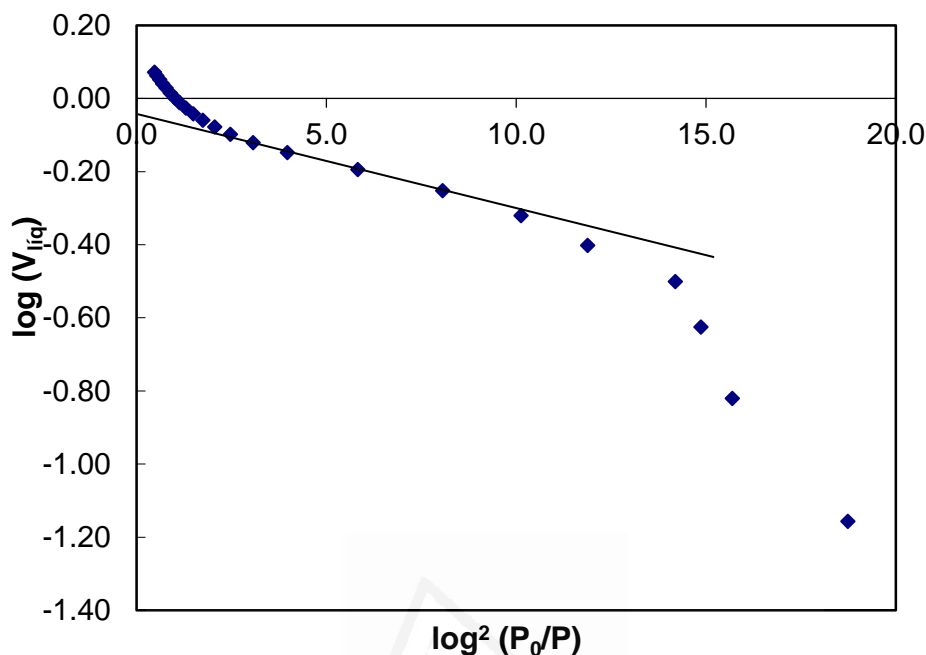


Figura 3.6. Gráfica de $\log(V_{\text{Liq}})$ frente a $\log^2(P_0/P)$ utilizada para el cálculo del volumen de microporos.

Es común encontrar que todos los datos experimentales no se ajustan a una recta y, a veces, se pueden obtener varias rectas lo cual arroja una incertidumbre para el cálculo del volumen de microporos. En este trabajo se han utilizado los datos en el rango 2 a 10 del eje x ($\log^2(P_0/P)$), intervalo donde la linealidad de los datos experimentales es más amplia, como se observa en la Figura 3.6. De la intersección de la recta con el eje de ordenadas se ha calculado el volumen de microporos (V_{Micro} , $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).

El volumen de mesoporos, V_{Meso} , fue calculado restando al volumen total, V_{Total} , el volumen de microporos, V_{Micro} , según la relación indicada a continuación:

$$V_{\text{Meso}} = V_{\text{Total}} - V_{\text{Micro}}$$

La superficie específica (S_{BET} , $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) fue calculada utilizando la ecuación linealizada propuesta por Brunauer, Emmet y Teller (BET):

$$\frac{P}{n \cdot (1 - P/P_0)} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{C - 1}{n_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

donde n es la cantidad adsorbida, n_m es la cantidad adsorbida en la monocapa que cubre toda la superficie del adsorbente y C es una constante. De la representación de $\frac{P/P_0}{n \cdot (1 - P/P_0)}$ en función de P/P_0 , en el rango de P/P_0 entre 0,05 y 0,2 se obtiene una recta de cuya pendiente y de la ordenada en el origen se puede calcular la cantidad adsorbida en la monocapa, n_m ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$). Este valor de n_m se convierte en un valor de superficie específica, S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) cuando se multiplica por el número de Avogadro y el área que ocupa la molécula de N_2 (0.162 nm^2).

De las isotermas de adsorción de CO_2 a 0°C se calculó el volumen de microporos estrechos (poros $< 0.7 \text{ nm}$), V_{CO_2} , utilizando la teoría de Dubinin-Radushkevich de la misma manera que se realizó para las isotermas de N_2 , considerando que el CO_2 adsorbido posee una densidad de $1,023 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y una masa molecular de $44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. El ajuste de los parámetros se realizó sobre los puntos experimentales en el rango del $\log^2(P_0/P)$ de $2,4 - 3,5^{(3,4)}$.

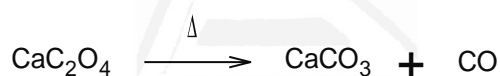
3.6 Estudio de la reacción KOH/brea de mesofase a temperatura programada (RTP)

Con el objeto de estudiar con detalle el proceso de activación química de las breas de mesofase con KOH, se realizaron experimentos de RTP en los que se han cuantificado algunos gases desprendidos durante la reacción. En concreto, se han determinado los perfiles de evolución del CO_2 , CO y H_2 cuando 100 mg de una mezclas KOH:brea es llevada a 900°C a una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Los

3. Materiales, Métodos Experimentales y Técnicas de Caracterización

experimentos de RTP se realizaron en un reactor de cuarzo por el que pasó un flujo de 50mL/minuto de helio. Se utilizó un espectrómetro de masas (Omnistar TM Balzers) para cuantificar los gases CO₂, CO y H₂ desprendidos durante la reacción. A partir de los perfiles de evolución de los gases fue posible determinar el comienzo y el término de algunas de las múltiples reacciones que ocurren durante la activación.

Para el calibrado de la señal de CO, CO₂ y H₂ se ha utilizado el oxalato de calcio (CaC₂O₄.nH₂O) y el óxido de cobre (CuO). Aproximadamente 100mg de oxalato de calcio fueron sometidos a un tratamiento térmico hasta 1000°C en un reactor en U de cuarzo a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto bajo un flujo de He de 50mL/minuto. El oxalato de calcio se descompone en tres etapas distintas liberando H₂O, CO y CO₂ según las reacciones siguientes:



A partir de la masa inicial de CaC₂O₄.nH₂O y del área bajo las curvas de CO y CO₂ en la gráfica de la intensidad en función del tiempo se establece la relación señal – cantidad de gas. Para el calibrado del H₂, aproximadamente 100mg de óxido de cobre fueron sometidos a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto hasta 1000°C bajo un flujo de una mezcla calibrada de He/H₂ de 5% de H₂. El óxido de cobre es reducido por el hidrogeno y a partir del área bajo la curva de H₂ en la gráfica de la

intensidad en función del tiempo y de la masa inicial de óxido de cobre se hace el calibrado de la señal de H₂.

3.7 Isotermas de adsorción de H₂

Las isotermas de adsorción de hidrógeno fueron obtenidas en un equipo volumétrico automático fabricado en nuestro laboratorio, LMA-HyP, comercializado actualmente como iSorb HP por Quantachrome Corp. (USA). El equipo posee dos estaciones de análisis donde se pueden hacer isotermas desde 0 hasta 100 bar, a temperaturas comprendidas entre -196°C y 100°C. Cada estación de análisis tiene dos sensores de presión, uno que mide la presión de 0 a 1 bar, con una precisión de 0,05% sobre la escala de fondo (sensor de baja presión), y otro que mide la presión de 0 a 100 bar, con una precisión de 0,05% sobre la escala de fondo (sensor de alta presión). Así, en el rango de bajas presiones, las medidas de presión son tomadas con el sensor de baja presión, y en el rango de altas presiones, las medidas de presión son tomadas con el sensor de alta presión. En la Figura 3.7 se muestra una imagen ilustrativa del equipo LMA-HyP utilizado.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Figura 3.7. Imagen del equipo LMA-HyP.

Antes de realizar el experimento, las muestras se desgasificaron a 250°C durante 4 horas, utilizando alto vacío (presión 10^{-5} mbar). Para no contabilizar como cantidad adsorbida de hidrógeno el consumo de hidrógeno debido a la reducción de los compuestos metálicos presentes en la muestra, éstas fueron sometidas a un proceso de reducción “in situ” previo a la desgasificación consistente en 4 ciclos de reducción con H_2 a

una presión de 5 bar, a 200°C, con una etapa de vacío entre cada ciclo, según la tal como se indica en la Figura 3.8.

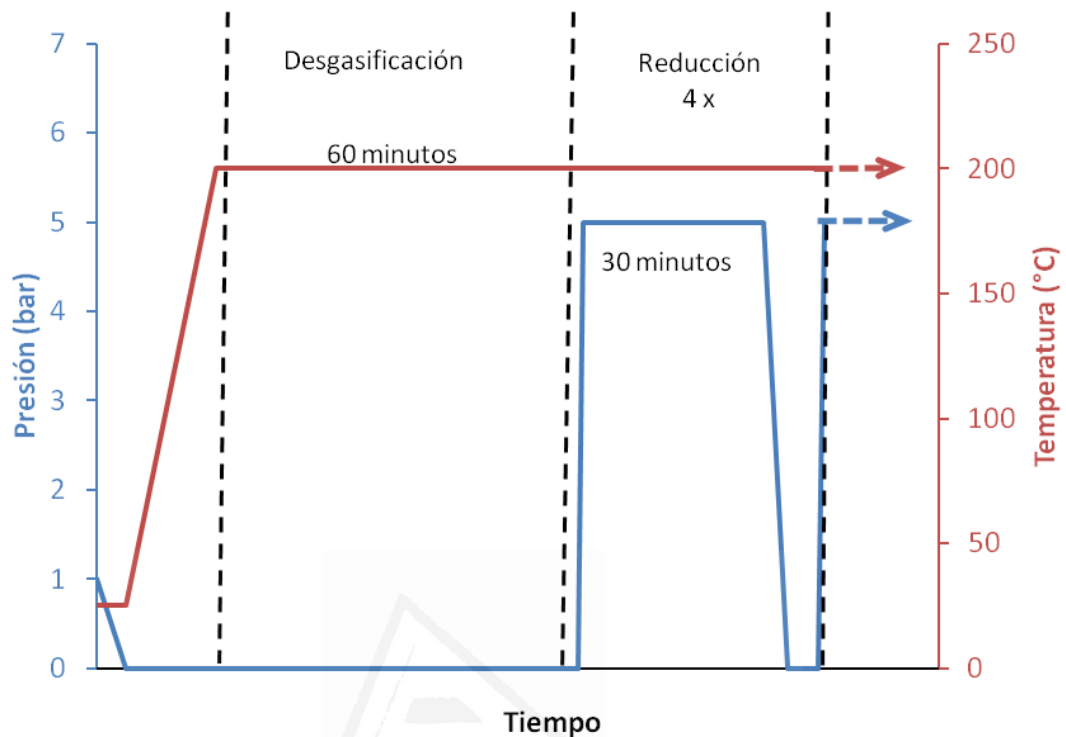


Figura 3.8. Esquema de las condiciones de reducción de la superficie de las muestras.

3.8 Microscopia óptica con luz polarizada

El contenido en mesofase de las breas, así como las características morfológicas de la misma se determinaron mediante microscopia óptica con luz polarizada. En la Figura 3.9 se puede observar el microscopio óptico utilizado.



Figura 3.9. Microscopio óptico de luz polarizada.

Para el análisis, la muestra fue montada en un bloque de resina epoxi, cuya superficie fue pulida hasta que no se detectaron imperfecciones ópticas. La superficie fue estudiada mediante luz polarizada reflejada y el porcentaje de fase anisótropa (mesofase) fue determinado analizando 25 zonas distintas de la muestra. En cada zona se contaron 100 puntos, sumando un total de 2500 puntos contados para cada muestra. A partir del conteo de los puntos se determinó el porcentaje de fase isótropa y anisótropa (mesofase) de las breas.

3.9 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La morfología de la superficie de las muestras se estudió utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido Hitachi modelo S-3000N, que lleva acoplado un detector de rayos X tipo XFlash 3001 de Bruker para microanálisis (EDX). La Figura 3.10 presenta una fotografía del sistema experimental empleado. Antes de realizar cada análisis, las muestras fueron soportadas en un porta muestra metálico y fijadas con una cinta de carbón conductora. Posteriormente fueron recubiertas con una película de oro para mejorar la conductividad. En algunos casos, cuando el interés era tener también información sobre la naturaleza química de la superficie de

la muestra, utilizando EDX, la muestra fue soportada y analizada directamente, sin que se hiciera el recubrimiento con oro.



Figura 3.10. Equipo de microscopía electrónica de barrido utilizado (SEM).

3.10 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Las muestras fueron analizadas en un espectrómetro VG-Microtech Miltiab 3000 equipado con un analizador hemisférico y una fuente de rayos X, Mg K α ($h\nu = 1253,6$ eV, donde 1 eV = $1,6302 \cdot 10^{-19}$ J), de 300W. Los espectros fueron realizados en alto vacío para lo cual las muestras fueron introducidas en la cámara analizadora y se realizó vacío hasta una presión residual de $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Los espectros se registraron a una energía de paso de 50 eV. Las intensidades se estimaron calculando la integral de cada pico, una vez sustraído el ruido de fondo, ajustando los picos experimentales a combinaciones de curvas Lorenzianas y Gaussianas. La Figura 3.11 presenta el equipo utilizado.



Figura 3.11. Imagen del equipo de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) utilizado.

3.11 Difracción de rayos X (DRX)

La determinación de las diferentes fases cristalinas presentes en las muestras, así como la determinación del tamaño cristalino en el carbón se realizó a partir de los espectros de difracción de rayos X. El equipo utilizado fue un difractómetro de polvo 2002 Seifert con una fuente de Cu con monocromador de grafito y un detector de centelleo de NaI. El cátodo de cobre trabaja a 35 mA y 42 kV. La velocidad de barrido empleada ha sido de 3°/min y el intervalo de 2θ barrido va desde 6° hasta 80°. La Figura 3.12 presenta una imagen del sistema experimental empleado.



Figura 3.12. Imagen del equipo de difracción de rayos X utilizado.

El tamaño medio de los empaquetamientos de láminas gráficas (tamaño de los microcristales en la dirección del eje c) (L_c) fue calculado aplicando la ecuación de Debye-Scherrer particularizada al caso de materiales de carbón, ajustando a los picos experimentales curvas Gaussianas:

$$L_c = \frac{0,94 \cdot \lambda}{\beta_{1/2} \cdot \cos \theta_{002}}$$

Donde λ es la longitud de onda (en este caso $\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$), $\beta_{1/2}$ es la anchura a mitad del pico θ_{002} en radianes y θ_{002} es el valor del ángulo del pico en radianes.

3.12 Fluorescencia de rayos X

La fluorescencia de rayos X (FRX) fue utilizada para determinar el contenido en metal presente en las muestras. Para ello fue utilizado un espectrómetro de rayos X PW2400 (PHILIPS MAGIX PRO) equipado con tubo de rodio y ventana de berilio. El PW2400 es un espectrómetro secuencial con un canal de medida gobernado por un goniómetro, que cubre la totalidad del rango de medida del instrumento. En la Figura 3.13 se presenta una imagen del espectrómetro de fluorescencia de rayos X utilizado.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Figura 3.13. Imagen del espectrómetro de fluorescencia de rayos X.

Antes del análisis, las muestras fueron molturadas en un mortero de ágata hasta obtener un polvo homogéneo que fue, posteriormente, conformado en forma de pastillas.

3.13 Espectroscopía infrarroja (FTIR)

La espectroscopía en la región del infrarrojo (FTIR) fue utilizada para la caracterización de las breas. El instrumento utilizado, un espectrómetro BRUKER IFS 66, capaz de trabajar con una resolución de hasta 1 cm^{-1} , dispone de una fuente de IR medio con un rango de trabajo entre $9000\text{-}100\text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, los espectros fueron obtenidos en el rango de $4000\text{ a }600\text{ cm}^{-1}$ utilizando un accesorio de ATR Golden Gate con cristal de diamante que permite la obtención de espectros de sólidos pulverulentos sin previa preparación. En la Figura 3.14 se presenta una imagen del espectrómetro utilizado.



Figura 3.14. Imagen del espectrómetro de IR utilizado.

Los espectros obtenidos fueron normalizados respecto al pico centrado a 1615 cm^{-1} para su comparación.

3.14 Análisis elemental (CHNS)

Se ha determinado el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en los carbones. La relación entre el contenido en hidrógeno y carbono en un carbón es un indicativo del grado de carbonización del mismo. El análisis elemental de las muestras fue realizado en un sistema de detección Micro TruSpec de la casa LECO. Este sistema utiliza una combinación de flujo continuo de gas portador He, detector de infrarrojos y detector de conductividad térmica, que dan una detección simultánea de C, H, N y S en menos de cuatro minutos. La Figura 3.15 presenta una imagen del equipo utilizado para realizar el análisis elemental.



Figura 3.15. Imagen del equipo utilizado para el análisis elemental de los carbones.

3.15 Análisis del contenido de metal – TG

De las cenizas resultantes de quemar el carbón se ha determinado el contenido en metal. Como el residuo de petróleo, las breas y los carbones activados tienen menos del 0,01% en cenizas, se ha considerado que toda la ceniza que queda tras la quema de la muestra proviene del metal añadido para el dopaje de los carbones. Los experimentos de termogravimetría (TG) se realizaron en un equipo TA instruments-SDT 2960. Se utilizaron alrededor de 10mg de muestra, que se colocaron en un cubilete de alúmina. Fue utilizado un flujo de 50mL de aire sintético y una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto hasta 1000°C. La Figura 3.16 muestra una imagen del equipo de análisis térmico-gravimétrico utilizado.

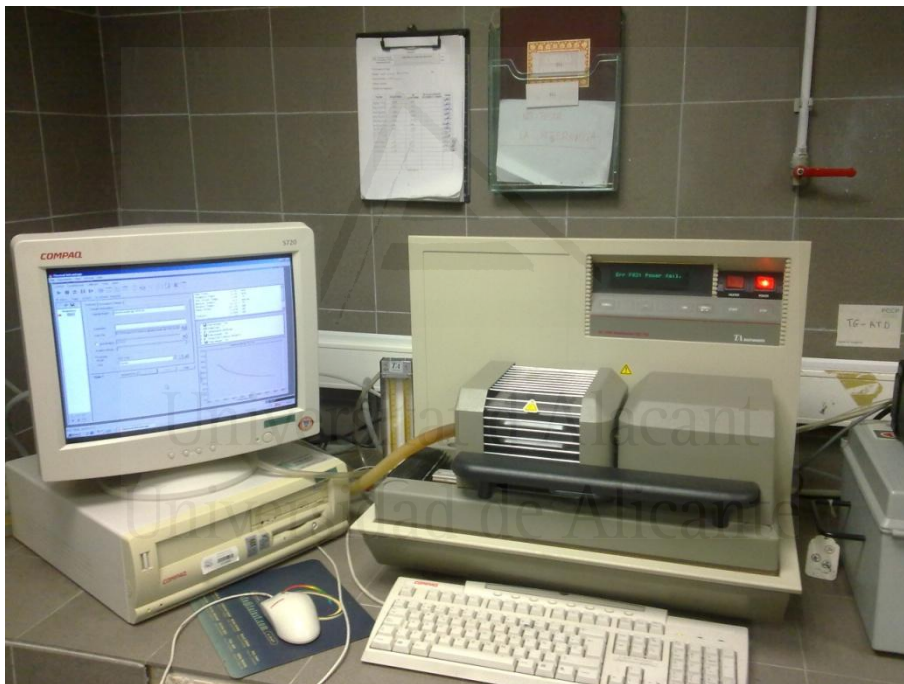


Figura 3.16. Imagen del equipo de análisis térmico-gravimétrico utilizado.

Los metales de transición, en general, presentan más de un estado de oxidación, por lo que podrían formar diferentes óxidos. La Tabla 3.1

presenta los óxidos de cada metal considerados para el cálculo del porcentaje de metal en los carbones.

Tabla 3.1. Óxidos considerados para el cálculo del porcentaje de metal en los carbones.

Metal	Óxido Considerado
K	K ₂ O
Fe	Fe ₂ O ₃
Cu	CuO
Ni	NiO
Ti	TiO ₂
V	VO ₂
Co	CoO

3.16 Espectroscopia RAMAN

La espectroscopía RAMAN fue utilizada para determinar la relación entre las bandas D y G de los carbones. La relación entre estas dos bandas en una serie de carbones puede ser indicativo del grado de ordenamiento de su estructura. Estas dos bandas, D y G, suelen salir a 1355 cm⁻¹ y 1575 cm⁻¹, respectivamente y corresponden a la vibración en el plano de los enlaces sp² de los carbones estructurales distorsionados (banda D para los carbones desordenados) y la vibración en el plano para los enlaces sp² de los carbones cristalinos (banda G para los carbones gráfiticos). Tuinstra y Koenig⁽⁵⁾ han establecido que la intensidad de pico de la banda D es inversamente proporcional al tamaño de cristal en la dirección L_a. En el mismo trabajo se establece una relación lineal entre 1/L_a y la relación de intensidad entre los picos D y G, I_D/I_G. Por lo tanto, cuanto mayor la relación I_D/I_G mayor va a ser el tamaño cristalino en la dirección a (L_a). Para la obtención del espectro RAMAN de los carbones fue utilizado

espectrómetro Raman dispersivo, modelo LabRam (Jobin-Ivon) dotado de un microscopio confocal, tres líneas de excitación láser (longitud de onda 514 y 632 nm y 785 nm) y un detector CCD enfriado por efecto Peltier. La Figura 3.17 presenta una imagen del equipo utilizado para la obtención del espectro RAMAN.



Figura 3.17. Imagen del espectrómetro RAMAN utilizado.

3.17 Referencias bibliográficas

1. Martínez-Escandell, M., Torregrosa, P., Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F., Santamaría, R., Gómez-De-Salazar, C., and Romero-Palazon, E. Pyrolysis of petroleum residues: I. Yields and product analyses. *Carbon*. 1999. 10(37) 1567-1582.
2. Torregrosa-Rodríguez, P., Martínez-Escandell, M., Rodríguez-Reinoso, F., Marsh, H., de Salazar, C. G., and Palazon, E. R. Pyrolysis of petroleum residues: II. Chemistry of pyrolysis. *Carbon*. 2000. 4(38) 535-546.
3. Garrido J., Linares-Solano A., Martín-Martínez J.M., Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F., and Torregrosa-Rodríguez, P. Use of N_2 vs CO_2 in the characterization of activated carbons. *Langmuir*. 1987. 1(3) 76-81.
4. Rodríguez-Reinoso, F. and Molina-Sabio, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1998. (76-77) 271-294.

5. Tuinstra, F. and Koenig, J. L. Raman Spectrum of Graphite. The Journal of Chemical Physics. 2012. (53) 1126-1130.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tratamiento Térmico de las Breas de Mesofase. Influencia en el Proceso de Activación

4.1 Introducción

4.2 Caracterización de las breas y coques

4.3 Porosidad de los carbones activados

4.4 Análisis de los gases producidos en el proceso de activación

4.5 Adsorción de hidrógeno

4.6 Conclusiones

4.7 Referencias bibliográficas



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

4. Tratamiento Térmico de las Breas de Mesofase. Influencia en el Proceso de Activación

4.1 Introducción

La activación con KOH permite obtener carbones activados de elevada área superficial a partir de precursores tan variados como brea, coque, fibra de carbón, antracita, mesocarbon-microbeads, nanotubos, lignina y materiales lignocelulósicos⁽¹⁻⁹⁾.

Cuando un residuo de petróleo como el fuel-oíl de pirólisis, PY, es carbonizado, se produce la destilación de material volátil junto con numerosas reacciones de craqueo, polimerización, condensación, etc, de manera que aumenta la viscosidad y la aromaticidad del líquido, el cual va transformándose gradualmente en una serie de materiales ricos en carbono, no porosos, tradicionalmente clasificados en dos grupos, breas y coques. La temperatura a la que se produce la formación de una brea o de un coque está marcada por la transición entre una fase líquida, con viscosidad creciente, y una fase sólida. Antes de la formación de coque, y en un intervalo de temperaturas muy estrecho, 400-480°C, para el PY, aparece la mesofase: las moléculas poliaromáticas más grandes crecen y se apilan formando una fase ordenada (mesofase) a expensas de la fase no ordenada (isótropa). Cuando ésta última ha desaparecido completamente se obtiene una brea con el 100% de mesofase, a veces denominada semicoque. Basta elevar ligeramente la temperatura para que las fuerzas de unión entre las moléculas poliaromáticas sean tan elevadas que la brea ya no es capaz de fundir y se transforme en coque. La transformación de coque a grafito todavía supone cambios estructurales más importantes y ocurre a temperaturas más elevadas (superiores a los 2000°C).

Desde los primeros trabajos de activación con KOH del coque⁽⁵⁾, varias investigaciones han evidenciado que la brea también es activable^(1-3,7,8), y la influencia en la porosidad de las condiciones de activación (temperatura, proporción KOH/C, etc) ha sido estudiada con detalle. Puesto que los precursores utilizados por los diferentes autores son bastante diferentes (breas de petróleo, carbón, aceite de antraceno, antracitas, etc), resulta difícil establecer la importancia de la estructura y composición del precursor en el volumen y tamaño de los poros del carbón activado final.

En este capítulo se presenta los resultados obtenidos de la pirólisis de un residuo de petróleo, fuel-oíl de pirólisis, a diferentes temperaturas con el objetivo de establecer cuál es la etapa de la pirólisis que conduce al precursor que es capaz de desarrollar más porosidad cuando se activa con KOH. Este aspecto es de gran interés para aplicaciones de los carbones activados donde sea necesario maximizar el volumen de microporos de un tamaño definido. Asimismo, se estudia la reactividad de las breas y coques con KOH con el objeto de tener un conocimiento más profundo del mecanismo de activación. Por último, se ha estudiado la capacidad de adsorción de hidrógeno de los carbones activados, y se ha relacionado porosidad y capacidad de adsorción de hidrógeno.

4.2 Caracterización de las breas y coques

Se han preparado tres breas con diferente contenido en mesofase variando las condiciones de pirólisis: una es prácticamente isótropa (L), otra tiene un contenido medio en mesofase (P) y el contenido en mesofase de la tercera es elevado (H). Para ello se incrementó la temperatura de pirólisis entre 420 y 460°C y el tiempo de pirólisis. La Tabla 4.1 muestra la insolubilidad en tolueno (IT), el contenido en mesofase, la relación H/C_{at} y el punto de reblandecimiento de estas breas. De estos resultados se puede destacar que al aumentar la dureza del tratamiento térmico (elevar tiempo

de residencia o temperatura) se observa un aumento del contenido en mesofase que va asociado a un aumento en el porcentaje de IT, disminución del contenido en hidrógeno y aumento del punto de reblandecimiento de la brea. El residuo de petróleo de partida es un fuel-oil de pirólisis, residuo que produce estructuras de mesofase con elevado orden molecular. Además de aumentar el contenido en mesofase con la temperatura de pirólisis, la textura óptica predominante varía desde esferas de mesofase para la brea L, esferas y dominios fluidos para la brea P y de dominios fluidos para la brea H.

Tabla 4.1. Algunas propiedades de las breas.

Brea	IT (m/m%)	Mesofase (%)	H/C _{at}	Punto de Reblandecimiento (°C)
L	36	8	0.71	106
P	62	56	0.55	200
H	87	89	0.48	270

La Tabla 4.2 presenta algunos resultados deducidos de la difracción de rayos x de las breas y de los coques. Los coques proceden de la brea P, que fue sometida a temperaturas comprendidas entre 550 y 1500°C, durante 1 hora.

Tabla 4.2. Valores deducidos de los difratogramas de rayos X de las breas y coques.

Carbón	Angulo 2θ (°)	FWHM (°)	L_c (nm)	d_{002} (nm)
L	25.21	3.20	2.60	0.353
P	25.44	2.42	3.51	0.350
H	25.56	1.93	4.40	0.348
P550	25.37	3.39	2.50	0.351
P650	25.38	3.74	2.27	0.351
P750	25.26	4.52	1.88	0.352
P950	25.20	4.47	1.90	0.353
P1500	25.74	1.66	5.12	0.346

Cabe destacar que la posición del pico 002, de las breas L, P y H tiende a desplazarse ligeramente hacia ángulos 2θ mayores conforme aumenta el contenido en mesofase, indicando una ligera disminución del espaciado interlaminar (d_{002}). Sin embargo, cuando se trata térmicamente la brea P hasta temperaturas menores de 950°C se produce un desplazamiento de la posición del pico 002 hacia menores ángulos, lo implica que el espaciado interlaminar aumenta ligeramente al incrementar la temperatura hasta 950°C. Sólo cuando se alcanzan temperaturas de 1500°C se observa una variación más notable en la posición del pico 002, desplazándose a mayores ángulos, indicando la disminución del espaciado interlaminar, d_{002} , Figura 4.1. A partir del pico 002, se han obtenido también los valores del tamaño del empaquetamiento en la dirección c, L_c , valores que se han representado en función de la temperatura en la Figuras 4.2. Es interesante destacar que la evolución de ambos parámetros en las breas es diferente de la exhibida en los coques preparados hasta 950°C. Así, mientras que un aumento de la temperatura produce una disminución del espaciado interlaminar de las breas y un aumento en L_c , lo contrario

ocurre al aumentar la temperatura de los coques. Tan sólo a 1500°C empieza a observarse un cambio hacia la tendencia prevista para el grafito.

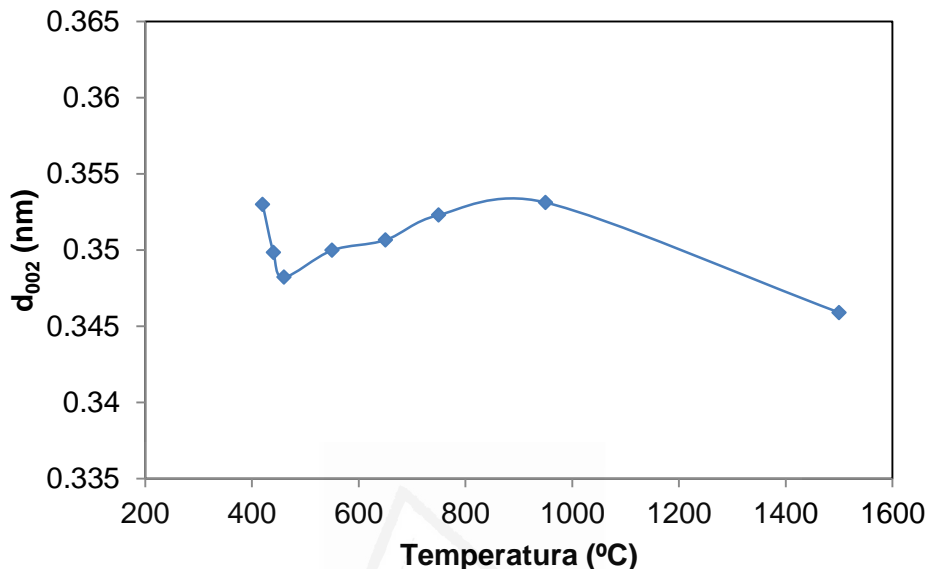


Figura 4.1. Variación del espaciado interlamilar con la temperatura de pirólisis.

Por otra parte, el análisis del pico 110 puede dar información relacionada con el crecimiento del cristal en la dirección a , L_a . Hay que puntualizar que algunos de estos materiales son relativamente poco cristalinos y la medida de este parámetro debe considerarse estimativa, por lo que los valores de L_a calculados deben de usarse sólo con fines comparativos. En las muestras estudiadas se ha encontrado una progresiva disminución de la anchura a mitad de la altura con el tratamiento térmico, indicativo de un progresivo aumento del tamaño de cristal en la dirección a . Cuando se calculan los valores de L_a a partir de la anchura a mitad de la altura se confirma la existencia de una relación lineal entre los valores de L_a y la temperatura del tratamiento térmico, indicando

que el tamaño cristalino crece progresivamente con la temperatura, Figura 4.2.

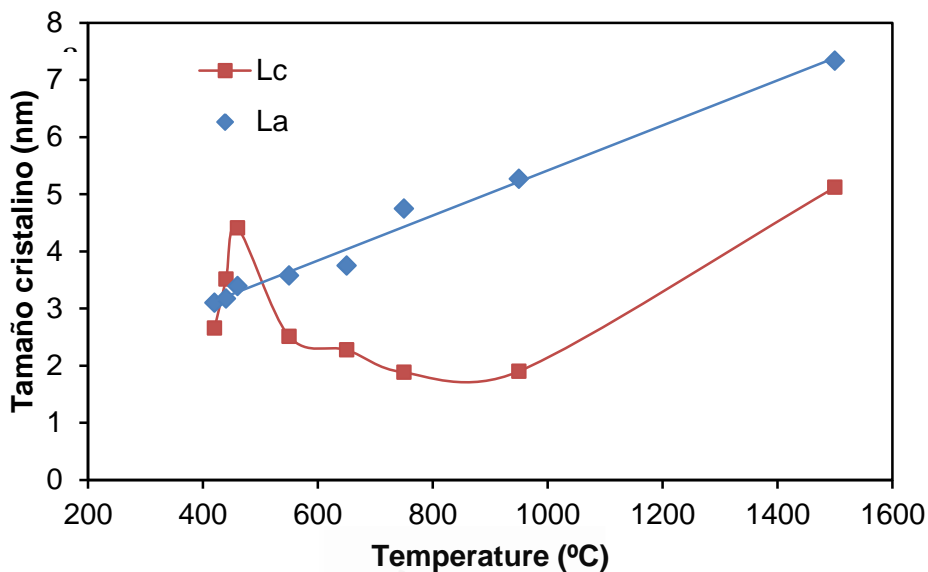


Figura 4.2. Variación del tamaño cristalino con la temperatura del tratamiento térmico.

Considerando el carácter covalente del enlace C-C intralaminar, es esperable que los valores de L_a sólo puedan aumentar con la temperatura de pirolisis mientras que los valores de d_{002} y L_c , gobernados por las débiles fuerzas de dispersión, puedan oscilar. Las diferencias entre los valores de d_{002} y L_c son significativas mientras se forma la mesofase, siendo escaso el aumento de L_a . Los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X están de acuerdo con el mecanismo propuesto por Oberlin en estudios realizados por TEM⁽¹⁰⁾ en los que explica que en la etapa de tratamiento térmico hasta 800°C se produce el ordenamiento de unidades estructurales básicas (UEB) formando columnas que se asocian y ordenan independientemente unas de otras. En esta etapa las UEB se acercan debido a la eliminación de heteroátomos. Pero el tamaño del

empaquetamiento L_c apenas varía debido a que las UEB están atrapadas entre las columnas, no crecen y no aumentan de tamaño.

Por otra parte también se analizaron las breas tratadas térmicamente mediante espectroscopia RAMAN. La Figura 4.3 muestra el espectro RAMAN de la brea de mesofase P, así como los coques obtenidos al tratar térmicamente la brea P entre 550 y 950°C. Todas las muestras exhiben dos bandas de RAMAN centradas a 1340 y 1600 cm^{-1} , respectivamente, siendo la primera más ancha que la segunda. Estas bandas corresponden a las bandas D (“disordered induced band”) y G (“graphite raman band”) respectivamente. Estas bandas corresponden a la vibración en el plano de átomos de carbón con hibridación sp^2 en imperfecciones estructurales (banda D para átomos de carbón en zonas desordenadas) y a la vibración en el plano de átomos de carbón con hibridación sp^2 en zonas cristalinas (banda G, para átomos de carbono en zonas gráficas), respectivamente⁽¹¹⁾.

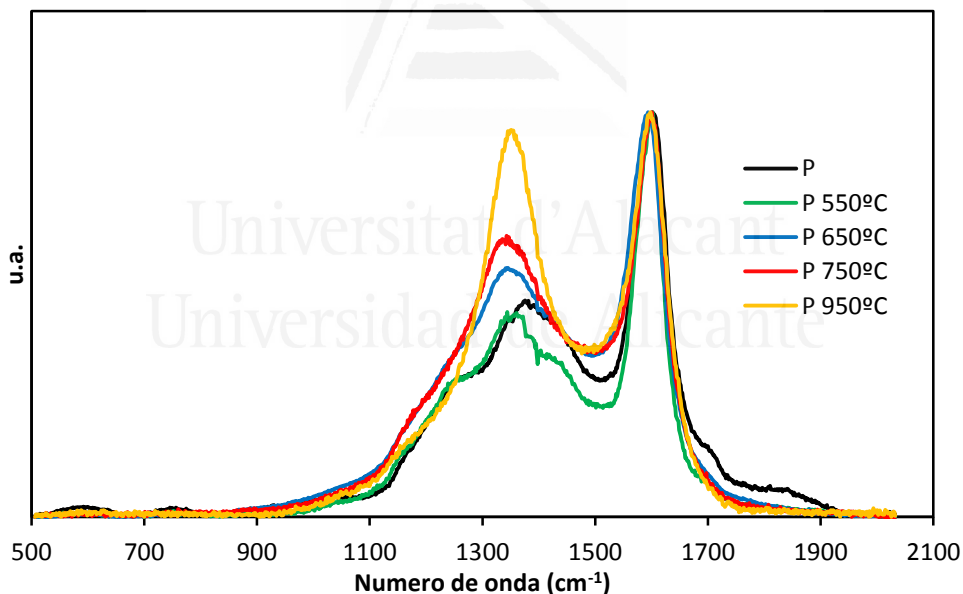


Figura 4.3. Espectro raman de las breas tratadas termicamente a diferentes temperaturas.

La variación de la relación de áreas I_G/I_D está directamente relacionada con la variación del tamaño del cristal, L_a . Con fines comparativos, se han normalizado todos los espectros para hacer que la altura de la banda G sea idéntica en todas las breas tratadas térmicamente. Así, se observa que la altura de la banda D crece con el tratamiento térmico, a diferencia de lo que se esperaría según la aplicación de las ecuaciones de Tuinstra and Koenig⁽¹²⁾. Estas ecuaciones, formuladas a partir de la caracterización de materiales de carbón con diferente grado de ordenamiento, indican que para un aumento del parámetro L_a se esperaría a un aumento de relación I_G/I_D . Sin embargo, los resultados encontrados en el presente estudio son consistentes con los obtenidos por Zicker y sus colaboradores⁽¹³⁾, donde estudiando muestras de madera de abeto, pirolizadas entre 400 y 2500°C, observaron que la relación I_G/I_D disminuye entre 400 y 900°C para aumentar a partir de esta temperaturas. Los autores indican que, para este precursor, sólo existe una relación de proporcionalidad entre los valores de I_G/I_D con los valores de L_a , para valores de L_a superiores a los 2-3 nm. Ferrari⁽¹⁴⁾ y sus colaboradores también encontraron que la correlación de Tuinstra y Koenig no es válida para valores de L_a pequeños. Parece, por tanto que la caracterización del ordenamiento estructural mediante RAMAN de breas de mesofase está algo limitada y los resultados no corroboran los obtenidos mediante DRX.

En la Tabla 4.1 se observa que al pasar de la brea L a P y a H (aumentaba la temperatura de pirólisis de PY) la brea tiene menos hidrógeno. Esta pérdida de hidrógeno con la temperatura continuaba cuando la brea P es tratada térmicamente, Figura 4.4, muy rápidamente hasta 800°C, y luego más lentamente, de manera a 1500°C el porcentaje de hidrogeno es prácticamente nulo y el material puede considerarse carbono puro.

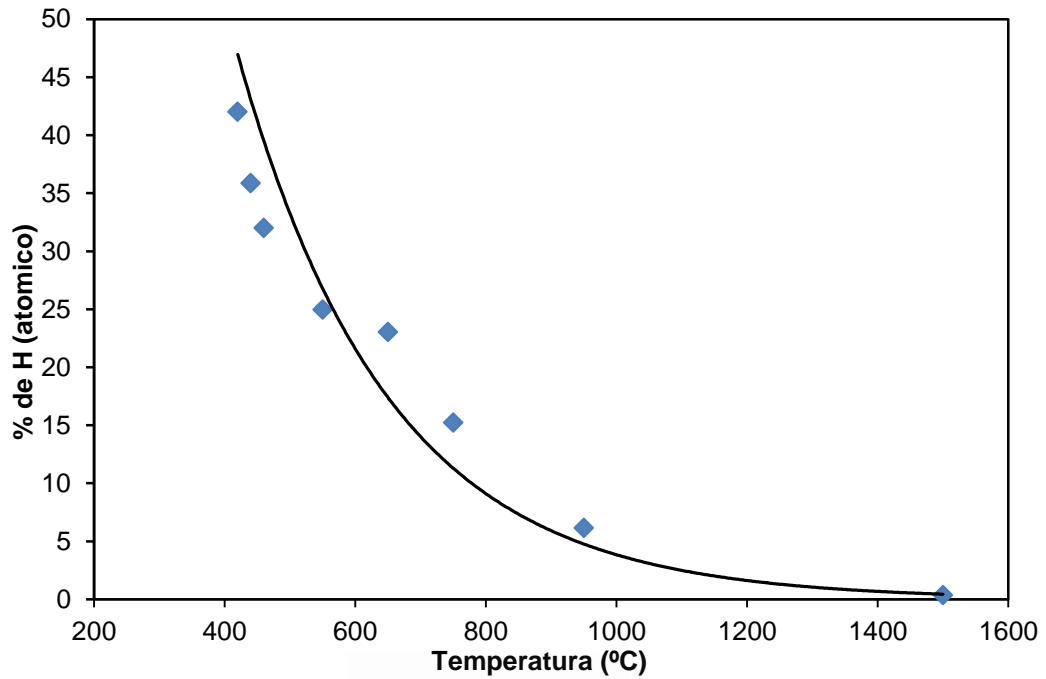


Figura 4.4. Variación del porcentaje atómico de hidrógeno en función de la temperatura del tratamiento térmico.

4.3 Porosidad de los carbones activados

Las breas con diferente contenido en mesofase, así como las breas tratadas térmicamente fueron activadas con KOH en las mismas condiciones, 800°C durante 2 horas y una relación KOH:brea de 3:1.

Universidad de Alicante

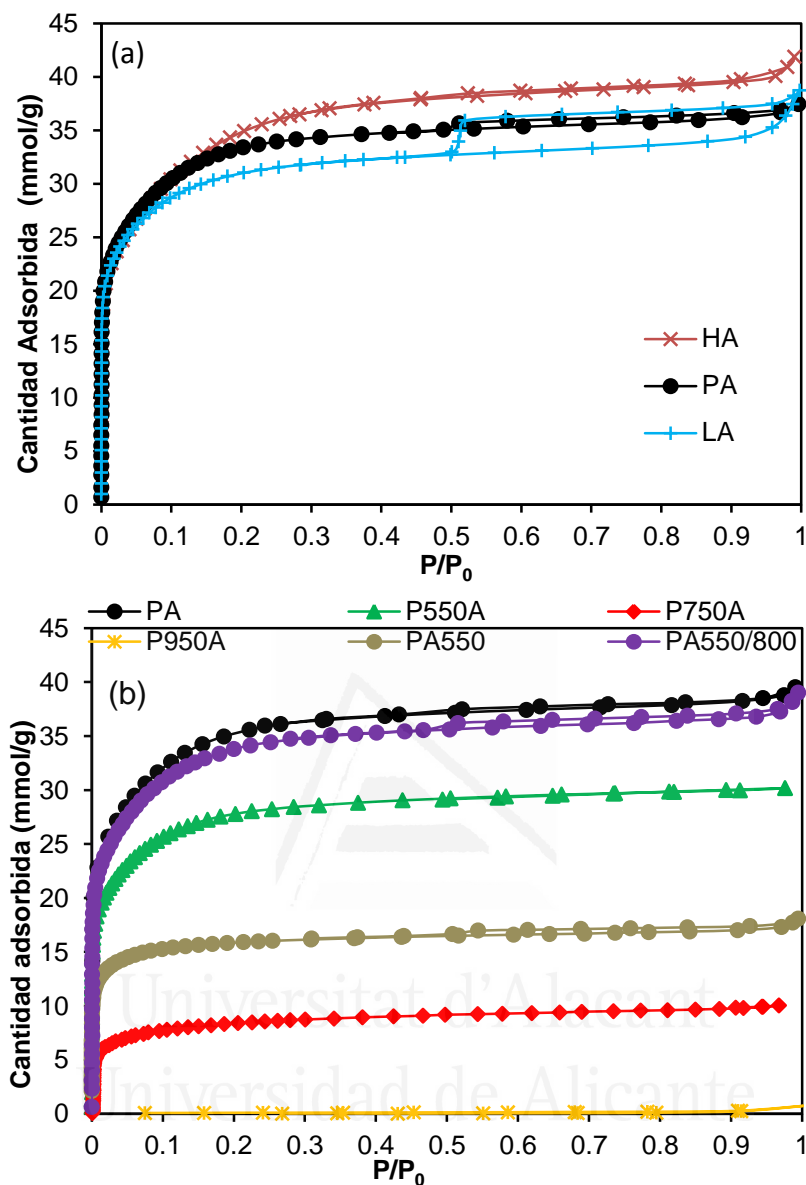


Figura 4.5. Isothermas de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ de algunos carbones activados.

La Figura 4.5 (a-b) presenta las isothermas de adsorción/desorción de N_2 a $-196^\circ C$ para las breas y algunos coques activados con KOH, donde se puede apreciar cómo afectan la microestructura de breas (contenido en mesofase), Figura 4.5 (a), o los tratamientos térmicos

posteriores a la formación de la brea en el desarrollo de la porosidad, Figura 4.5 (b). Todas las isothermas son del tipo I, características de sólidos microporosos y la forma es similar a la descrita para muchos carbones activados con KOH. De la Figura 4.5(a) se deduce, en primer lugar, que las tres breas desarrollaron un importante volumen de poros y, en segundo lugar, que al pasar de la brea L (brea prácticamente isotropa, obtenida a 420°C) a P (contenido medio en mesofase, obtenida a 440°C) y a H (alto contenido en mesofase obtenida a 460°C) aumenta la porosidad. Los resultados encontrados en este trabajo muestran una tendencia opuesta a los obtenidos a partir de breas de aceite de antraceno isotropas dónde se encontró que se activaron en una mayor extensión aquellas breas que poseían un menor grado de polimerización⁽¹⁾.

En la Figura 4.5 (b) se recogen las isothermas de algunos carbones activados seleccionados. Con el tratamiento térmico a la brea P (carbones PA, P550A, P750A y P950A) se observa un descenso de la cantidad de nitrógeno adsorbida. Este descenso es apreciable a 550°C y muy acusado a 750°C, aun cuando ambas temperaturas son inferiores a la temperatura a la que finalmente está sometido el carbón durante la activación, 800°C. Cuando el tratamiento térmico de la brea se lleva hasta 950°C la porosidad del carbón activado que se obtiene es despreciable, carbón P950A de la Figura 4.5 (b).

En la Figura 4.6 se ha representado el volumen total de poros (V_{Total}), el volumen de microporos (V_{Micro}) y el volumen de microporos estrechos (V_{CO_2}) de los carbones activados procedentes de las breas y los coques frente a la temperatura del tratamiento térmico. También se han incluido los tres carbones activados procedentes de las breas preparadas a 420 (brea L), 440 (brea P) y 460°C (brea H).

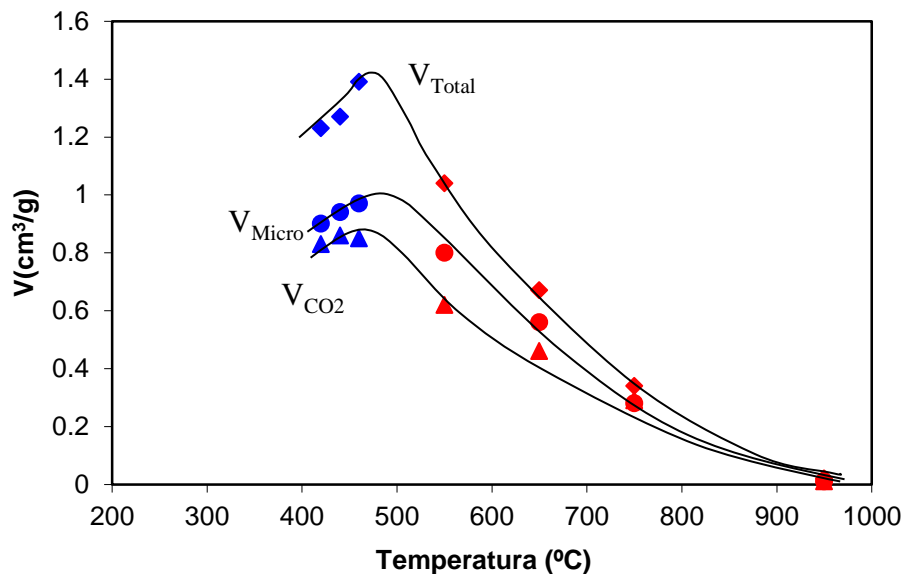


Figura 4.6. Evolución del volumen total (V_{Total}), microporos (V_{Micro}) y microporos estrechos (V_{CO2}) de los carbones activados en función de la temperatura del tratamiento térmico.

La porosidad desarrollada por las tres breas durante la activación con KOH a 800 $^{\circ}C$ es muy elevada y el carbón activado HA llega a alcanzar valores de volumen de poros y de microporos de 1.39 cm^3/g y 0.97 cm^3/g , respectivamente. Aunque no se tienen datos de breas preparadas a temperatura inferior a 420 $^{\circ}C$, debe existir una mínima temperatura de pirólisis en la producción de la brea para que se active y se pueda obtener un carbón activado, ya que experimentalmente se ha comprobado que no se produce la activación directa del residuo de petróleo. En este experimento, en lugar de prepararse un carbón activado aparecen dos fases completamente separadas, una muy rica en KOH y la otra en forma de carbón no poroso, coque, indicando que ambos componentes han pasado por una fase líquida con baja viscosidad y diferente densidad. En cambio, cuando se parte de una brea, aunque sea prácticamente isótropa y con una temperatura de reblandecimiento muy baja, como la brea L

($T_s=106^\circ\text{C}$), Tabla 4.1, se obtiene carbón activado. Puesto que con la brea L no se produce la segregación en dos fases al fundir la brea, hay que admitir que el KOH puede ayudar a estabilizar de manera efectiva la brea. De hecho, en un trabajo anterior se ha obtenido un carbón activado en forma de monolito⁽⁶⁾ a partir de un monolito de la mezcla KOH/brea. La alta viscosidad de la brea que está pirolizando y la gran cantidad de KOH presente en la mezcla restringe la segregación de los líquidos y permite que ocurra la sinterización de las partículas de carbono, manteniéndose así la forma después del lavado⁽⁶⁾.

A diferencia de las breas, la porosidad de los coques disminuye con la temperatura de pirólisis (Figura 4.6), de forma que el coque pirolizado a partir de 950°C no desarrolla porosidad. Las diferencias en porosidad de carbones como PA y P550A (cuyo precursor, brea o coque fue preparado a 440°C y 550°C respectivamente) son notables, aun cuando la temperatura a la que finalmente está sometido el carbón durante la activación con KOH es mucho más elevada, 800°C . Por tanto, deben existir algunas reacciones entre el KOH y la brea mientras se está transformando a coque y esto constituye un factor clave en el desarrollo de la porosidad. Para comprobarlo, una mezcla de la brea P con KOH se ha calentado a 550°C durante 1h y se ha seguido el calentamiento hasta 800°C durante 2h. La isoterma de adsorción de N_2 se muestra en la Figura 4.5 (b) (carbón PA550/800), a partir de la cual se han obtenidos los valores de V_{Total} y V_{Micro} de $1.22 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $0.89 \text{ cm}^3/\text{g}$, similares a los de la brea P activada directamente a 800°C ($1.27 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $0.94 \text{ cm}^3/\text{g}$), y superiores a los del coque P550 activado a 800°C ($1.04 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $0.80 \text{ cm}^3/\text{g}$). Por tanto, el ordenamiento de la estructura que se produce durante la pirolisis a coque se ve muy alterado por la presencia del KOH. Tanto es así que hay una activación apreciable con KOH a 550°C , Figura 4.5-b, ya que el carbón activado PA550 tiene valores de V_{Total} y V_{Micro} de $0.59 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $0.52 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. Lógicamente son más bajos que en el carbón PA,

activado a 800°C, ya que la temperatura de activación influye en el desarrollo de la porosidad, hecho que ha sido constatado con diversos precursores^(3,15,16).

De acuerdo con estos resultados podemos imaginar que la activación ocurre de la siguiente manera: cuando la mezcla KOH/brea alcanza aproximadamente la temperatura de 440°C ambos componentes se encuentran en estado líquido, lo que facilita la reacción entre ellos. Al elevar la temperatura hasta 800°C, el KOH impide el acercamiento de los cristales líquidos, y por tanto el ordenamiento, cambiando su estructura a la de un carbón no-grafitizable, a la vez que el KOH reacciona con los átomos de carbono de un material que está pirolizando. Puesto que el residuo de petróleo utilizado es muy puro, prácticamente constituido por C e H, es esperable que la reacción se produzca preferentemente con los átomos de carbono más reactivos, como los radicales procedentes de la rotura de enlaces durante la pirólisis, o con enlaces C-H (412kJ) y C-C, más débiles y más accesibles que los enlaces C-C aromático (490 kJ), y su eliminación genera porosidad. Aunque resulta difícil establecer cuando empieza la reacción del KOH con el material de carbón, a 550°C la activación es apreciable (Figura 4.5-b), ya que el carbón PA550 (brea P activada a 550°C con relación 3:1) tiene un volumen total de poros y de microporos de 0,59 y 0,52 cm³/g.

4.4 Análisis de los gases producidos en el proceso de activación

Para comprender con mayor detalle el proceso de activación de las breas y coques con KOH, se ha estudiado dicha reacción a temperatura programada y analizado los gases de la reacción mediante espectrometría de masas. En las Figuras 4.7 y 4.8 se presentan los perfiles de la evolución hasta 900°C de los gases H₂, CO y CO₂ obtenidos de la reacción a temperatura programada (RTP) de las mezclas de KOH:brea y de las

mezclas KOH:coque L 3:1, P 3:1, H 3:1, P650 3:1 y P750 3:1,. También se incluyen las curvas debidas a la descomposición de la brea P, como referencia.

El desprendimiento más significativo de hidrógeno en las mezclas (Figura 4.7) se produce a 300-600°C, temperaturas bastante más bajas que en la brea sin KOH, 600-900°C. Además, el H₂ liberado por P es debido al ordenamiento de la estructura del carbón, mientras que en las mezclas el H₂ es un producto de la reacción de la brea con el KOH. La intensidad de los picos de hidrógeno a 300-600°C aumenta con la temperatura de pirolisis en las breas para luego descender en los coques donde además algún hidrógeno es liberado a 700-750°C, temperaturas más altas que en las breas y análogas a la brea de referencia P.

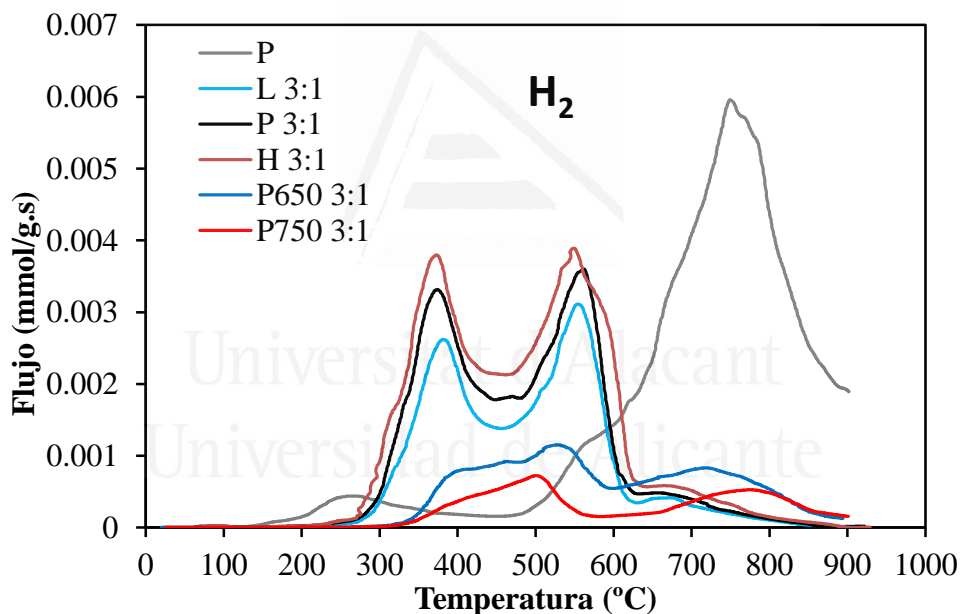
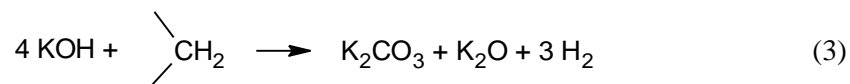
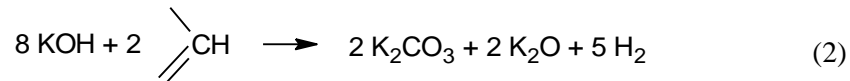
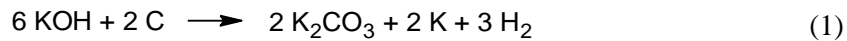


Figura 4.7. Perfiles de la evolución del hidrógeno durante la reacción a temperatura programada.

El hidrógeno liberado parece debido a la propia reacción de la brea con el KOH y no a la carbonización que sufre la brea durante la activación.

Se han propuesto en la literatura numerosas reacciones que pueden generar H₂ durante la activación por KOH. Las más aceptadas son la presentadas por Ottawa et al.⁽¹⁷⁾, reacción (1) y las propuestas por Yamashita et al.⁽¹⁸⁾ reacciones (2) y (3):



En la Tabla 4.3 se muestran las cantidades de hidrógeno obtenidas por integración de las curvas de la Figura 4.7. La cantidad de H₂ emitida por P es alta, si bien está referida a brea pura, a diferencia de los demás valores, referidos a una mezcla. Por ejemplo en P 3:1 cada gramo de mezcla incluye 0,250g de la brea P (19,79 mmol de C y 6.25 mmol H) y 0,750g de KOH (13,37 mmol de KOH). Si se considera que todo el KOH reacciona con el carbón de acuerdo a la reacción (1), como máximo habría una emisión de 6,69 mmol de H₂, debida al KOH. Los valores de la Tabla 4.3 para L 3:1, P 3:1 H 3:1 son más altos, indicando que además del H₂ proveniente de la reacción del KOH con los átomos de carbono de acuerdo a la reacción (1) hay una contribución de hidrógeno del precursor que es liberada de acuerdo a las reacciones (2) y (3). Los coques son menos reactivos que las breas y la cantidad de H₂ liberada por P650 y P750 es incluso inferior a la prevista por la reacción (1).

Tabla 4.3. Cantidades de gases liberados de las muestras durante el RTP.

Muestras	CO (mmol/g)	CO ₂ (mmol/g)	H ₂ (mmol/g)
P*	0,23	0,07	16,77
L 3:1	9,2	0,05	7,89
P 3:1	10,17	0,03	9,57
H 3:1	14,22	0,01	11,28
P650 3:1	3,28	0,22	4,61
P750 3:1	3,09	0,41	2,52

*Brea P sin KOH. Las restantes muestras son una mezcla de KOH con la brea o el coque.

La Tabla 4.3 muestra que la cantidad de CO y CO₂ emitida por la brea P es escasa, como es esperable por su bajo contenido en oxígeno⁽¹⁹⁻²¹⁾. Por tanto, la elevada emisión de CO registrada en las mezclas también es debida a la reacción de las breas y coques con KOH. La Figura 4.8-a muestra que todos los picos CO comienzan a temperaturas alrededor de 600°C y exhiben un máximo alrededor de 800-850°C; y la Tabla 4.3 indica que la cantidad de CO liberada aumenta con la temperatura de la pirólisis de las breas y disminuye en los coques.

La cantidad de CO₂ es menor que la de CO, siendo especialmente baja en las breas, donde disminuye con la temperatura de pirólisis mientras que aumenta en los coques. Por tanto, la tendencia es contraria a la exhibida por el CO. Además, el máximo de las curvas CO₂ se encuentra a 800°C en las breas, mientras que los coques, cuyo pico es más intenso que las breas, el máximo se sitúa a temperatura más baja, 630°C, Figura 4.8-b.

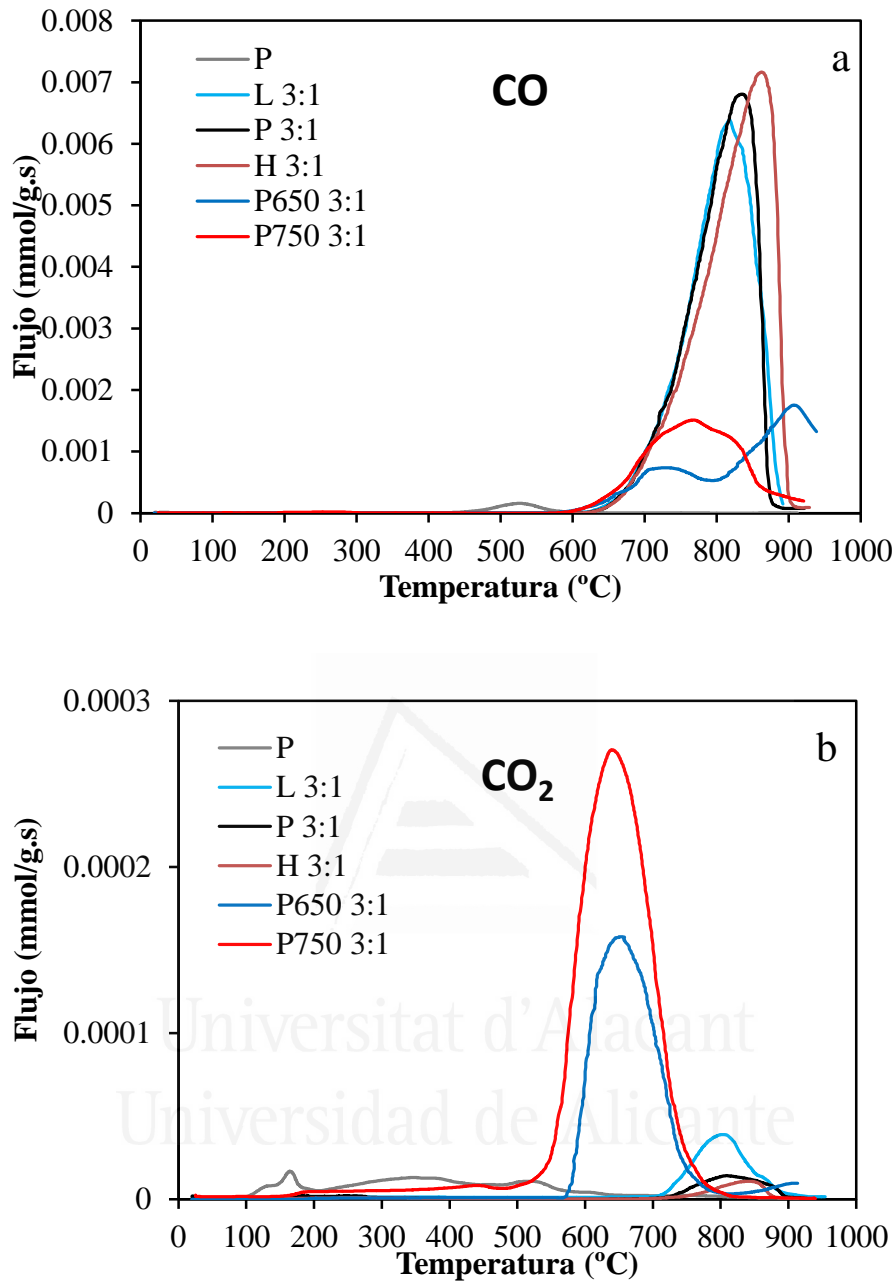
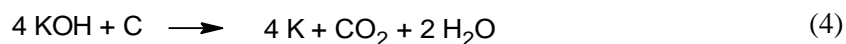


Figura 4.8 (a-b). Perfiles de la evolución de los gases CO y CO₂ durante la reacción a temperatura programada.

Se han propuesto varias reacciones para justificar la emisión de CO y CO₂^(15,16,18). En (4) se propone una reacción directa con el hidróxido de

potasio, mientras que en (5-7) el reactivo es el carbonato potásico que viene de las reacciones (1-3) expuestas anteriormente:



Tanto en el juego de reacciones que producen H_2 (1-3) como en el que produce CO y CO_2 (4-7) hay un consumo de carbono el cual puede ser la causa del desarrollo de porosidad. Dos hechos refuerzan esta idea. Primero, que hay una relación entre cantidad de H_2 y CO y volumen total de poros, Figura 4.9. Una relación análoga es encontrada con el volumen de microporos o el área superficial. Segundo, que no se observa experimentalmente ni disminución del tamaño de partícula ni expansión de la estructura del carbón, así que otras reacciones propuestas basadas en la intercalación del K no parecen ser las que tengan mayor peso en la activación de estos precursores.

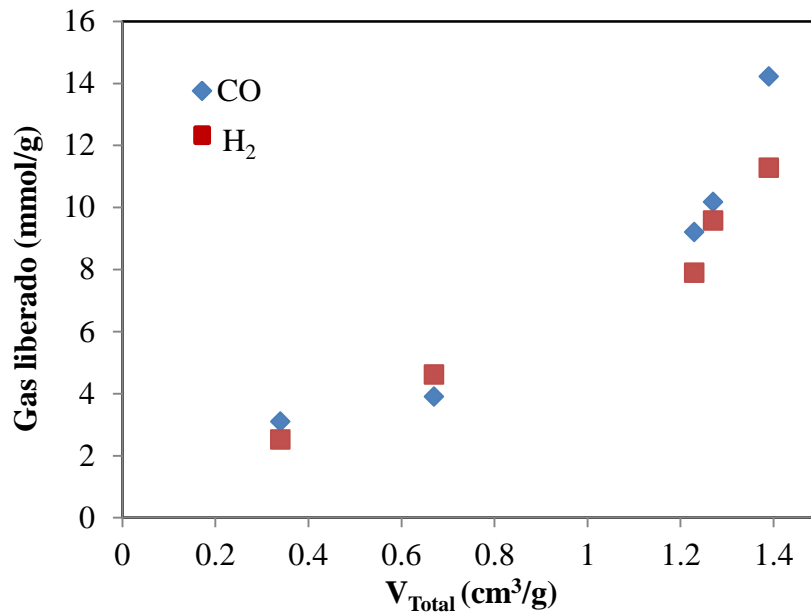


Figura 4.9. Variación de la cantidad de H₂ y CO evolucionada durante la activación de las muestras L, P, H, P650 y P750 frente a V_{Total} de poros.

De acuerdo a las temperaturas a las que se produce la emisión de H₂, CO y CO₂ (Figuras 4.7 y 4.8) y a la cantidad de gases registrada (Tabla 4.3) se puede visualizar la activación con KOH de acuerdo a lo siguiente: a temperaturas tan bajas como 300°C el KOH comienza a reaccionar con la brea o coque de acuerdo a las reacciones (1-3), desprendiendo H₂ y produciendo K₂CO₃. Dichas reacciones finalizan a 600°C y entran en juego las reacciones (4-7), a 600-800°C, que producen CO y CO₂. Por tanto, cabe hablar de una activación/desarrollo de poros a temperaturas “bajas”, asociada al desprendimiento de hidrógeno (el carbón activado PA500, Figura 4.5, es una prueba de que hay activación) y, secuencialmente, hay una activación a “alta” temperatura, hasta 800°C, asociada al desprendimiento de CO, que trae consigo un desarrollo de poros adicional. La porosidad del carbón activado PA es el resultado de estos dos procesos.

Puesto que las relaciones de H_2 y CO emitido frente al volumen de poros, Figuras 4.9, son análogas, resulta difícil conocer si las reacciones que emiten H_2 tienen más importancia que las que emiten CO en el desarrollo de la porosidad. Sin embargo, de la comparación de los datos del carbón PA550 (activado a 550°C) con PA (activado a 800°C) se infiere que su contribución debe ser parecida. Así, el valor de V_{Total} de PA550 es de $0.59\text{cm}^3/\text{g}$, el 46% del registrado para PA, $1.29\text{cm}^3/\text{g}$. Si se asume que durante la preparación el carbón PA550 ha emitido la misma cantidad de H_2 (y no ha emitido CO) que PA 9.57mmol/g , este valor contribuye al 48% del total emitido ($H_2/H_2+\text{CO}$), el cual es muy similar al registrado para V_{Total} .

La comparación de las curvas de la Figura 4.8a-b permite inferir algo más acerca del mecanismo de activación. Antes se ha comentado que hay un primer desarrollo de porosidad asociado a la emisión de H_2 seguido de otro asociado a la emisión de CO y CO_2 . La forma y evolución de los perfiles de la Figura 4.8a-b sugiere que la reacción (7), de descomposición del carbonato potásico, es predominante y el CO_2 , formado en los poros, reacciona a $600\text{-}800^\circ\text{C}$ con el carbono para dar CO y ensanchar o producir nuevos poros. A 600°C las breas tienen los poros presumiblemente rellenos con carbonato potásico, así que esta segunda activación, análoga a una activación física convencional, puede llegar a consumir prácticamente todo el CO_2 . Los coques, menos reactivos que las breas, desarrollan menos la porosidad asociada a la emisión de H_2 y cuando descompone todo el carbonato potásico a temperaturas superiores a 600°C (Figura 4.8-b) la reacción del CO_2 con el carbón está limitada cinéticamente por el bajo área superficial así que el CO_2 no consumido es entonces emitido.

La Figura 4.6 muestra que el máximo desarrollo de porosidad ocurre en la transición entre breas y coques. Es decir, el paso de una fase líquida a una sólida cambia la tendencia posiblemente porque se produce una pérdida súbita de la movilidad de las moléculas constituyentes de la

brea cuando se transforma en coque, lo que reduce su reactividad. El descenso de la porosidad con la temperatura de pirolisis de los coques, mostrado en la Figura 4.6, también ha sido mostrado por Krol et al para coques de diferente microestructura⁽³⁾. Estos autores destacan el papel del hidrógeno situado en las orillas de las capas gráficas en el desarrollo de los poros y sugieren que el hidrógeno facilita la reacción del KOH. Nuestros resultados están en completo acuerdo con esta idea. Antes se ha comentado la importancia de las reacciones (2-3) en la activación, por lo que la pérdida de hidrógeno (Figura 4.4) que se produce en el intervalo de temperaturas de 460°C a 950°C trae consigo que disminuya la reactividad y, consecuentemente, la porosidad. El aumento de la reactividad y porosidad con la temperatura encontrada en las breas no se puede justificar fácilmente, ya que su contenido en hidrógeno y la movilidad de sus constituyentes disminuye con la temperatura. De todas las propiedades de las breas que se han estudiado, los cambios en el ordenamiento que se producen durante el crecimiento de la mesofase, Figuras 4.1 y 4.2 (en donde se aproximan y alinean los paquetes cristalinos a la vez que aumenta su altura) muestran una tendencia análoga, y es posible que jueguen un papel en el desarrollo de la porosidad.

4.5 Adsorción de hidrógeno

La adsorción de hidrógeno a 25°C sobre los carbones activados fue realizada en un equipo volumétrico hasta 100bar. La Figura 4.10 presenta las isotermas de los carbones activados procedentes de las breas y coques. La forma de las curvas es similar a la de otros carbones activados descritos en la literatura⁽²²⁻²⁶⁾, y es presumible que las isotermas de adsorción sean del tipo I según la clasificación de la IUPAC, pero el bajo intervalo de presión cubierto no permite asegurarlo.

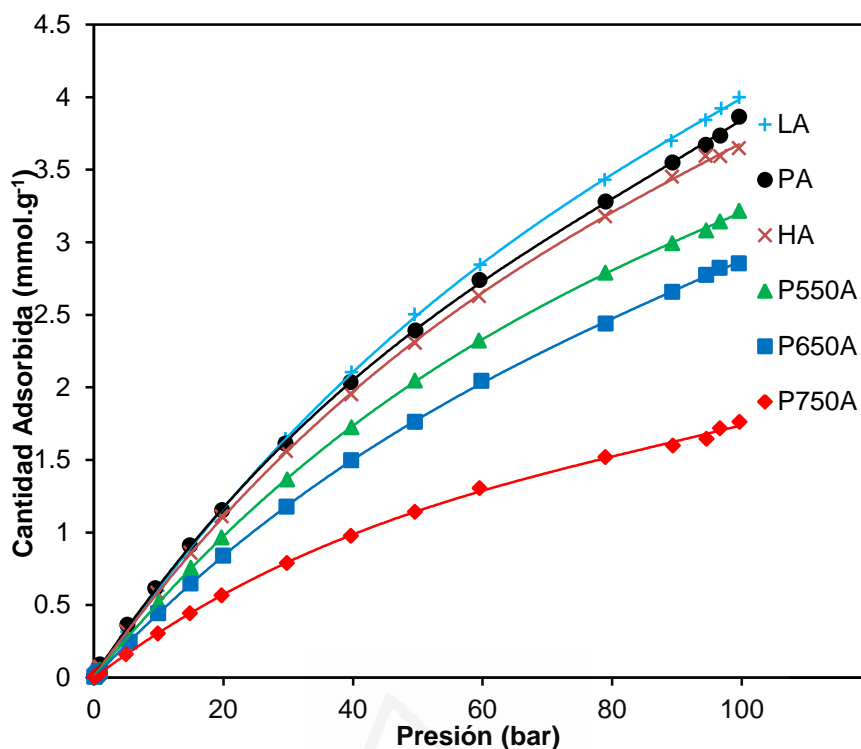


Figura 4.10. Isotermas de adsorción de hidrógeno a 25°C hasta 100 bar de algunos carbones activados.

Al comparar la adsorción de hidrógeno por los carbones activados preparados a partir de las breas con distintos porcentajes de mesofase, LA, PA y HA, se observa que el procedente de la brea de menor contenido en mesofase, LA, es el que presenta una mayor capacidad de adsorción de hidrógeno, mientras que el carbón activado HA, obtenido a partir de la brea con mayor contenido en mesofase es el que presenta la menor adsorción de hidrógeno. Por tanto, el orden encontrado es contrario al mostrado para el volumen de microporos (Figura 4.6).

Por otra parte, con el tratamiento térmico de la brea P se obtenían coques que daban lugar a carbones activados con la porosidad cada vez menos desarrollada (Figura 4.6). Este hecho se ve reflejado en las

cantidades de hidrogeno adsorbidas, donde las muestras menos porosas poseen una menor capacidad de adsorción.

En la Figura 4.11 se ha representado el V_{Micro} y el V_{CO_2} frente a la cantidad adsorbida de hidrógeno. Se ha trazado una línea recta que pasa por el origen y por los valores de P750A y P650A, es decir, aquellos carbones donde los valores de V_{Micro} (símbolos en azul) y V_{CO_2} (símbolos en rojo) son próximos. Los valores correspondientes a los demás carbones activados quedan por arriba de la recta, lo cual indica que en los carbones con microporosidad muy desarrollada la cantidad adsorbida de hidrógeno es menor de lo esperable en base a esa microporosidad. Este hecho ha sido descrito para otros carbones activados de diferentes procedencias^(24,28,29). No obstante, desviaciones de los valores de la recta son menos acusados en V_{CO_2} que en V_{Micro} , lo que sugiere que los microporos estrechos juegan un papel más importante que los microporos anchos en la adsorción de hidrógeno.

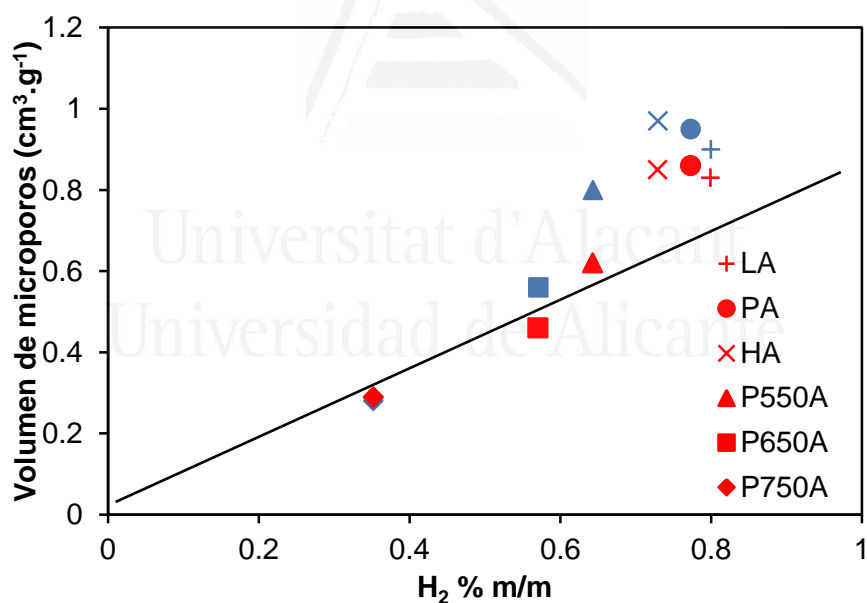


Figura 4.11. Relación entre la cantidad de hidrógeno adsorbido y el volumen de microporos: símbolos en rojo microporos estrechos (V_{CO_2}) y símbolos en azul microporos (V_{Micro}).

Dado que los carbones activados obtenidos presentan una elevada microporosidad estrecha, la cantidad de hidrógeno adsorbida por estos carbones se encuentran entre las más elevadas encontradas en la literatura en estas condiciones de temperatura y presión. Sin embargo, para aplicaciones prácticas se necesitaría de materiales con capacidades mucho más grandes de almacenamiento, alrededor de 6% en masa de hidrógeno según el Departamento de Energía Americano⁽³⁰⁾. Una forma de intentar aumentar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno es aumentar la energía de interacción del hidrogeno con la superficie del material adsorbente mediante la incorporación de metales a los carbones activados. En los próximos capítulos se presentarán los resultados respecto a este tema.

4.6 Conclusiones

Las diferentes condiciones de pirólisis del residuo de petróleo llevaron a la obtención de tres breas, L, P y H, con distintos porcentaje de mesofase, 5%, 56% y 89%, respectivamente. Los carbones activados obtenidos a partir de estas breas poseen un elevado volumen de microporos, siendo la brea H, con mayor porcentaje de mesofase, la que presenta mayor desarrollo de la porosidad. El tratamiento de la brea P a 550 – 1500°C, produce coques con una estructura más ordenada y menor contenido en hidrógeno. Al aumentar la temperatura se observa una disminución del desarrollo de la porosidad de manera que a partir de 800°C el material no puede activarse. Además, los materiales tratados térmicamente desarrollan una microporosidad más estrecha en relación a la brea de partida.

Los experimentos de reacción a temperatura programada indicaron que las reacciones del KOH con la brea durante el proceso de activación empiezan alrededor de 300°C, con el desprendimiento de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno desprendida durante el proceso de activación es

proporcional al desarrollo de la porosidad, indicando que las reacciones que producen hidrógeno durante la activación química de los carbones con KOH son las más importantes. También se ha observado que los carbones que desarrollan una mayor porosidad produce un mayor desprendimiento de CO durante la activación, que puede provenir de la reacción del carbón con los carbonatos formados. Los tratamientos térmicos realizados a las breas reducen las cantidades generadas de H₂ y CO. El descenso en la reactividad es paralelo al desarrollo de la porosidad.

La cantidad adsorbida de hidrógeno de los carbones activados a 25°C y 100 bar está relacionada con el volumen de microporos, especialmente con aquellos más pequeños. Sin embargo, en los carbones activados con elevado desarrollo de los microporos, la cantidad adsorbida de hidrógeno es algo inferior a la prevista de acuerdo al valor de V_{CO2}.

4.7 Referencias bibliográficas

1. Asenjo, N. G., Botas, C., Blanco, C., Santamaría, R., Granda, M., Menéndez, R., and Alvarez, P. Synthesis of activated carbons by chemical activation of new anthracene oil-based pitches and their optimization by response surface methodology. *Fuel Processing Technology*. 2011. 10(92) 1987-1992.
2. Chunlan, L., Shaoping, X., Yixiong, G., Shuqin, L., and Changhou, L. Effect of pre-carbonization of petroleum cokes on chemical activation process with KOH. *Carbon*. 2005. 11(43) 2295-2301.
3. Krol, M., Gryglewicz, G., and Machnikowski, J. KOH activation of pitch-derived carbonaceous materials—Effect of carbonization degree. *Fuel Processing Technology*. 2011. 1(92) 158-165.

4. Lozano-Castello, D., Lillo-Ródenas, M. A., Cazorla-Amoros, D., and Linares-Solano, A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I. Activation by KOH. *Carbon*. 2001. 5(39) 741-749.
5. Marsh, H., Yan, D. S., O'Grady, T. M., and Wennerberg, A. Formation of active carbons from cokes using potassium hydroxide. *Carbon*. 1984. 6(22) 603-611.
6. Ramos-Fernández, J. M., Martínez-Escandell, M., and Rodríguez-Reinoso, F. Production of binderless activated carbon monoliths by KOH activation of carbon mesophase materials. *Carbon*. 2008. 2(46) 384-386.
7. Vilaplana-Ortego, E., Lillo-Ródenas, M. A., Alcañiz-Monge, J., Cazorla-Amoros, D., and Linares-Solano, A. Isotropic petroleum pitch as a carbon precursor for the preparation of activated carbons by KOH activation. *Carbon*. 2009. 8(47) 2141-2142.
8. Vilaplana-Ortego, E., Lillo-Rodenas, M. A., Alcañiz-Monge, J., Cazorla-Amoros, D., and Linares-Solano, A. New insights on the direct activation of isotropic petroleum pitch by alkaline hydroxides. *Fuel Processing Technology*. 2010. 2(91) 145-149.
9. Xue, R. and Shen, Z. Formation of graphite-potassium intercalation compounds during activation of MCMB with KOH. *Carbon*. 2003. 9(41) 1862-1864.
10. Oberlin, A. *Chemistry and Physics of Carbon. High-Resolution TEM Studies of Carbonization and Graphitization*. CRC Press. 1989. New York
11. Ishimaru, K., Hata, T., Bronsveld, P., Nishizawa, T., and Imamura, Y. Characterization of sp²- and sp³-bonded carbon in wood charcoal. *Journal of Wood Science*. 2007. 5(53) 442-448.

12. Tuinstra, F. and Koenig, J. L. Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of Chemical Physics*. 2012. (53) 1126-1130.
13. Zickler, G. A., Smarsly, B., Gierlinger, N., Peterlik, H., and Paris, O. A reconsideration of the relationship between the crystallite size L_a of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Carbon*. 2006. 15(44) 3239-3246.
14. Ferrari, A. C. and Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*. 2000. 20(61) 14095-14107.
15. Lillo-Rodenas, M. A., Cazorla-Amorós, D., and Linares-Solano, A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism. *Carbon*. 2003. 2(41) 267-275.
16. Linares-Solano, A., Lozano-Castello, D., Lillo-Ródenas, M. A., and Cazorla-Amorós, D. *Chemistry and Physics of Carbon. Carbon Activation by Alkaline Hydroxides. Preparation and Reactions, Porosity and Performance*. CRC Press. 2007. New York
17. Otowa, T., Tanibata, R., and Itoh, M. Production and adsorption characteristics of MAXSORB: High-surface-area active carbon. *Gas Separation & Purification*. 1993. 4(7) 241-245.
18. Yamashita, Y. and Ouchi, K. Influence of alkali on the carbonization process—I: Carbonization of 3,5-dimethylphenol-formaldehyde resin with NaOH. *Carbon*. 1982. 1(20) 41-45.
19. Martínez-Escandell, M., Torregrosa, P., Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F., Santamaría, R., Gómez-De-Salazar, C., and Romero-Palazon, E. Pyrolysis of petroleum residues: I. Yields and product analyses. *Carbon*. 1999. 10(37) 1567-1582.

20. Rodríguez-Reinoso, F., Martínez-Escandell, M., Torregrosa, P., Marsh, H., Gómez de Salazar, C., and Romero-Palazón, E. Pyrolysis of petroleum residues: III. Kinetics of pyrolysis. *Carbon*. 2001. 1(39) 61-71.
21. Torregrosa-Rodríguez, P., Martínez-Escandell, M., Rodríguez-Reinoso, F., Marsh, H., de Salazar, C. G., and Palazon, E. R. Pyrolysis of petroleum residues: II. Chemistry of pyrolysis. *Carbon*. 2000. 4(38) 535-546.
22. Ansón, A., Lafuente, E., Urriolabeitia, E., Navarro, R., Benito, A. M., Wolfgang K.Maser, and Martínez, M. T. Hydrogen capacity of palladium-loaded carbon materials. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006. (110) 6643-6648.
23. Jordá-Beneyto, M., Lozano-Castello, D., Suárez-García, F., Cazorla-Amoros, D., and Linares-Solano, Á. Advanced activated carbon monoliths and activated carbons for hydrogen storage. *Microporous And Mesoporous Materials*. 2008. 1-3(112) 235-242.
24. Zubirarreta, L., Gomez, E.I., Arenillas, A., Ania, C.O., Parra, J.B., and Pis, J.J. H₂ storage in carbon materials. *Adsorption*. 2008. (14) 557-566.
25. Wang, L and Yang, R T.. Hydrogen storage properties of carbons doped with ruthenium, platinum, and nickel nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008. 32(112) 12486-12494.
26. Yang, Y. X., Singh, R. K., and Webley, P. A. Hydrogen adsorption in transition metal carbon nano-structures. *Adsorption*. 2008. (14) 265-274.
27. Thomas, K. M. Adsorption and desorption of hydrogen on metal-organic framework materials for storage applications: comparison with other nanoporous materials. *Dalton Transactions*. 2009. 9(1) 1487-1505.

28. Ahn, C.C, Ye, Y., Ratnakumar, B.V., Witham, C., Bowman, R.C., and Fultz, B.. Hydrogen desorption and adsorption measurements on graphite nanofibers. Applied Physics Letters. 1998. 23(73) 3378-3380.
29. Strobel, R., Garche, J., Moseley, P. T., Jorissen, L., and Wolf, G. Hydrogen storage by carbon materials. Journal of Power Sources. 2006. 2(159) 781-801.
30. US Department of Energy. Hydrogen Storage. <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/>. 2009.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Adsorción de Hidrógeno Sobre Carbones Activados Preparados a Partir de Breas que Contienen B, Si, Ti y Fe

5.1 Introducción

5.2 Propiedad de los carbones

5.3 Propiedad de los carbones activados

5.4 Capacidad de adsorción hidrógeno

5.5 Conclusión

5.6 Referencias bibliográficas



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

5. Adsorción de Hidrógeno Sobre Carbones Activados Preparados a Partir de Breas que Contienen B, Si, Ti y Fe.

5.1 Introducción

El interés en utilizar el hidrógeno como un posible sustituto de los combustibles fósiles ha estimulado en los últimos años el estudio de una gran cantidad de materiales tales como nanotubos de carbono, carbono y fibras de grafito, carbones activados, etc, para su almacenamiento⁽¹⁻⁴⁾. De acuerdo lo publicado en la literatura y lo descrito en el Capítulo 4 de esta memoria, los factores texturales (área superficial, volumen y distribución de tamaño de poro) de los carbones activados son determinantes de la cantidad de hidrógeno adsorbido^(5,6). Sin embargo, parece que por mucho que se desarrolle la porosidad, se alcanza un límite de capacidad de adsorción de hidrógeno a temperatura ambiente por adsorción física. Este hecho ha motivado el uso de una variedad de tratamientos⁽⁷⁻¹²⁾ con gases, soluciones ácidas/oxidantes o la deposición de compuestos metálicos en la superficie del carbón activado con el propósito de mejorar el almacenamiento de hidrógeno. Además, algunos trabajos sugieren que modificaciones de la densidad electrónica de las capas de grafito y variaciones del espacio interlaminar pueden contribuir a mejorar la capacidad de adsorción de hidrógeno^(13,14).

A pesar de que la impregnación es el método más común para depositar metal y compuestos semi-metálicos sobre la superficie de un carbón activado, un método alternativo atractivo consiste en partir de una mezcla del compuesto químico que contenga el metal/semimetal, y el precursor de carbono^(15,16). Este método es particularmente interesante si el

compuesto de metal/semimetal es soluble en el precursor de carbono, ya que su distribución sería más homogénea y estaría más disperso.

En este sentido, se han preparado diferentes carbones activados por activación química con KOH de breas de mesofase dopadas obtenidas por la co-pirólisis de un residuo de petróleo en el que se ha disuelto un compuesto organometálico conteniendo el metal de interés. Se han seleccionado cuatro compuestos químicos diferentes, trifenil silano (TPS), complejo piridín-borano (PyB), tetrabutyl ortotitanato (TBO) o ferroceno (FeCp_2), los cuales se han mezclado individualmente con el residuo de petróleo para obtener breas de mesofase que contienen B, Si, Ti y Fe. Los compuestos seleccionados, una vez disueltos en el residuo de petróleo, pueden catalizar o inhibir las reacciones que tienen lugar durante la pirólisis, y, en consecuencia, no sólo afectan a la cantidad de mesofase, sino también su textura. También es posible que estos compuestos puedan reaccionar con las moléculas de residuo de petróleo para formar nuevos enlaces con el carbono y por lo tanto incorporarse a la estructura de la matriz del carbón. Por ejemplo, la formación de nuevos enlaces del tipo C-B y C-Si no se excluye, aunque la mayor parte de los heteroátomos añadidos pueden incorporarse en la matriz de la brea como partículas de óxido⁽¹⁷⁾. De acuerdo con esto, si estos productos químicos modifican la microestructura de la brea, también pueden modificar el desarrollo de la porosidad durante la activación con KOH y, en consecuencia, las propiedades de adsorción del carbón activado.

Por otro lado, es esperable que estos compuestos queden dentro de la estructura de la brea, y que, al menos en parte, continúen en el carbón activado, aun cuando hay una etapa de lavado para eliminar los productos de la reacción del KOH con el carbón. De ser así, la presencia de metales en el carbón activado puede modificar las interacciones que tiene el H_2 con la superficie del material y afectar al proceso de adsorción. En este capítulo se estudia la influencia de los dopantes Si, B, Ti y Fe en la

5. Adsorción de hidrógeno sobre carbones activados preparados a partir de breas que contienen B, Si, Ti y Fe

formación de la mesofase durante el proceso de carbonización y en el desarrollo de la porosidad durante la activación, así como las relaciones entre la estructura porosa y la capacidad de adsorción de hidrógeno de los carbones activados.

5.2 Propiedades de los carbones

Para este estudio se han preparado breas de mesofase dopadas con Si, B, Ti ó Fe y una brea de mesofase de referencia, donde no se ha introducido dopantes. Con tal fin, se prepararon mezclas del residuo de petróleo con los precursores de los dopantes, con un porcentaje inicial de 2% en masa cuando el dopante es Si, Ti ó Fe y 1% en masa cuando se introduce B (las mezclas con 2% en B daban breas que resultaron ser pirofóricas). Las breas obtenidas tras la pirólisis fueron nombradas con la letra P seguida del símbolo del elemento dopante. La brea de referencia, sin dopantes, fue identificada como P. La Tabla 5.1 resumen las características de las breas.

Tabla 5.1. Características de las breas de mesofase.

Carbón	Metal/semimetal (%)	Metal/semimetal Teórico (%)	Mesofase (%)	Hal/Har (FTIR)	Lc (nm)
P	0	0	56	9,8	4,37
PSi	4,5	5,7	0	8,3	0,60
PB	3,0	2,9	90	26,5	2,78
PTi	6,1	5,7	63	8,8	7,08
PFe	2,9	5,7	95	8,1	4,09

El porcentaje de dopante en las breas es, en general, más elevado que el porcentaje inicial introducido en el residuo de petróleo (2% de Si, Ti

o Fe y 1% de B), hecho indicativo de que el dopante se concentra en el carbón durante la pirólisis.

Teniendo en cuenta que el rendimiento la pirólisis es de aproximadamente 35%, el contenido máximo de dopante que se podría alcanzar en las breas tras la pirólisis es de 5,7% para Si, Ti y Fe y 2,9% para el B. A partir de los valores presentados en la Tabla 5.1 se puede deducir que una parte del compuesto de hierro y una pequeña parte del de silicio se volatilizaron durante el proceso de pirólisis. Sin embargo, prácticamente todo el boro y el titanio introducido en el residuo de petróleo permanece en las breas.

La Figura 5.1 muestra la textura óptica de las breas evaluada mediante microscopía óptica de luz polarizada. Se observan diferencias importantes entre las breas dopadas y la brea de referencia (sin dopante). Esto indica que la adición de metal/semimetal en el residuo de petróleo influye en las reacciones que ocurren durante la pirólisis. Las diferencias en las características de las breas presentadas en la Tabla 5.1 también corroboran esta hipótesis.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

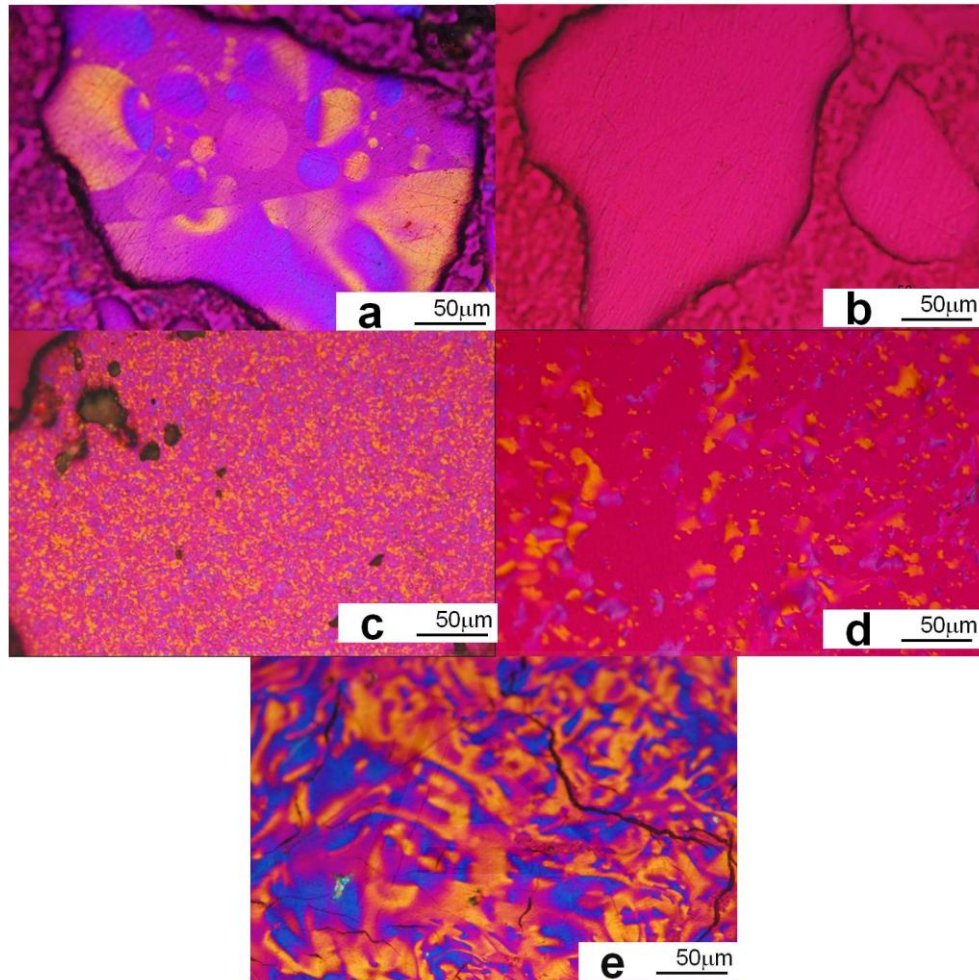


Figura 5.1. Fotografías con luz polarizada de las breas: (a) P; (b) PSi; (c) PB; (d) PTi; (e) PFe.

La brea de referencia, P, contiene 56% de mesofase (Tabla 5.1), predominantemente en forma esférica, con tamaños normalmente inferiores a 60μm (Figura 5.1). La adición de trifenilsilano (TPS) al residuo de petróleo inhibe la formación de la mesofase, llevando a la formación de un carbón isotrópico (Figura 5.1-b) Esto se observa claramente con la medida de la altura del empaquetamiento (L_c), que desciende de 4.4 a 0.6 nm. Estas diferentes características entre la brea PSi y la brea P pueden ser justificadas asumiendo que el TPS reacciona con los compuestos del

residuo de petróleo llevando a la formación de enlaces C – Si⁽¹⁵⁾, de manera que las moléculas poliaromáticas pierden su planaridad al incorporar silicio (debido a la existencia de hibridación sp³ en la molécula de Si frente a sp² en la de carbono), restringiendo el apilamiento de moléculas poliaromáticas (mesogenos) y la formación de la mesofase⁽¹⁵⁾.

La adición del complejo piridín-borano (PyB) al residuo de petróleo lleva a la formación de una brea, PB, con menor aromaticidad que el resto de breas, aun cuando tiene más mesofase que la brea P (Tabla 5.1). Esta mesofase posee una textura óptica del tipo mosaico fino, típica de sistemas muy reactivos. En estudios anteriores realizados por nuestro grupo de investigación^(15,16) se encontró que el complejo PyB descompone durante la pirólisis formando borano in situ, que cataliza la polimerización de las moléculas craqueadas (actúa como ácido de Lewis), aumenta la reactividad del sistema y eleva la viscosidad de éste llevando a la formación de pequeñas estructuras de mesofase, tipo mosaico fino^(16,18). También se observa que el valor del tamaño del empaquetamiento cristalino, L_c, es un poco más pequeño en relación al carbón de referencia, P.

La textura óptica de la brea PTi es más parecida a la de la brea de referencia, P, aunque el tamaño de las zonas isocromáticas de las estructuras de mesofase es más pequeño comparando con la brea P. Además, se observa una tendencia de aglomeración en las estructuras de mesofase, en lugar de formarse esferas aisladas. El tetrabutílo-ortotitanato, TBO, descompone en la primera etapa de la pirólisis (entre 250-350°C) formando partículas de TiO₂, sobre las cuales se forman las esferas de mesofase, que coalescen fácilmente⁽¹⁷⁾ debido a la baja viscosidad del medio. Esta brea presenta un elevado valor en el tamaño del empaquetamiento cristalino, L_c, aunque estos valores están sobreestimados ya que el pico de las estructuras gráficas solapa con uno

5. Adsorción de hidrógeno sobre carbones activados preparados a partir de breas que contienen B, Si, Ti y Fe

de los picos del óxido de titanio, por lo que los valores de L_c calculados no son comparables con los del resto de muestras.

La brea dopada con hierro, PFe, presenta los valores más elevados en contenido de mesofase y posee un valor de L_c próximo al de la brea de referencia, P. El ferroceno (Fe-Cp_2) descompone durante la pirólisis dando clusters de Fe, los cuales catalizan la formación de mesofase^(19,20). La textura óptica observada para la brea PFe es de dominios fluidos, típicos de sistemas pirolíticos de baja viscosidad.

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) ha sido utilizada para caracterizar con más detalle las breas preparadas. En todas las breas se han encontrado dos bandas centradas a 3050 y 2900cm^{-1} , atribuibles a la vibración de los enlaces C-H aromático y C-H alifático, respectivamente. Dichos picos varían de una brea a otra, y del cociente entre sus áreas se han deducido los valores de aromaticidad (Hal/Har) de la Tabla 5.1. En este sentido se observa que las breas P-Fe y P-Ti muestran un aumento de la aromaticidad con respecto a la brea sin dopar, indicando un posible efecto catalítico en las reacciones de carbonización por parte de estos elementos^(17,18), mientras que el caso las breas P-B y P-Si se observa un menor desarrollo de la aromaticidad con respecto a la brea no dopada. En el caso del boro, el precursor utilizado, el complejo piridín-borano participa en las reacciones de polimerización mediante la formación de radicales piridín-borilo⁽¹⁶⁾, aunque también descompone para dar borano in situ, que participa en las reacciones de polimerización acelerando el proceso mediante reacciones por hidroboreación o catálisis ácida⁽¹⁶⁾, favoreciendo un aumento de peso molecular. Sin embargo, parece ser que en estas condiciones las reacciones de eliminación de cadenas y de condensación no se ven favorecidas frente a la polimerización, de manera que están polimerizando moléculas poliaromáticas con mayor número de cadenas laterales. Cuando está ausente el catalizador, la polimerización es más lenta y está más

favorecida la eliminación de cadenas. Así, en presencia del catalizador, debido a la alta reactividad existe un aumento de la viscosidad del medio y ocurre una menor destilación de compuestos ligeros, permaneciendo en el seno de reacción moléculas con mayor proporción de cadenas, que participan en las reacciones de polimerización, generando carbones con mayor contenido en hidrógenos alifáticos. Un efecto parecido ocurre en el caso del silicio, aunque en este caso las moléculas de trifenil-silano no actúan como catalizador sino que reaccionan vía radicalaria con las moléculas poliaromáticas del residuo de petróleo con gran reactividad, formándose nuevos enlace C-Si⁽¹⁵⁾. La formación de este tipo de moléculas hace que aumente notablemente la viscosidad del medio, afectando por tanto a la destilación.

La Figura 5.2 presenta los espectros de infrarrojo en el rango de números de onda comprendido entre 1900 y 650 cm^{-1} . En este rango de energías se obtiene información sobre el esqueleto carbonoso de las muestras. Con fines comparativos, la intensidad de los espectros fue normalizada respecto al pico centrado a 1615 cm^{-1} .

Las breas P, PFe y PTi presentan espectros bastante similares (Figura 5.2-a) y no se identificaron picos característicos de los enlaces C-Fe y C-Ti. La brea PTi presenta un pico centrado a 715 cm^{-1} más intenso que el resto de breas. Este pico se asigna a la mayor presencia de anillos aromáticos con cuatro hidrógenos aromáticos adyacentes⁽²¹⁾. En el espectro de la muestra PSi se observa un pico centrado a 1245 cm^{-1} (Figura 5.2 – b), no presente en espectro de la brea P. Este pico puede ser asignado a las vibraciones de estiramiento y balanceo de los grupos Si-CH₃ o Si-CH₂.

5. Adsorción de hidrógeno sobre carbones activados preparados a partir de breas que contienen B, Si, Ti y Fe

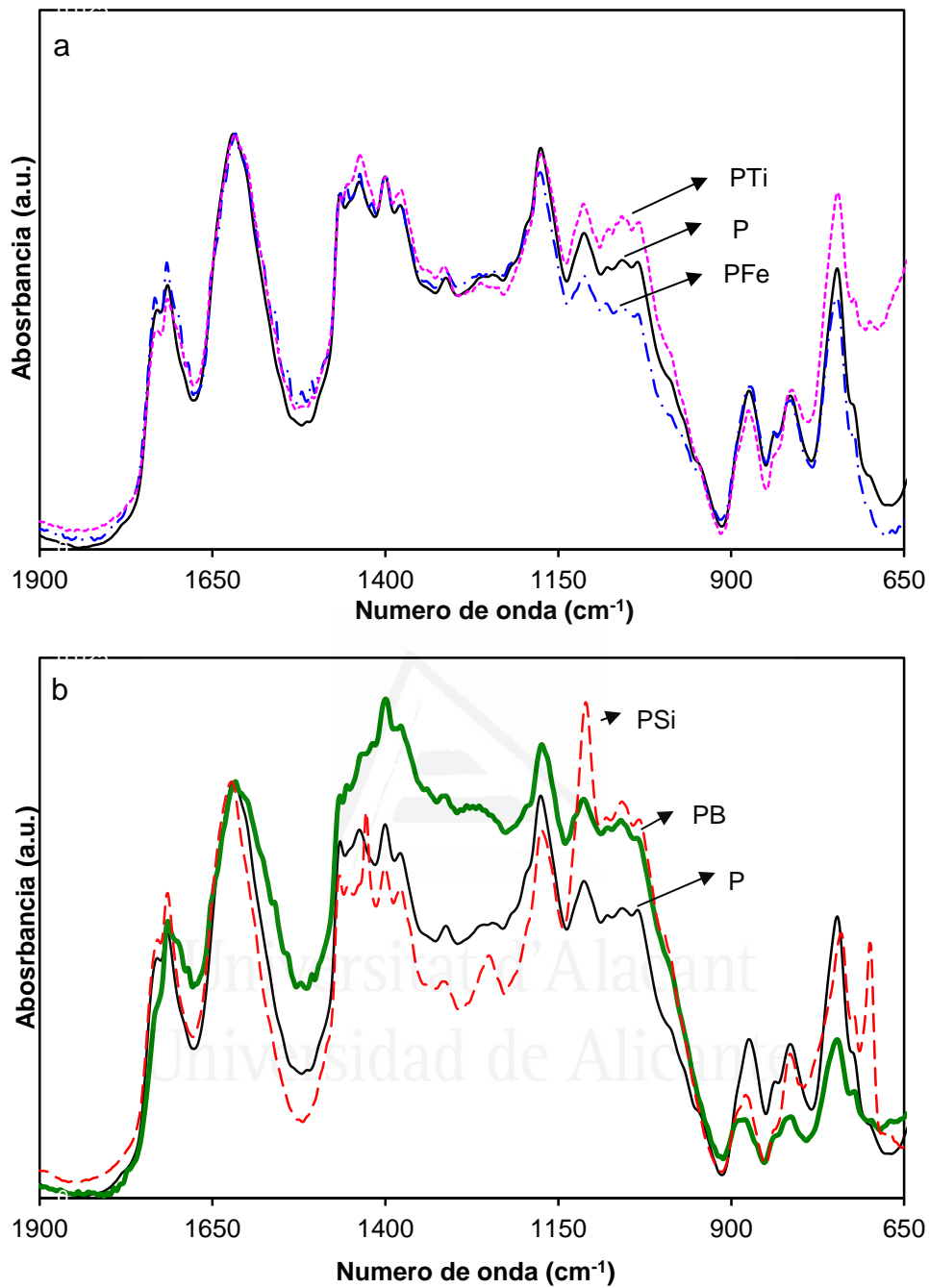


Figura 5.2. Espectros FTIR de las breas en la región 1900-650 cm^{-1} .

También se observa un pico centrado a 698 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace $\text{Si-C}^{(21)}$. Por otra parte, en el espectro de la brea PB

se observa un pico ancho, entre $1270 - 1350 \text{ cm}^{-1}$, que puede ser atribuido a la deformación fuera del plano del enlace B-CH_3 o a las vibraciones de estiramiento del enlace B-O en ésteres de boratos. También se observa un pico intenso que aparece a 1396 cm^{-1} correspondiente a la extensión del enlace B-O , que nos indica que posiblemente ha ocurrido una oxidación del borano⁽²²⁾. Por tanto, los análisis de los espectros indican la formación del enlace C-Si . Sin embargo, la formación del enlace C-B en las breas no está tan clara.

5.3 Propiedades de los carbones activados

Todas las breas fueron activadas en las mismas condiciones experimentales. El rendimiento obtenido para las activaciones de las breas fue similar, aproximadamente 36 %, lo que indica que, aparentemente, el dopante no parece tener una gran influencia en la reacción del KOH con el carbón.

La Tabla 5.2 presenta los valores del contenido en metal de los carbones activados obtenidos mediante fluorescencia de rayos X (FRX). El contenido de boro en el carbón activado no fue posible determinarlo, ya que el boro es un átomo ligero y no puede ser cuantificado por esta técnica. La cantidad máxima de dopante esperada en cada carbón, según el rendimiento del proceso de activación y los datos de la Tabla 5.1, es de 12 % para el Si, 17 % para el Ti y 8 % de Fe. Comparando estos valores con los obtenidos por FRX (Tabla 5.2) se observa que prácticamente todo el titanio y el hierro permanecen en el carbón activado tras el proceso de activación. Sin embargo, parte del silicio se pierde durante el proceso de activación. Probablemente esta pérdida ocurre durante el lavado del carbón, después del tratamiento térmico, etapa importante para la eliminación de los residuos de la reacción del KOH con el carbón.

5. Adsorción de hidrógeno sobre carbones activados preparados a partir de breas que contienen B, Si, Ti y Fe

Tabla 5.2. Propiedades de los carbones activados.

Carbón n	% metal/semimetal		$V_{\text{Micro}}(\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{\text{meso}}(\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{\text{CO}_2}(\text{cm}^3/\text{g})$
	XRF	XPS			
PA	0	0	0.99	0.21	0.81
PSiA	4.0	8.6	0.90	0.72	0.61
PBA	-	-	0.95	0.56	0.68
PTiA	20.9	18.4	0.78	0.33	0.52
PFeA	7.2	1.2	0.98	0.34	0.69

El contenido de dopante en el carbón activado también fue determinado mediante XPS. Comparando estos valores, que nos dan información sobre las características químicas de la superficie de los sólidos, con los obtenidos mediante FRX (Tabla 5.2), se puede concluir que el titanio está distribuido homogéneamente en las partículas del carbón activado, tanto su interior como en la superficie. Sin embargo, la distribución del Si y Fe parece ser más heterogénea, de manera que el silicio parece estar más concentrado en la superficie que en el interior de la partícula de carbón activado, mientras que la concentración atómica del hierro en la superficie es más reducida que la concentración media obtenida por FRX. La baja concentración del hierro en la superficie de las partículas puede ser atribuida al hecho de que el ferroceno se descompone durante la pirólisis del residuo de petróleo llevando a la formación de partículas de Fe(0) de diferentes tamaños sobre las que se apilan las moléculas poliaromáticas del residuo. La Figura 5.3 (a) presenta una micrografía de SEM de una partícula del carbón activado PFeA, en la que se observa algunas partículas de hierro de elevado tamaño, entre 0,1–1 μm . Cuando el ferroceno descompone se forman nanopartículas de Fe en la brea, pero la elevada temperatura de activación probablemente favorezca la sinterización de las partículas de Fe, llevando a formación de

agregados y clusters con tamaños micrométricos, que lleva a una disminución de la superficie metálica expuesta. La formación de estas grandes partículas no es observada en las demás muestras.

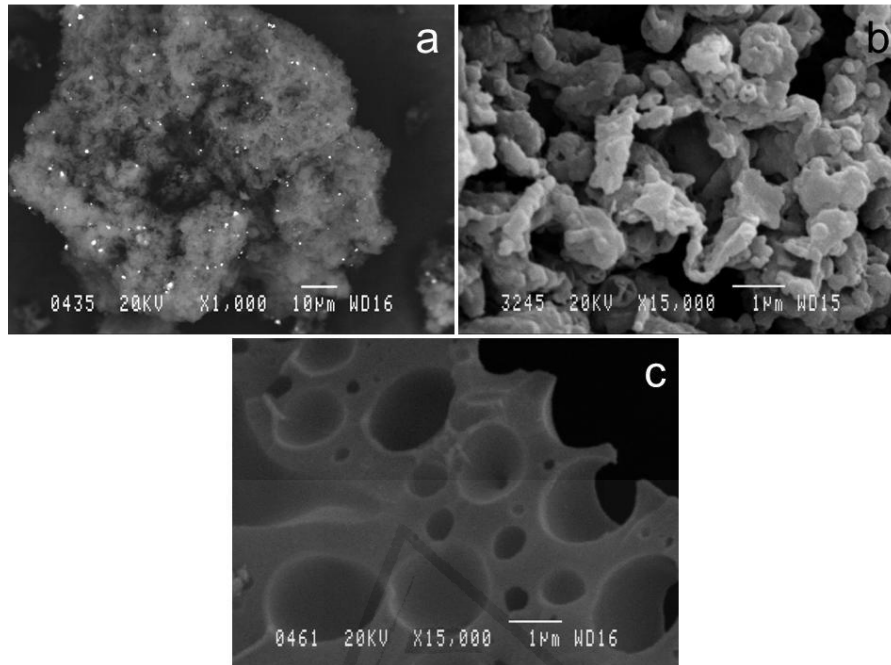


Figura 5.3. Micrografías de SEM de los carbones activados. (a) PFeA; (b) PA; (c) PSiA.

El contenido de oxígeno del carbón activado PA, obtenido por XPS, es de 5% y puede ser atribuido a la presencia grupos superficiales que se formaron durante la activación. Un valor similar es observado para el carbón activado PFeA, mientras que se observan valores superiores en el caso los carbones PSiA, 23%, y 19% para PTiA. En estos dos carbones activados parte del oxígeno probablemente se encuentra formando enlaces similares a los del carbón PA, pero la formación de enlaces del tipo Si-O y Ti-O parece ser más probable. Las energías de ligadura encontradas para el Si y Ti sugieren que estos elementos se encuentran formado partículas SiO_2 y TiO_2 depositadas en la superficie del carbón activado. Sin embargo,

parece que estas partículas poseen tamaños nanométricos, ya que no ha sido posible su detección mediante SEM.

La Figura 5.4 presenta las isothermas de adsorción de nitrógeno a -196°C de los carbones activados. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC, todas las isothermas de adsorción son del tipo I, encontrándose las diferencias entre ellas a presiones relativas (P/P_0) menores de 0,3, región correspondiente a los microporos y mesoporos estrechos. El tamaño medio de poro deducido de la aplicación del método DFT a las isothermas de adsorción de nitrógeno, Figura 5.4, oscila desde los 2nm para el carbón activado de referencia, PA, hasta los 2,5nm para el carbón activado PSiA.

La Tabla 5.2 muestra que el volumen de microporos (V_{Micro}) para todos los carbones activados es bastante elevado, próximo a $1\text{cm}^3/\text{g}$, exceptuando el caso del carbón activado PTiA, que es algo menor, siendo mayores las diferencias en el volumen de mesoporos (V_{meso}). Por lo tanto, parece que la presencia de los dopantes en la brea durante el proceso de activación con KOH modifica más la distribución del tamaño de poros que el volumen de microporos, el cual parece depender principalmente de la temperatura de activación o la relación de impregnación.

Si no se tiene en cuenta el carbón PTiA, el orden en el volumen de mesoporos es: $\text{PA} < \text{PFeA} < \text{PBA} < \text{PSiA}$, mientras que el orden para los microporos estrechos, V_{CO_2} , es al contrario: $\text{PA} > \text{PFeA} > \text{PBA} > \text{PSiA}$. Teniendo en cuenta que el carbón de referencia posee un elevado volumen de microporos y un volumen reducido de mesoporos, se puede deducir que la presencia de los dopantes, Fe, B, Si, favorece el ensanchamiento de los microporos durante el proceso de activación y que parte de estos microporos se transforman en mesoporos debido a la presencia del dopante o a los cambios que originan en la estructura del carbón.

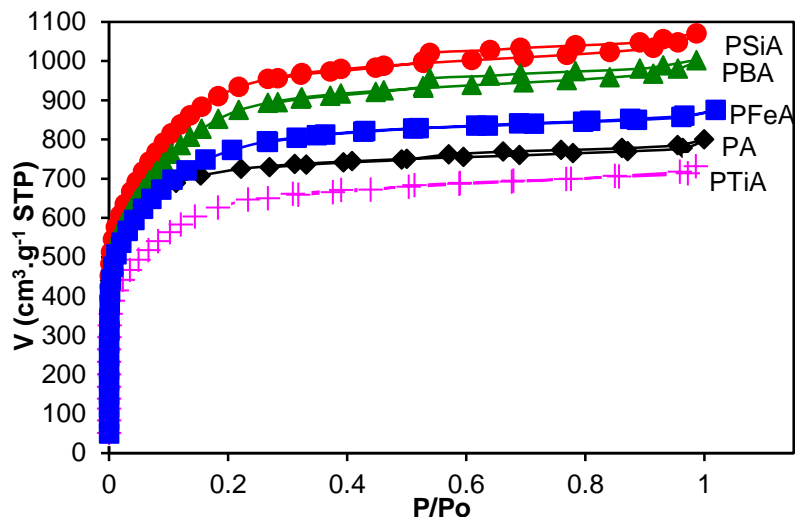


Figura 5.4. Isotermas de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ de los carbones activados.

De hecho, la diferencia entre los volúmenes de mesoporos encontrada parece corresponder principalmente a poros con tamaño próximo a 2 nm (Figura 5.4), poros que están en el límite entre micro y meso. Esto se refleja en las curvas de las isotermas de adsorción, las cuales son paralelas a partir de presiones relativas superiores a 0,3. Las isotermas de adsorción del carbón activado PTiA presentan un codo todavía más abierto que la muestra de referencia, PA, indicando que el Ti también favorece el ensanchamiento de los poros durante la activación del carbón. Sin embargo, parece que el elevado contenido de TiO_2 en este carbón hace que los volúmenes de V_{Micro} y V_{CO_2} de este carbón sean los más bajos entre los carbones estudiados, ya que estos valores son expresados en forma de Volumen/g de muestra (carbón + óxido).

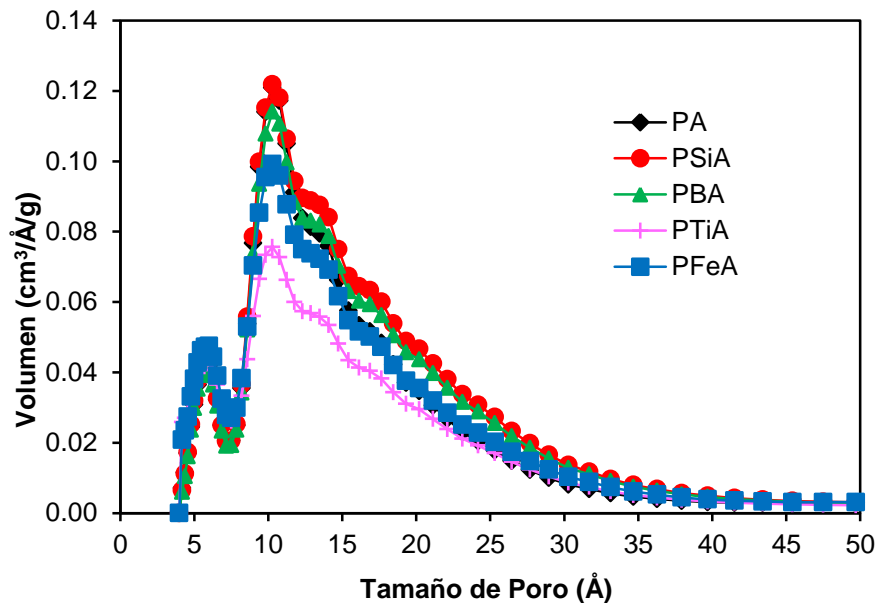


Figura 5.5. Distribución de tamaño de poros obtenida mediante la aplicación del método DFT.

Teniendo en cuenta que las condiciones de activación fueron las mismas para todos los carbones activados, parece que las diferencias encontradas en la distribución del tamaño de poros anteriormente discutidas son causadas por las distintas características de los carbones de partida. Las características que más parecen influir son el tamaño de las estructuras de mesofase (Figura 5.1) y la altura de los empaquetamientos cristalinos en la dirección c , L_c , (Tabla 5.1). Por lo tanto, los heteroátomos afectan al proceso de generación de porosidad ya que estos inducen cambios en ambas características de las breas. En general, se observa que cuanto más pequeño es el tamaño de las estructuras de la mesofase y la altura del apilamiento de las moléculas poliaromáticas que la constituyen, más efectiva será la activación y consecuentemente, se obtiene un material con poros de tamaño medio y un elevado desarrollo de la porosidad. Así, el carbón activado con la porosidad más desarrollada y mayor tamaño de poros fue obtenido a partir de la brea PSi, que es isótropa, con 0% de mesofase (o por lo menos las

estructuras de mesofase son demasiado pequeñas para ser observadas mediante microscopía óptica), posee el menor valor de L_c , 0.6nm. El siguiente carbón activado con un desarrollo significativo de la porosidad fue obtenido a partir de la brea dopada con B. Esta brea posee una elevada cantidad de mesofase. Sin embargo, el tamaño de las estructuras de mesofase es relativamente pequeño ya que presenta estructuras tipo mosaico (Figura 5.1). Además, los valores de la altura del empaquetamiento, L_c , son también pequeños. También cabe destacar que el carbón activado con menor desarrollo de la microporosidad, PTiA, fue obtenido a partir de la brea con mayor valor de L_c .

Otra evidencia de la influencia de las características de la estructura de la mesofase en el proceso de activación de las breas se puede encontrar en la Figura 5.6, donde se observa una correlación lineal entre el área superficial, S_{BET} , de los carbones activados y la altura del empaquetamiento, L_c , de las breas de partida. Se pueden observar diferencias de casi 1000 m²/g entre el carbón activado PTiA (obtenido a partir de la brea PTi, con valor de $L_c = 7,1$ nm) y el carbón PSiA (obtenido a partir de la brea PSi con valor de $L_c = 0,6$ nm). Adicionalmente, el aspecto de las partículas del carbón activado PSiA es completamente diferente del resto de los carbones activados cuando se estudian mediante SEM. El carbón activado PSiA presenta una matriz continua y homogénea (Figura 5.3), mientras que el resto de carbones se parecen más al carbón de referencia, PA, que está constituido por aglomerados de pequeños unidades que tienen un tamaño alrededor de 1µm.

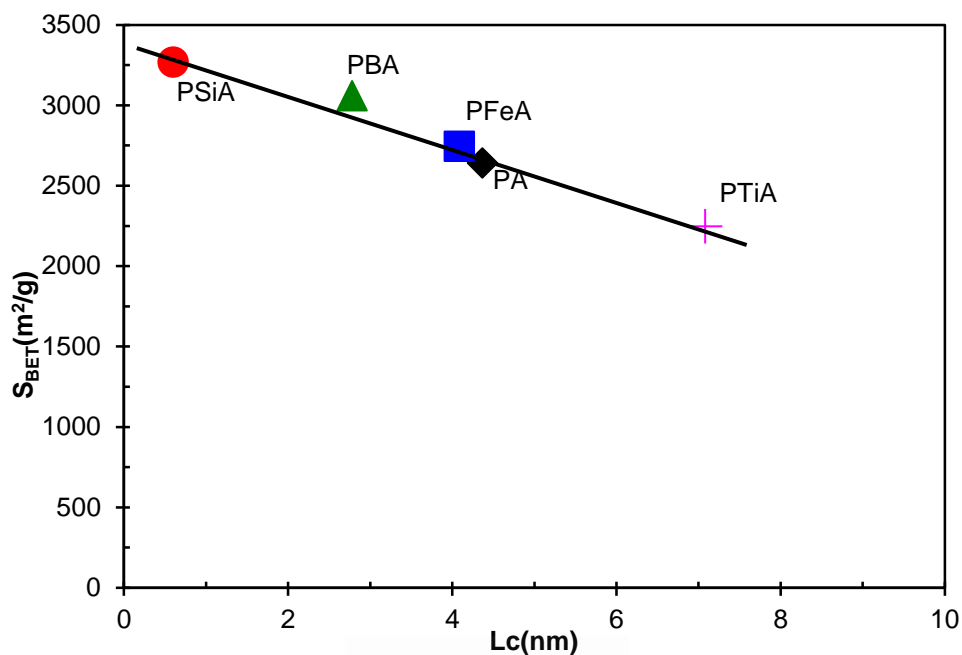


Figura 5.6. Relación entre el área BET de los carbones activados y la altura del empaquetamiento cristalino (Lc).

5.4 Capacidad de adsorción de hidrógeno

Debido a su bajo volumen molecular y temperatura crítica, el hidrógeno se adsorbe débilmente sobre la superficie del carbón activado. Consecuentemente, la cantidad adsorbida en condiciones normales de temperatura y presión es bastante baja. Las estrategias normalmente utilizadas para aumentar la capacidad de adsorción de hidrógeno sobre un carbón activado se basan en aumentar la presión, disminuir la temperatura y elegir un carbón activado donde el volumen de microporos, así como el calor de adsorción, sea lo más elevado posible.

En principio, los carbones activados descritos en este apartado son adecuados para su uso en almacenamiento de hidrógeno, ya que presentan un elevado volumen de microporos, y predominan los

microporos estrechos. Además, poseen heteroátomos, Si, B, Fe o Ti, que podrían aumentar la interacción del adsorbente con el hidrógeno.

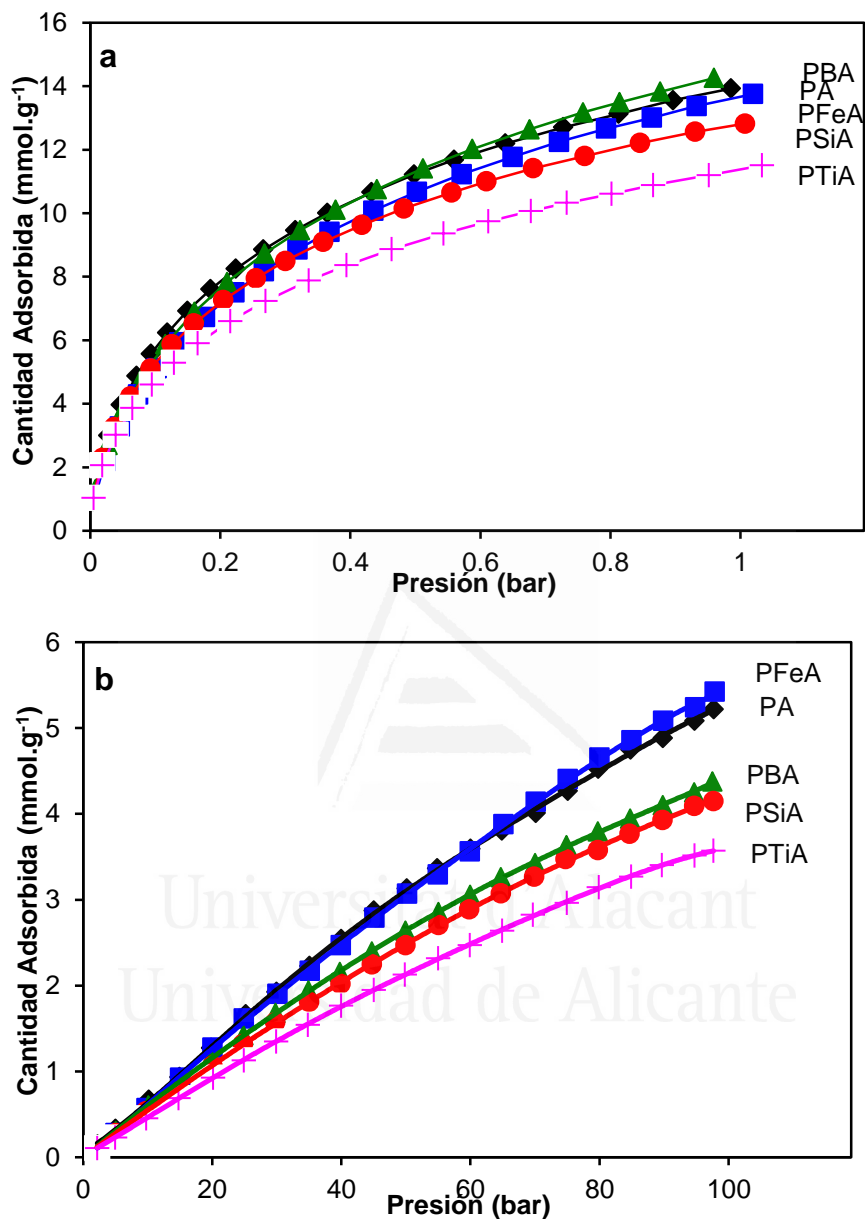


Figura 5.7. Isothermas de adsorción de H₂: (a) -196°C; (b) 25°C.

En la Figura 5.7 (a-b) se presentan las isothermas de adsorción de hidrogeno a -196°C y 25°C. La forma de las curvas es similar a la de otros

5. Adsorción de hidrógeno sobre carbones activados preparados a partir de breas que contienen B, Si, Ti y Fe

carbones activados descritos en la literatura^(8,11,23-25), y posiblemente sean del tipo I. De igual manera, la cantidad de hidrógeno adsorbida es análoga a valores encontrados en la literatura para materiales carbonosos porosos con elevada área superficial⁽²⁶⁾. La cantidad de hidrógeno adsorbida a -196°C y 1bar es de 2-3 veces superior a la adsorbida 25°C y 100bar, indicando que la temperatura influye más que la presión en la adsorción de hidrógeno^(14,24).

A partir de las curvas de la Figuras 5.7 (a-b), se ha determinado la cantidad de hidrógeno adsorbida a -196°C y 1bar; y a 25°C a 30 y 100 bar, y estos valores se han relacionado con el volumen de microporos de los carbones activados, Figura 5.8. En la literatura se pueden encontrar diferentes trabajos que correlacionan la cantidad adsorbida de hidrógeno con las características de la textura porosa de los materiales. Cuando se comparan materiales muy diferentes tales como zeolitas, MOFs y carbones, se utiliza preferencialmente el área superficial BET⁽²⁶⁾. Sin embargo, en el caso de los carbones activados con gran volumen de microporos, tal como ocurre en este trabajo, suele haber mejor correlación entre la cantidad de hidrógeno adsorbida y el volumen de microporos. En nuestro caso, hemos encontrado mejor correlación de los resultados cuando se compara la cantidad de hidrógeno adsorbida a -196°C con el volumen total de microporos, V_{Micro} , Figura 5.8-a, y la cantidad de hidrogeno adsorbida a 25°C con el volumen de microporos estrechos, V_{CO_2} , Figura 5.8-b. En la Figura 5.8-a se observa que la cantidad de hidrógeno adsorbida a -196°C y 1bar y V_{Micro} se ajusta bien a una recta que pasa por el origen. Este hecho es indicativo del importante papel que juega la microporosidad total (poros < 2nm) en la adsorción de hidrogeno a -196°C, y, además, también indica que la densidad del hidrógeno adsorbido es similar en todos los carbones activados estudiados. Como la cantidad de hidrógeno adsorbida a una presión determinada (en este caso 1 bar) da una información limitada de la capacidad de adsorción de hidrógeno,

debería existir una mejor correlación cuando los valores del volumen de microporos, V_{Micro} (que fueron obtenidos a partir de la aplicación del método de DR a la isoterma de adsorción de N_2 a -196°C), se comparan con la máxima cantidad de hidrógeno capaz de adsorberse, que se puede obtener al aplicar modelos teóricos a la isoterma de adsorción de hidrógeno a -196°C . El valor del “volumen de la monocapa, V_m ”, deducido de la aplicación de la ecuación de Langmuir se ha incluido en la Figura 5.8-a, y se observa un mejor ajuste lineal de estos datos con el volumen de microporos. Por lo tanto, se puede decir que la cantidad de hidrógeno adsorbida a -196°C muestra una buena correlación con el volumen total de microporos, y que en estas condiciones no se observa una influencia notable de los heteroátomos introducidos en los carbones activados en las cantidades de hidrógeno adsorbido.

La Figura 5.8-b muestra que la cantidad de hidrógeno adsorbida a 25°C tanto a 30 bar como a 100 bar se correlaciona linealmente con el volumen de microporos estrechos, V_{CO_2} , de manera que ambas rectas pasan muy próximas al origen. Esto es indicativo del importante papel que tienen los microporos estrechos de estos carbones activados en la adsorción de hidrógeno a temperatura ambiente. El ajuste de los datos a la recta es bueno cuando la adsorción de hidrógeno tiene lugar a presiones reducidas, 30 bar, siendo previsible que si los heteroátomos influyen en la adsorción de hidrógeno, su efecto debe ser más notable cuando la adsorción tiene lugar a 100 bar. En este sentido, el carbón PFeA se escapa de la tendencia de los demás carbones, mostrando un valor por encima de la tendencia lineal, que es más marcado cuando la adsorción se produce a 100 bar.

5. Adsorción de hidrógeno sobre carbones activados preparados a partir de breas que contienen B, Si, Ti y Fe

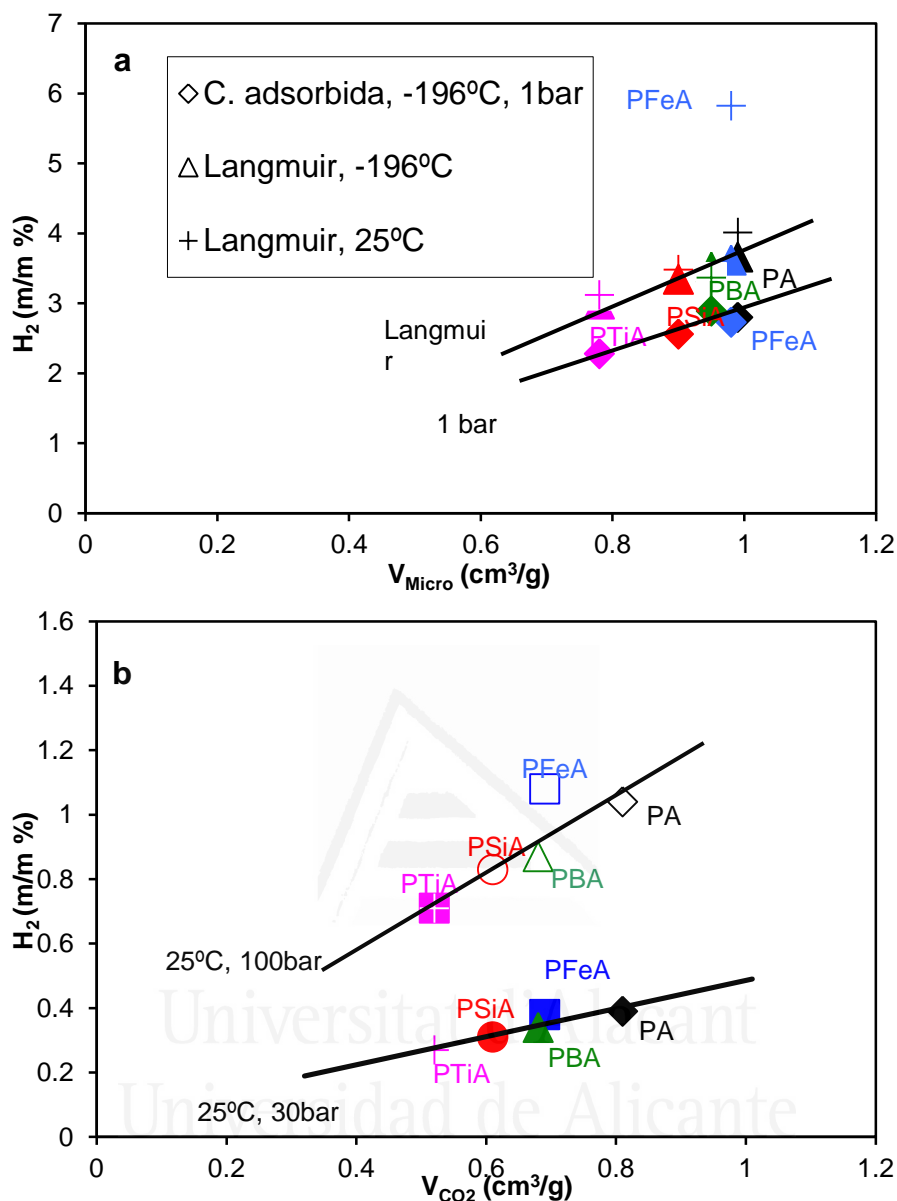


Figura 5.8(a-b). Relación entre la cantidad adsorbida de H₂ y el volumen de microporos.

En la Figura 5.8-a también se incluyen los valores calculados a partir de la aplicación de la ecuación de Langmuir a los datos de las isotermas de adsorción de hidrogeno a 25°C. Sorprendentemente, ambos valores de “V_m” calculados para las temperaturas de -196°C y 25°C son

similares. Esto significa que la cantidad máxima de hidrógeno adsorbida deducido a partir del modelo de Langmuir es la misma, independiente de la temperatura, y está relacionada con el volumen total de microporos.

Sin embargo, el carbón PFeA se escapa de la tendencia, y presenta un valor de V_m de Langmuir mayor del esperado teniendo en cuenta su volumen de microporos, V_{Micro} , Figura 5.8-a. Esto hecho no significa que la capacidad de adsorción de este carbón activado exceda su volumen de microporos. Sólo indica que la presencia del Fe aumenta la cantidad de hidrógeno adsorbido a 25°C en el rango de presión de 0 – 100 bar y consecuentemente, modifica la forma de la isoterma de adsorción, aumentando el valor de V_m deducido a partir de la ecuación de Langmuir.

En cualquier caso, parece que la energía de adsorción del hidrógeno a 25°C en el carbón PFeA es más elevada que para los demás carbones y, consecuentemente, presenta una cantidad de hidrógeno adsorbido superior a la esperada debido al volumen de microporos. Una investigación más profunda del proceso de adsorción es necesaria para explicar el papel de hierro en el aumento de la capacidad de adsorción de este carbón activado.

5.5 Conclusiones

Los compuestos trifeníl silano, piridín-borano, tetrabutí-ortotitanato o ferroceno modifican las reacciones que tienen lugar durante la pirólisis del residuo de petróleo produciendo breas con alto contenido de Si, B, Ti o de Fe y microestructura diferente. Cuando estas breas son activadas con KOH, se obtienen carbones activados con alto volumen de microporos y con diferentes distribuciones del tamaño de poro. En general, la activación de breas de mesofase, con microestructura esférica y de dominios fluidos y con altos valores de L_c , dan lugar a carbones activados donde los microporos son más estrechos que los que se obtienen a partir de breas con microestructura de mesofase del tipo mosaicos o isótropas, con

valores más bajos de L_c . Los carbones activados procedentes de estos tipos de breas tienen una amplia distribución de tamaño microporos, extendiéndose a los mesoporos.

Tanto el volumen como el tamaño de los microporos influyen en la cantidad adsorbida de hidrógeno por estos carbones. Se ha encontrado una buena correlación entre la cantidad de hidrógeno adsorbida a -196°C y el volumen de microporos (deducida de adsorción de N_2 a -196°C). También se observa una buena correlación entre la cantidad de hidrógeno adsorbido a 25°C y el volumen de microporos estrechos (deducida a partir de la isoterma de adsorción de CO_2 a 0°C), lo que indica la importancia de la microporosidad y la escasa influencia del metal/semi-metal presente en el carbón activado. Sólo el carbón que contiene Fe adsorbe más hidrógeno del que se espera de acuerdo a su microporosidad, probablemente debido a que haya una interacción más fuerte que en el resto de los carbones activados.

5.6 Referencias bibliográficas

1. Ahn, C.C., Ye, Y., Ratnakumar, B.V., Witham, C., Bowman, R.C., and Fultz, B.. Hydrogen desorption and adsorption measurements on graphite nanofibers. *Applied Physics Letters*. 1998. 23(73) 3378-3380.
2. Armandi, M., Bonelli, B., Otero-Areán, C., and Garrone, E.. Synthesis and characterization of ordered porous carbons with potential applications as hydrogen storage. *Microporous And Mesoporous Materials*. 2007. 108150-157.
3. Rzepka, M. and Lamp, P.. Physisorption of Hydrogen on Microporous Carbon and Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1998. 52(102) 10894-10898.

4. Takagi, H., Hatori, H., Yamada, Y., Matsuo, S., and Shiraishi, M. Hydrogen adsorption properties of activated carbons with modified surfaces. *Journal of Alloys and Compounds*. 2004. 2(385) 257-263.
5. Panella, B., Hirscher, M., and Roth, S. Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures. *Carbon*. 2005. 10(43) 2209-2214.
6. Texier-Mandoki, N., Dentzer, J., Piquero, T., Saadallah, S., David, P., and Vix-Guterl, C. Hydrogen storage in activated carbon materials: Role of the nanoporous texture. *Carbon*. 2004. 12-13(42) 2744-2747.
7. Agarwal, R. K., Noh, J. S., Schwarz, J. A., and Davini, P. Effect of surface acidity of activated carbon on hydrogen storage. *Carbon*. 1987. 2(25) 219-226.
8. Ansón, A., Lafuente, E., Urriolabeitia, E., Navarro, R., Benito, A. M., Wolfgang K.Maser, and Martínez, M. T. Hydrogen capacity of palladium-loaded carbon materials. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006. (110) 6643-6648.
9. Huang, C. C., Chen, H. M., and Chen, C. H. Hydrogen adsorption on modified activated carbon. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007. 2(32) 237-246.
10. Kim, D. Y., Yang, C. M., Noguchi, H., Yamamoto, M., Ohba, T., Kanoh, H., and Kaneko, K. Enhancement of H₂ and CH₄ adsorptivities of single wall carbon nanotubes produced by mixed acid treatment. *Carbon*. 2008. 4(46) 611-617.
11. Wang L. and Yang, R. T.. Hydrogen storage properties of carbons doped with ruthenium, platinum, and nickel nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008. 32(112) 12486-12494.
12. Zielinski, M., Wojcieszak, R., Monteverdi, S., Mercy, M., and Bettahar, M. M. Hydrogen storage on nickel catalysts supported on amorphous activated carbon. *Catalysis Communications*. 2005. 12(6) 777-783.

13. Strobel, R., Garche, J., Moseley, P. T., Jorissen, L., and Wolf, G. Hydrogen storage by carbon materials. *Journal of Power Sources*. 2006. 2(159) 781-801.
14. Thomas, K. M. Hydrogen adsorption and storage on porous materials. *Catalysis Today*. 2007. 3-4(120) 389-398.
15. Carreira, P., Martínez-Escandell, M., Santamaría, R., and Rodríguez-Reinoso, F. Co-pyrolysis of an aromatic petroleum residue with triphenylsilane. *Carbon*. 2001. 7(39) 1001-1011.
16. Carreira, P., Martínez-Escandell, M., Jiménez-Mateos, J. M., and Rodríguez-Reinoso, F. Chemistry of the co-pyrolysis of an aromatic petroleum residue with a pyridine-borane complex. *Carbon*. 2003. 3(41) 549-561.
17. Ramos-Fernández, J. M., Martínez-Escandell, M., and Rodríguez-Reinoso, F. Preparation of mesophase pitch doped with TiO₂ or TiC particles. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2007. 2(80) 477-484.
18. Eichner, T., Braun, M., and Hutterling, K. J. Element-substituted polyaromatic mesophases: I. Boron-substitution with the pyridine-borane complex. *Carbon*. 1996. 11(34) 1367-1381.
19. Bernhauer, M., Braun, M., and Hutterling, K. J. Kinetics of mesophase formation in a stirred tank reactor and properties of the products--V. Catalysis by ferrocene. *Carbon*. 1994. 6(32) 1073-1085.
20. Miyayaga, S., Yasuda, H., Hiwara, A., and Nakumura, A.. Pyrolysis of polymer complexes leading to air-stable ultrafine metal particles uniformly dispersed in a carbon matrix. *Journal of Macromolecular Science, Part A*. 1990. (27) 1347-1361.

21. Silverstein, R.M., Bassler, G.C., and Morrill, T.C. Spectrometric identification of organic compounds. John Wiley and Sons Inc. 1991. New York
22. Smith, A.L. Applied Infrared Spectroscopy, Fundamentals, Techniques and Analytical Problem Solving. John Wiley and Sons. 1979. New York
23. Jordá-Beneyto, M., Lozano-Castello, D., Suárez-García, F., Cazorla-Amoros, D., and Linares-Solano, Á. Advanced activated carbon monoliths and activated carbons for hydrogen storage. *Microporous And Mesoporous Materials*. 2008. 1-3(112) 235-242.
24. Zubirarreta, L., Gomez, E.I., Arenillas, A., Ania, C.O., Parra, J.B., and Pis, J.J.. H₂ storage in carbon materials. *Adsorption*. 2008. (14) 557-566.
25. Yang, Y. X., Singh, R. K., and Webley, P. A. Hydrogen adsorption in transition metal carbon nano-structures. *Adsorption*. 2008. (14) 265-274.
26. Thomas, K. M. Adsorption and desorption of hydrogen on metal-organic framework materials for storage applications: comparison with other nanoporous materials. *Dalton Transactions*. 2009. 9(1) 1487-1505.

Activación con KOH de Breas de Mesofase que Contienen Ti, V, Fe, Co, Ni y Cu

- 6.1 Introducción
- 6.2 Experimental
- 6.3 Propiedades de las breas dopadas
- 6.4 Propiedades de los carbones activados
- 6.5 Porosidad de los carbones activados
- 6.6 Influencia de la temperatura de activación en el desarrollo de la porosidad
- 6.7 Análisis del proceso de activación por RTP
- 6.8 El mecanismo de activación

6.9 Conclusiones

6.10 Referencias bibliográficas



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

6. Activación con KOH de Breas de Mesofase que Contienen Ti, V, Fe, Co, Ni y Cu

6.1 Introducción

Los carbones con elevada superficie que contienen metales tienen interés en aplicaciones que requieran aumentar su conductividad térmica, como en el almacenamiento de gas natural ó el almacenamiento de hidrógeno⁽¹⁻⁶⁾, o sus propiedades eléctricas, como en el caso de la utilización en electrodos para supercondensadores^(7,8) o catalíticas^(27,28). Comúnmente, la preparación de este tipo de materiales conlleva el depósito del metal en la superficie del carbón activado, lo que causa una reducción del área superficial del carbón⁽⁹⁻¹¹⁾. Un método de preparación alternativo consiste en utilizar precursores que ya contengan el metal⁽²⁾. Esta metodología de preparación es particularmente atractiva si el compuesto de metal es solubilizado en el precursor del carbón, ya que su distribución sería homogénea y se obtendría una alta dispersión del metal en el carbón activado.

Las reacciones de gasificación de carbones que contienen metales (alcalinos, metales de transición y metales nobles) ha sido ampliamente estudiada y se ha constatado que modifican notablemente el desarrollo de la porosidad. No obstante, el estudio del efecto de la presencia de los metales en la activación de carbón con KOH es prácticamente inexistente. Posiblemente se piense que durante la activación con KOH los metales son disueltos y forman carbonatos metálicos, los cuales son eliminados completamente en la etapa de lavado. Sin embargo, en el Capítulo 5 el B, Si, Fe y Ti permanecen en la estructura del carbón activado después del lavado con agua destilada. También se ha mostrado que la presencia de

estos metales /semimetales modifica la microestructura de la brea⁽¹²⁻¹⁴⁾ y afecta al desarrollo de la porosidad⁽²⁾.

Este capítulo puede ser considerado como una continuación del estudio que se inició en el Capítulo 5 ya que está enfocado a la preparación de breas dopadas con diferentes metales de transición (Ti, V, Fe, Co, Ni y Cu) que han sido después activadas químicamente con KOH. Se ha estudiado la influencia del tipo y contenido de metal en la textura porosa de los carbones activos obtenidos y su papel en el mecanismo de activación de las breas de mesofase. Además, se ha estudiado la reacción con KOH a temperatura programada para inferir las reacciones que se producen a lo largo de la activación teniendo en cuenta que el carbón contiene metales.

6.2 Experimental

Los reactivos utilizados en este capítulo y los métodos de preparación y caracterización de los carbones están descritos en el Capítulo 3 de esta memoria. Los carbones activados fueron identificados como sigue: Por ejemplo en P2FeacacA, la letra "P" indica que el material está pirolizado, el número indica el porcentaje de metal en la mezcla inicial, "Feacac" indica que el precursor utilizado ha sido un acetilacetato de hierro, y la letra "A" al final indica que el material fue activado con KOH.

6.3 Propiedades de las breas dopadas.

Las breas fueron preparadas mediante co-pirólisis del residuo de petróleo con acetilacetatos de los metales, Ti, V, Fe, Co, Ni, ó Cu. Los acetilacetatos seleccionados descomponen durante la pirólisis a temperaturas entre 100 – 400°C, dando lugar a los óxidos metálicos^(15,16) correspondientes.

En la Tabla 6.1 se recogen los valores del contenido en cenizas de los carbones activados. También incluye el contenido en metal, el cual se

ha estimado asumiendo que en las condiciones seleccionadas para quemar el carbón el óxido más probable que se obtiene es K_2O , Fe_2O_3 , CuO , NiO , TiO_2 , VO_2 y CoO ⁽¹⁷⁾. El contenido en cenizas del carbón activado PA es bajo en comparación con los restantes, lo cual indica que el lavado se ha llevado a cabo de manera efectiva, eliminando del carbón la mayor parte de los compuestos de potasio. Sin embargo, el agua no ha lixiviado las partículas metálicas ya que en algunos casos el contenido en cenizas supera el 40% del peso del carbón. Si no hubiese pérdida de metal durante toda la preparación, se estima que el contenido en metal del carbón activado es 5-6 veces el que inicialmente se puso en el residuo de petróleo. De la Tabla 6.1 se deduce que la relación entre los valores del contenido en metal del carbón activado y los del residuo de petróleo (incluido en la nomenclatura) es, en la mayoría de los casos, 4-5.

Tabla 6.1. Contenido en cenizas y de metal de los carbones activados.

Carbón Activado	Cenizas (%)	Metal (%)	Carbón Activado	Cenizas (%)	Metal (%)
PA	0,5	0,4	P2CoacacA	13,0	10,2
P2TiA	14,7	8,8	P2NiacacA	3,4	2,6
P2VacacA	1,4	0,9	P10NiacacA	54,4	42,7
P1FeacacA	6,3	4,4	P1CuacacA	5,8	4,6
P2FeacacA	8,5	5,9	P2CuacacA	11,6	9,2
P3FeacacA	18,6	13,0	P10CuacacA	47,2	37,7
P10FeacacA	80,5	56,2			

La Figura 6.1 muestra, a modo de ejemplo, micrografías de SEM, usando electrones secundarios, de las breas de mesofase dopadas con el 2% de Fe, Cu y Ni. El análisis de las breas por SEM, Figura 6.1, indica que estos óxidos se encuentran formando agregados de hasta 1 μm . Como en

la pirólisis se pierden compuestos volátiles, el contenido en metal en las breas dopadas es superior al inicial. Teóricamente, si consideramos que no hay pérdida de metal, hay un aumento de la concentración del metal de 2-3 veces en la brea. También se observa en la Figura 6.1 que las breas son aparentemente no porosas.

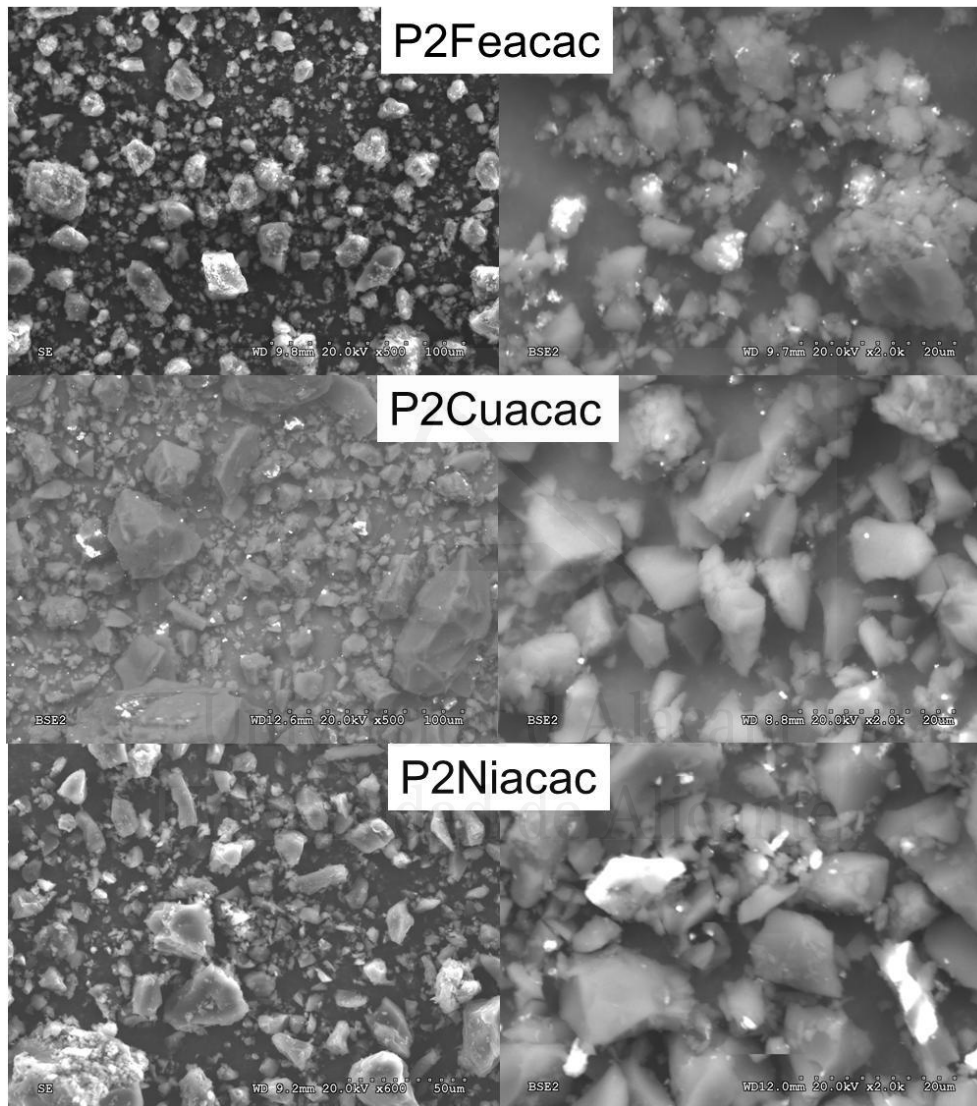
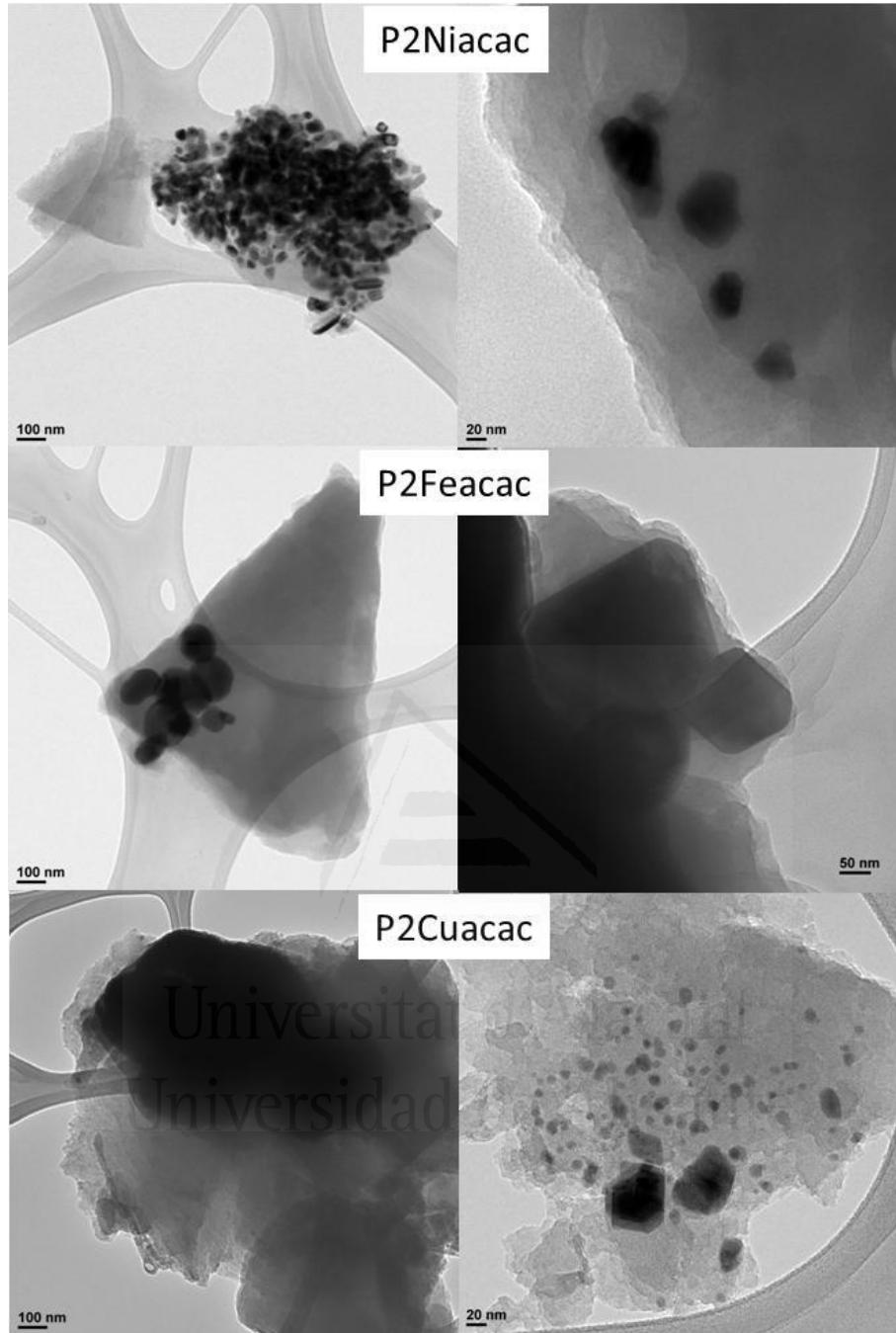


Figura 6.1. Micrográficas de SEM de las breas, P2Feacac, P2Cuacac, P2Niacac.

Cuando se analizan las breas mediante TEM se ha observado que los agregados de tamaño micrométrico están formados por nanopartículas de diferentes tamaño y morfología dependiendo del tipo de metal. A modo de ejemplo, en la Figura 6.2 se encuentran algunas micrografías de las breas dopadas con 2% de los metales Ni, Fe y Cu. En el caso del níquel, las nanopartículas tienen tamaños inferiores a 50nm y su forma es irregular. En el caso del Fe, las nanopartículas son mayores, entre 100-200nm con formas cristalinas regulares, mientras que en el caso del Cu se encuentran nanopartículas discretas de pequeño tamaño, inferiores a 20nm, alternadas con partículas de mayor tamaño con formas cristalinas regulares.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Figuras 6.2. Micrográficas TEM de las breas P2Niacac, P2Feacac, P2Cuacac.

Las breas dopadas también han sido caracterizadas por difracción de rayos X (DRX). La Figura 6.3 muestra a modo de ejemplo los espectros de difracción de rayos X de algunas breas dopadas con Fe, Cu y Ni y la brea de referencia P. Los espectros de DRX confirman la presencia de óxidos metálicos en las breas debido a la descomposición de los acetilacetatos. En algunos casos, como en el cobre y el níquel se observan picos que indican que se ha producido la reducción completa de los óxidos metálicos por el carbón durante la pirólisis, pero en otros como el hierro la reducción del óxido ha sido parcial.

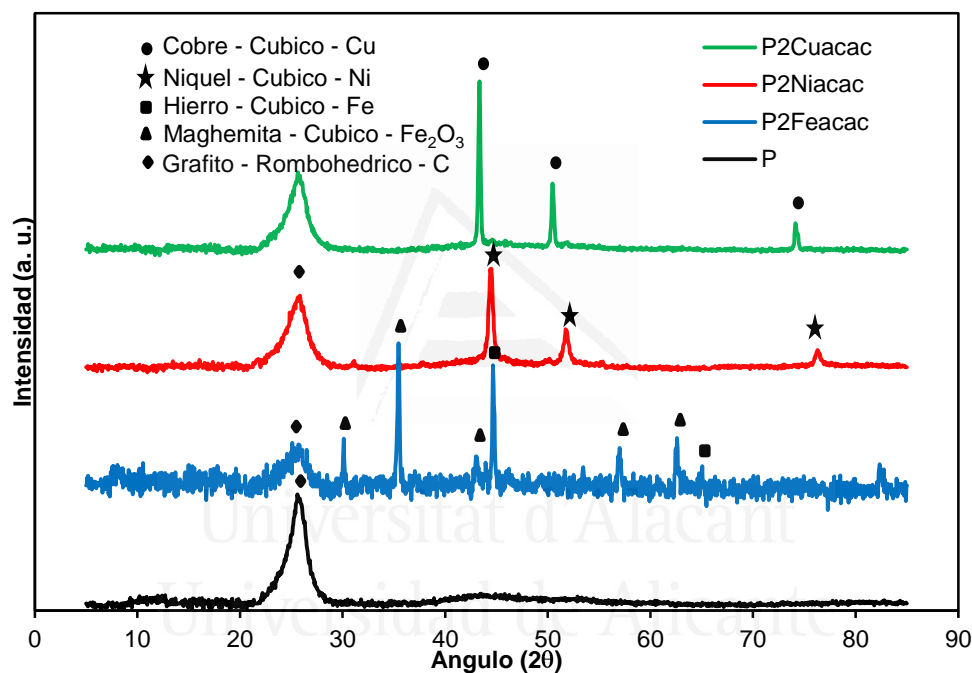


Figura 6.3. Espectros de difracción de rayos X para las breas dopadas con 2% de Fe, Cu y Ni.

También hay que destacar la presencia en todas las breas de un pico ancho centrado alrededor de $25,2^\circ$ (pico 002) que se asigna a la estructura gráfica.

6.4 Propiedades de los carbones activados

Se han analizado los carbones activados mediante SEM y TEM. En el análisis por SEM no se observan cambios notables en el tamaño de las partículas metálicas respecto a las breas, observándose agregados menores de 2-3 micras.

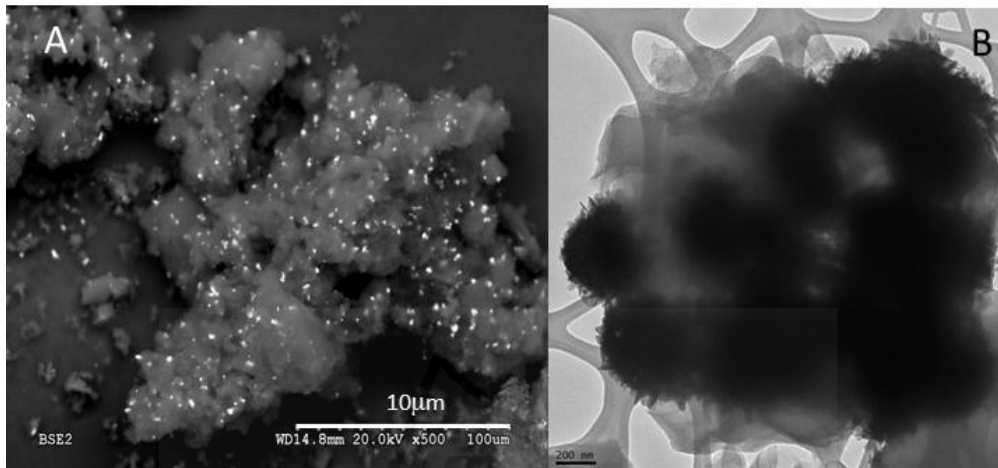
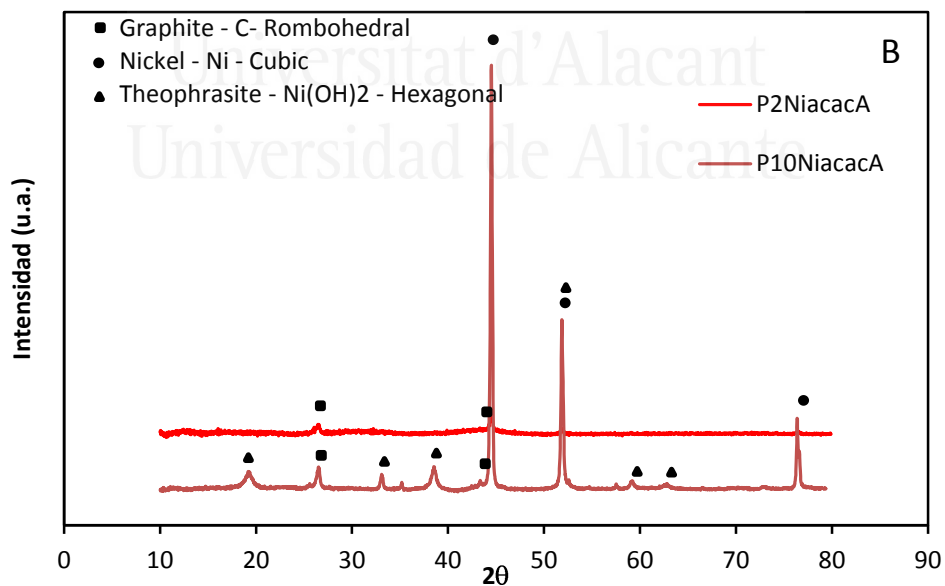
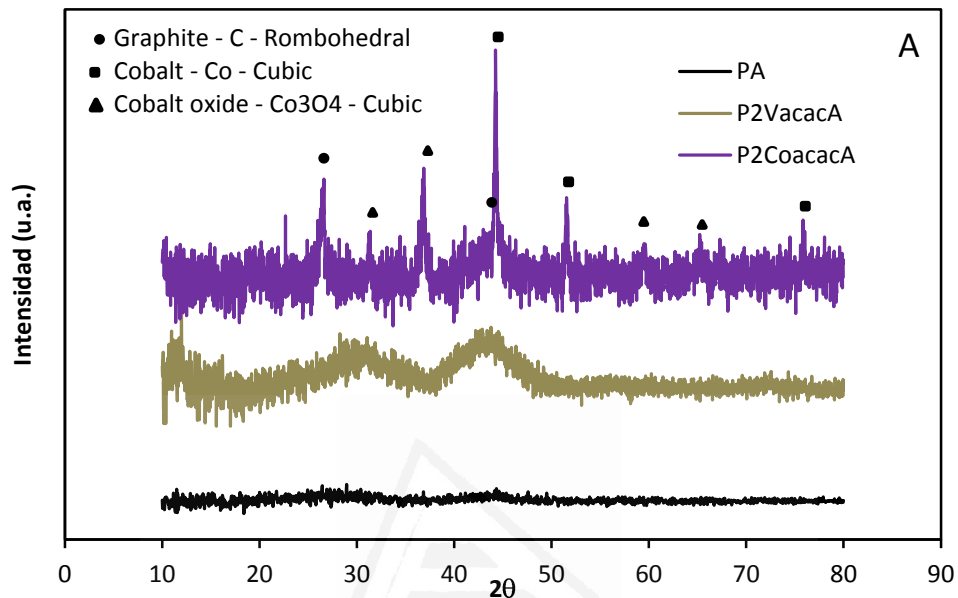


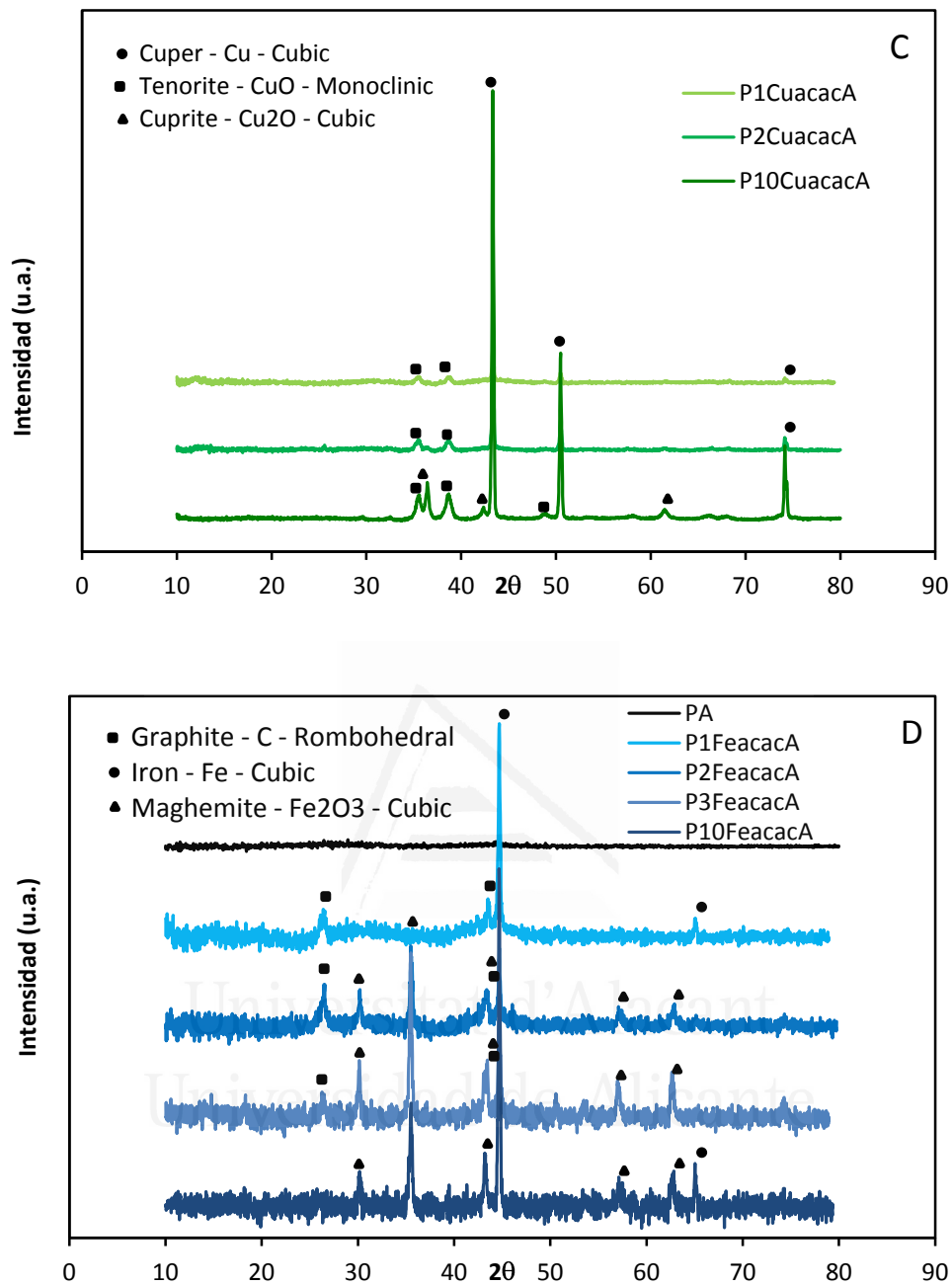
Figura 6.4. Imágenes de SEM (A) y TEM (B) de la muestra P2FeacacA.

Sin embargo, se ha observado mediante TEM que el tamaño de las nanopartículas es algo mayor que en las breas y en algunos casos se ha observado crecimiento de nanofibras de carbón sobre la superficie de las nanopartículas, cambiando así la estructura del carbón (Figura 6.4 B). Este crecimiento de fibras sólo ha ocurrido en los carbones activados dopados con Fe, Ni y Co pues posiblemente estos metales han actuado como catalizadores en la formación del carbón ordenado.

También se han analizado los carbones activados mediante DRX. Las Figuras 6.5 (a-d) muestra los espectros de DRX algunos carbones activados.

Es destacable que en el espectro del carbón activado PA ha desaparecido totalmente el pico asociado a la presencia de estructuras gráficas típicas de los carbones con estructuras ordenadas, indicativo de la ruptura de la estructura gráfica durante el proceso de activación (Fig 6.5 A).





Figuras 6.5. Espectros de DRX de los carbones activados: A) PA, P2VacacA y P2CoacacA, B) PXNiAcacA, C) PXCuacacA y D) PXFeacacA.

En el carbón activado con vanadio (Fig. 6.5-a) se observan dos bandas anchas centradas a 32 y 45 ° indicando la presencia de partículas

amorphas del metal reducido. En el caso del Cobalto (Fig 6.5-a) se observan picos intensos, correspondientes a formas cristalinas cúbicas del Co metálico, así como picos menos intensos asignados a la presencia de óxido de cobalto (III) con estructura cúbica. Adicionalmente, se observan picos poco intensos asociados a estructuras gráficas, que en el caso del vanadio no se observaban.

En los espectros de los carbones activados dopados con Ni (Fig 6.5-b) se observan picos muy intensos correspondientes al metal reducido. Cuando la concentración del metal es más alta, aparece un pico asociado al hidróxido de níquel. En estos espectros también se observa la presencia de pequeños picos correspondientes a estructuras gráficas.

Por otra parte, en el caso del carbon activado que contiene cobre (Figura 6.5-c), se observan picos intensos asignados a la presencia de Cobre metálico con estructura cúbica para todas las concentraciones estudiadas apareciendo picos de óxido de cobre (II) a baja concentración de Cu e incluso de óxido de Cu(I) cuando la concentración de Cu es elevada. No se observa el pico relativo a estructuras gráficas.

Por último, en los espectros de los carbones activados que contienen Fe (Fig 6.5-d) se observa un pico intenso correspondiente al metal y picos correspondientes al óxido de hierro, todos ellos aumentan de intensidad al aumentar el contenido en hierro. También se observan picos correspondientes a estructuras cristalinas gráficas, al igual que ocurría en las muestras de Co y Ni.

6.5 Porosidad de los carbones activados.

Las isotermas de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ de los carbones activados con el 2% de metal se recogen en la Figura 6.6. También se incluye, como referencia, el carbón activado PA. Todas las isotermas son del tipo I y se caracterizan por la presencia de un tramo lineal a $P/P_0 > 0,4$,

lo que indica que el desarrollo de los mesoporos de mayor tamaño es escaso en comparación con el desarrollo de los microporos.

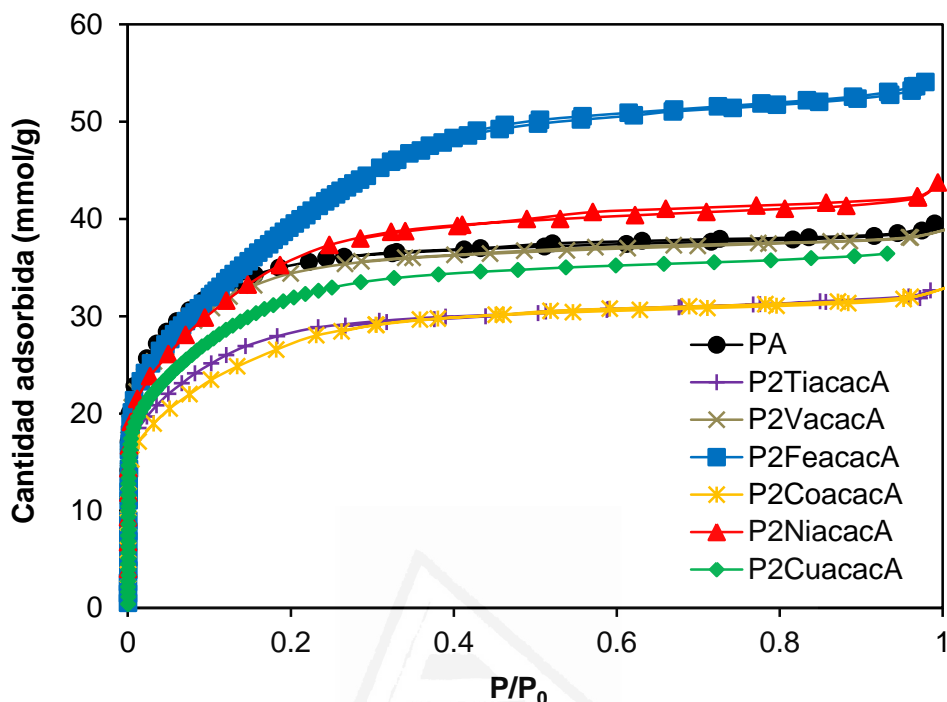


Figura 6.6. Isotermas de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ de los carbones activados con 2% de metal.

En la Figura 6.6 se observa que el tipo de metal influye tanto en la cantidad de N_2 adsorbida como en la forma de la isoterma de adsorción. Teniendo en cuenta que el carbón activado ha experimentado un aumento de peso debido a la presencia de las partículas de metal, sin que éstas contribuyan al volumen de N_2 adsorbido, hay que destacar que la cantidad de N_2 adsorbida por los carbones activados que contienen Fe y Ni es mayor que la del carbón de sin dopar (PA), mientras que en los demás carbones o es similar (V) o es inferior (Ti, Co, Cu) a la del carbón PA. Incluso las cantidades adsorbidas por los carbones que contienen V y Cu son similares a la del carbón activado sin metales, PA cuando las cantidades adsorbidas se expresan como cm^3/g de carbono, libre de metal.

La forma de la isoterma de adsorción también depende del metal, y las diferencias se encuentran especialmente para $P/P_0 < 0,4$. Aunque todas las curvas son características de carbones activados con una distribución de tamaño de microporos heterogénea, ya que el codo de la curva es amplio, en el caso del carbón P2FeacacA, el codo es más abierto y el tramo lineal comienza a P/P_0 más elevadas que en los demás, indicando la presencia de microporos de tamaño muy variado, junto con la de mesoporos de menor tamaño.

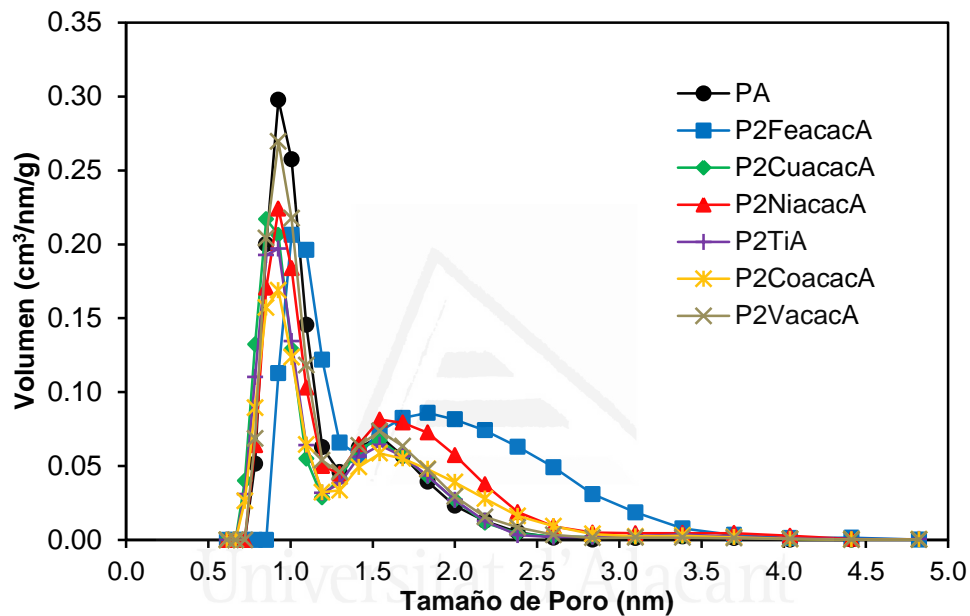


Figura 6.7. Distribución de tamaño de poros de los carbones dopados con 2 % de metal.

La Figura 6.7 presenta la distribución de tamaño de poros de los carbones dopados con 2% de metal. Se puede observar que la presencia de los metales causa un ensanchamiento de la porosidad cuando se comparan las muestras con el carbón de referencia, PA. Los metales que más modifican el desarrollo de la porosidad son el Fe, Ni y Co.

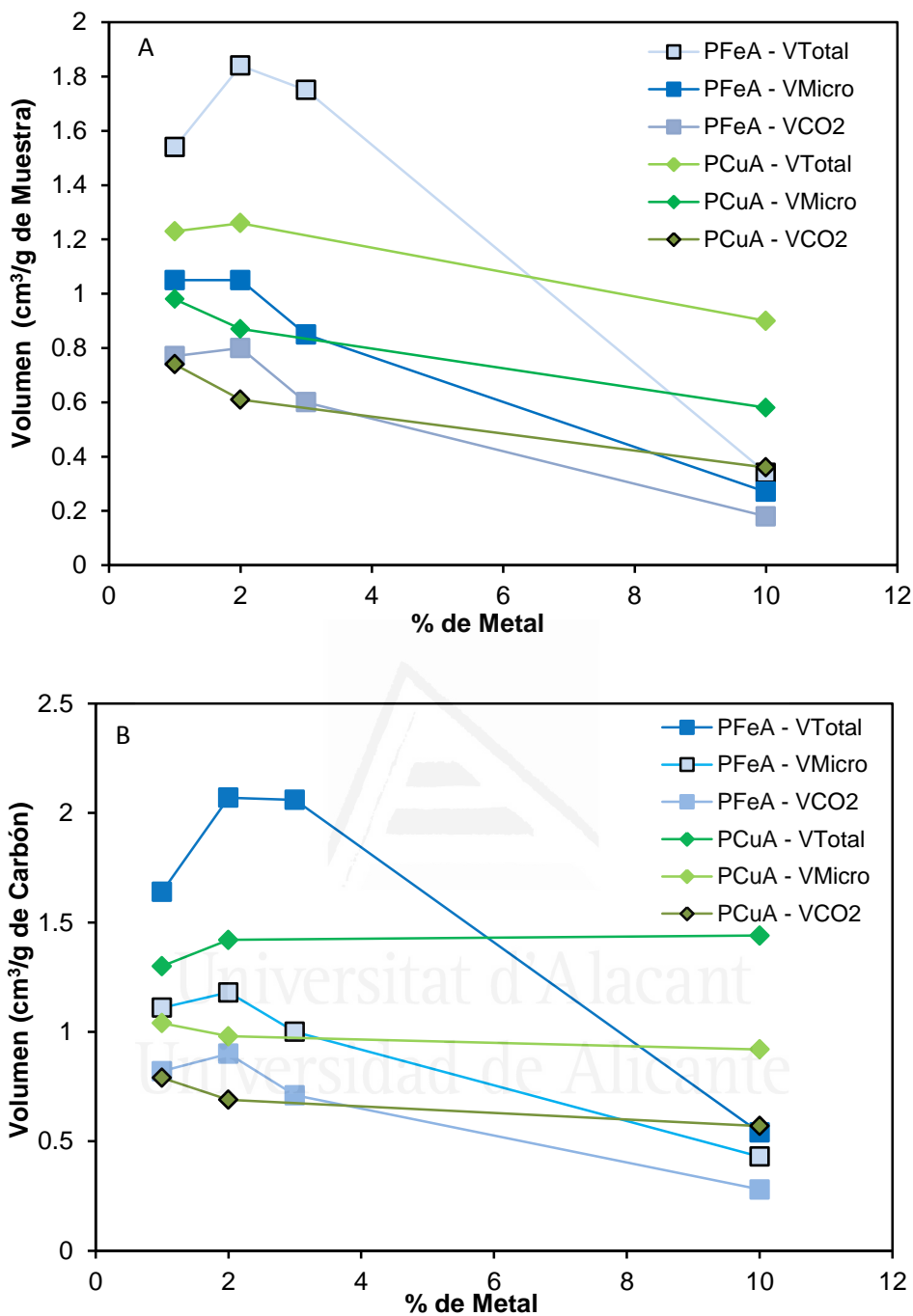


Figura 6.8. Evolución de los volúmenes de poros con el contenido en metal a) expresado en gramo de muestra y b) expresado en gramo de carbón.

Para estudiar la influencia del tipo y concentración de metal en la porosidad del carbón activado, se ha representado en la Figura 6.8 los valores del volumen total de poros, V_{Total} , el volumen de microporos, V_{Micro} y el volumen de microporos estrechos, V_{CO_2} , frente al contenido inicial de metal para dos series de carbones activados, una que contiene Fe y la otra Cu. Estos tres juegos de valores se han expresado en la Figura 6.8-a como cm^3/g de muestra (que contiene el metal y el carbón) y en la Figura 6.8-b como cm^3/g de carbón (libre de metal, calculado de acuerdo al rendimiento obtenido durante la preparación y asumiendo que el metal está con estado de oxidación cero).

Para la serie que contiene Fe el desarrollo del volumen total de poros encuentra un máximo para un contenido en metal del 2%, para luego descender hasta valores muy por debajo de la muestra PA. Una evolución análoga, aunque poco marcada, se observa con V_{Micro} y V_{CO_2} , especialmente en la Figura 6.8-b, si bien los valores de V_{CO_2} son más bajos que en la muestra sin metal, PA. Estos resultados indican que el Fe está influyendo en la activación de la brea con KOH dando carbones con más volumen de mesoporos (estimado de la diferencia entre V_{Total} y V_{Micro}) y con menos volumen de microporos estrechos (V_{CO_2}) que un carbón preparado de la misma manera pero sin Fe (PA). En otras palabras, la presencia de Fe modifica la activación con KOH de forma que aumenta el volumen de poros porque se produce un ensanchamiento de los microporos, los cuales se desplazan a tamaños más grandes.

Los resultados de la Figura 6.8-a y b indican que también el Cu provoca ensanchamiento de los poros aunque mucho menos que el Fe, y sólo a porcentajes de Cu bajos. A partir del 2% de metal, el descenso observado en la Figura 6.8-a es debido simplemente al aumento de peso ocasionado por el Cu, Figura 6.8-b.

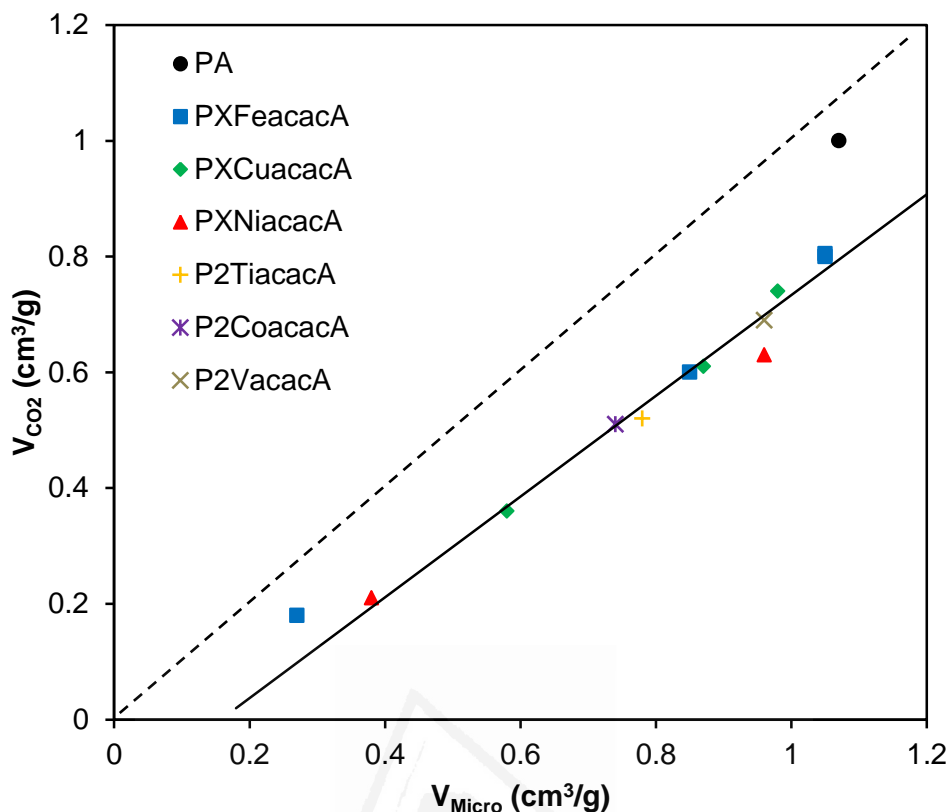


Figura 6.9. Relación entre el V_{CO_2} y V_{Micro} de los carbones activados.

En la Figura 6.9 se ha representado el volumen de microporos estrechos (V_{CO_2}) respecto al volumen de microporos (V_{micro}) para todos los carbones estudiados, donde cambia el contenido y tipo de metal, encontrándose una tendencia lineal. El único carbón que se escapa a esa tendencia es el PA, carbón donde ambos valores V_{Micro} y V_{CO_2} son muy próximos, lo que indica que prácticamente todos los microporos son estrechos. En todos los carbones que contienen metales $V_{Micro} > V_{CO_2}$ y las diferencias $V_{Micro} - V_{CO_2}$ se mantienen en aproximadamente $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$. Esto indica que el ensanchamiento de los microporos estrechos a anchos se produce con todos los metales y las diferencias están en que con algunos metales se desarrollan más microporos que con otros. Seleccionando las

muestras con un contenido en metal inicial del 2%, el orden encontrado de valores de V_{Micro} es: PA \approx Fe>Ni \approx V>Cu>Ti>Co.

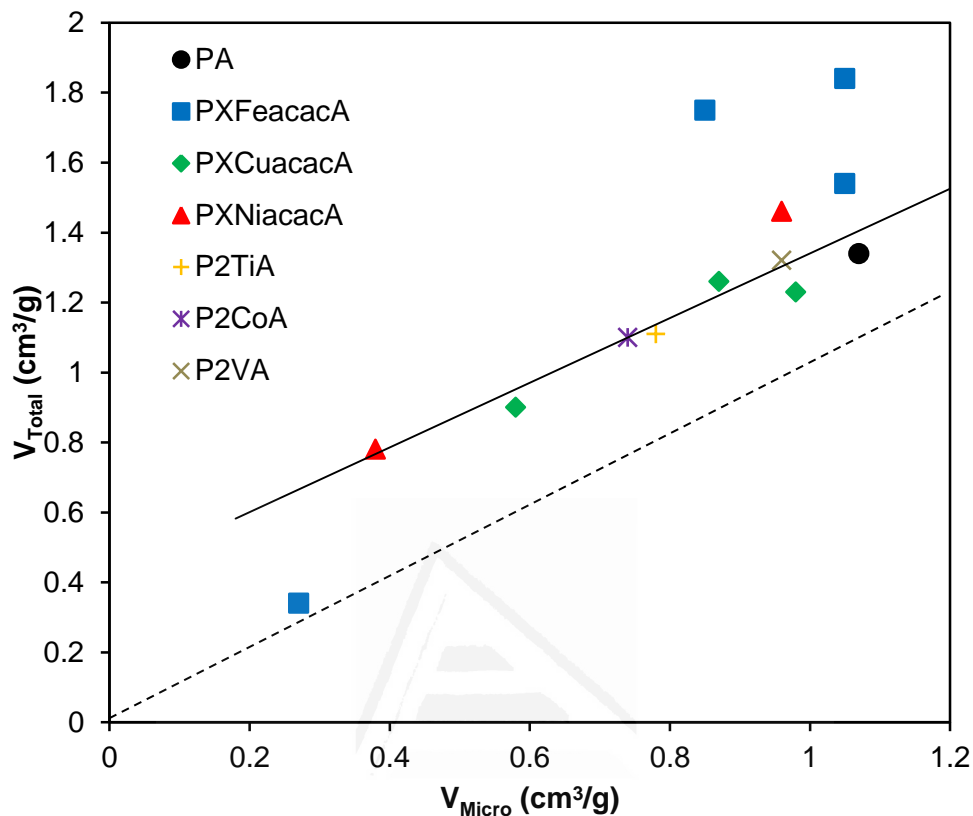


Figura 6.10. Relación entre el V_{Total} y V_{Micro} de los carbones activados.

En la Figura 6.10 se ha representado el volumen total de poros frente al volumen de microporos con el objeto de observar el grado de mesoporosidad de los carbones. La mayoría de los valores se ajustan a una recta, pero la pendiente indica que el volumen de mesoporos (las diferencias entre V_{Total} y V_{Micro}) son más importantes cuanto mayor es el contenido en metal en el carbón (valores de V_{Micro} bajos). Es destacable que los carbones que contienen Fe escapan de esa tendencia lineal. Cuando su contenido es del 1-3%, el volumen de mesoporos es mayor que

el de los demás metales, y luego, al 10%, es especialmente bajo. Parece que el hierro influye en la activación provocando un ensanchamiento de los microporos a mesoporos y cuando el contenido en metal es elevado predomina la destrucción de la porosidad. El carbón con el 2% de Ni, $V_{\text{Micro}} = 0,96\text{cm}^3/\text{g}$, exhibe un comportamiento que recuerda al de Fe, aunque menos acusado, ya que V_{CO_2} queda por debajo de la línea y V_{Total} por encima.

6.6 Influencia de la temperatura de activación en el desarrollo de la porosidad

Las breas P, P2Feacac, P2Cuacac y P2Niacac fueron activadas adicionalmente a 700°C y 750°C. La nomenclatura utilizada es la misma pero se ha añadido la temperatura a la que se ha realizado la activación. En la Figura 6.11 se presentan las isotermas de adsorción de N_2 a -196°C, donde se puede observar que al descender la temperatura se desarrolla menos la porosidad, la cual es algo más estrecha puesto que los codos de las isotermas son más cerrados. En el caso de las muestras dopadas con hierro y níquel, los descensos son algo más notables que en los demás carbones.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

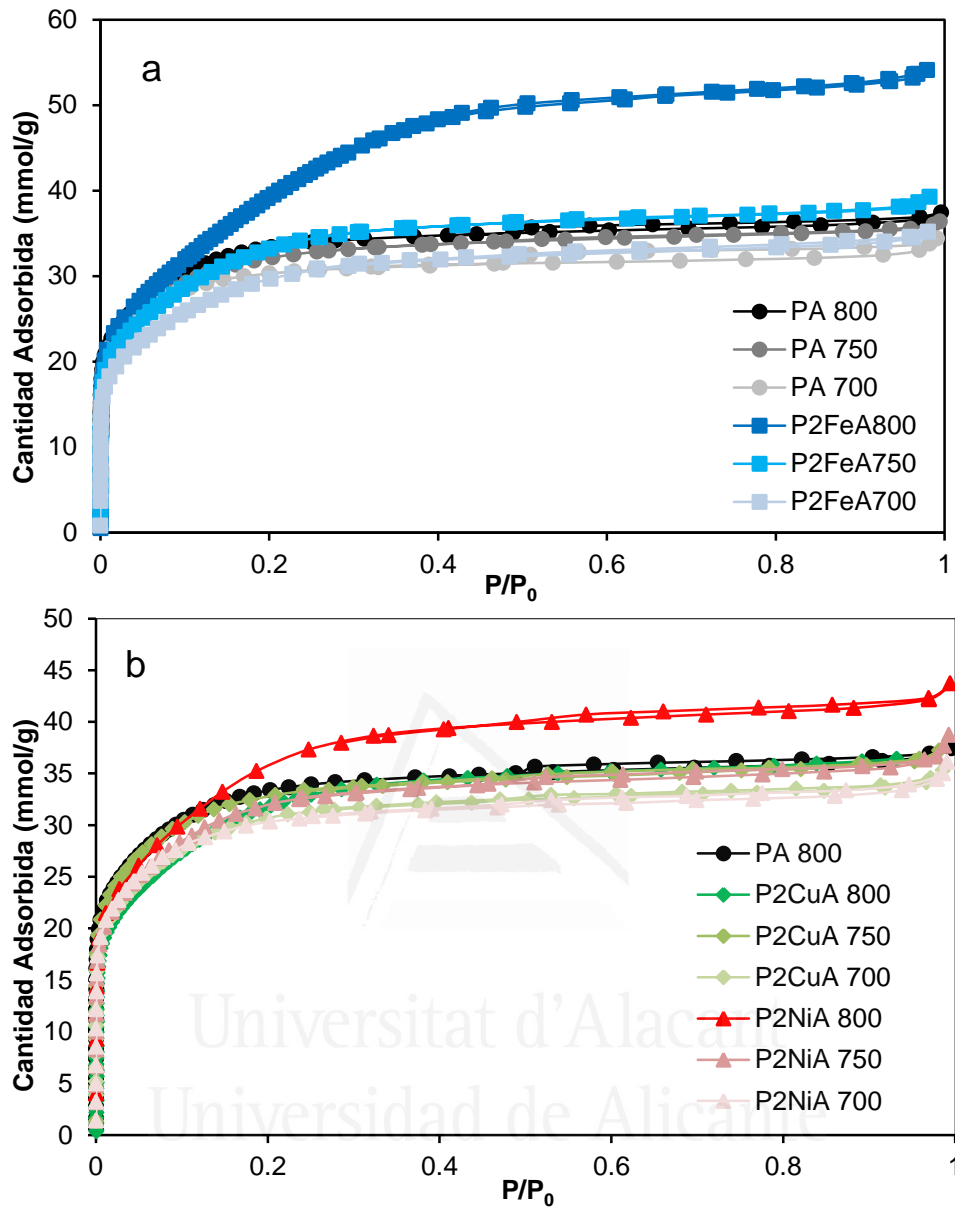
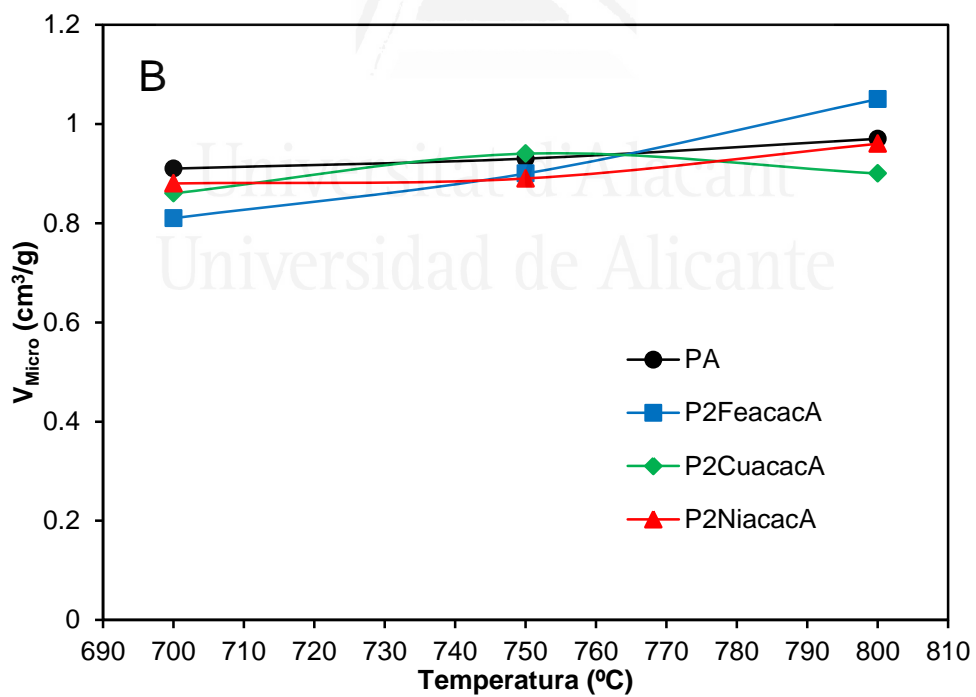
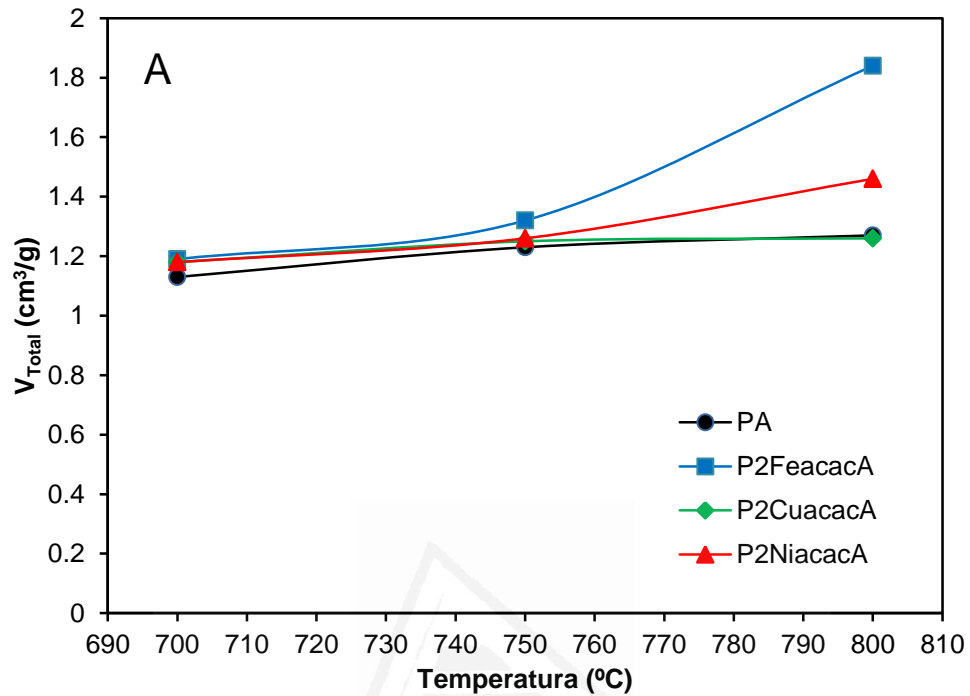


Figura 6.11. Isothermas de adsorción de N₂ a -196°C de los carbones activados a distintas temperaturas.

En la Figura 6.12 se ha representado el volumen total, el volumen de microporos y de microporos estrechos de los carbones dopados con Fe, Cu y Ni y el carbón de referencia, PA, en función de la temperatura de activación. Se puede observar que la presencia de los metales Fe y Ni

6.6 Influencia de la temperatura de activación en el desarrollo de la porosidad

induce un aumento en el volumen total de poros de los carbones principalmente a temperaturas más altas.



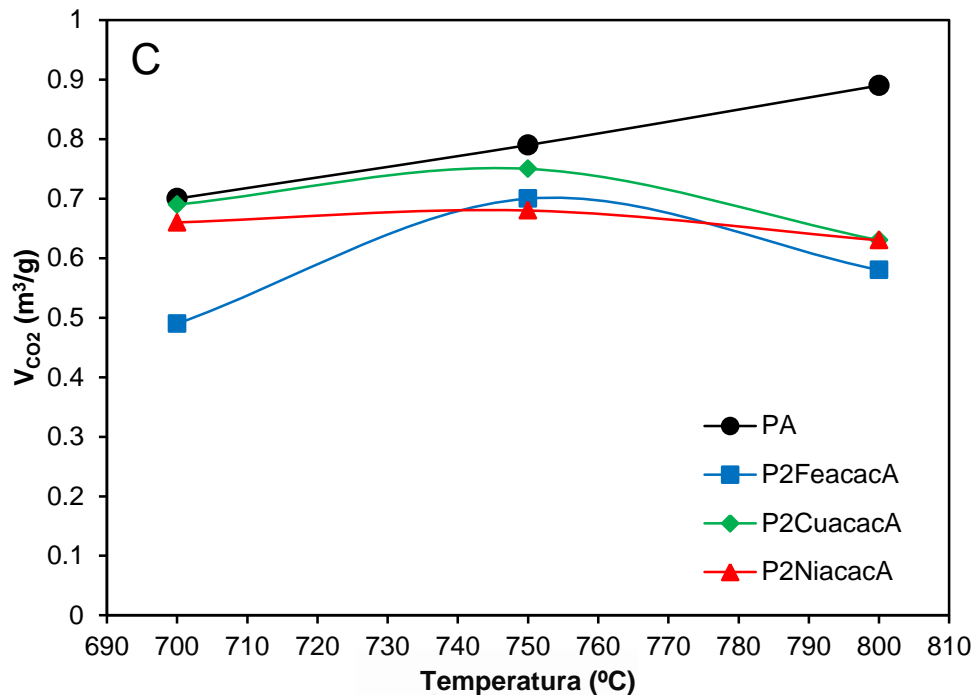


Figura 6.12. Relación entre la temperatura de activación y el V_{Total} (A), V_{Micro} (B), V_{CO_2} (C).

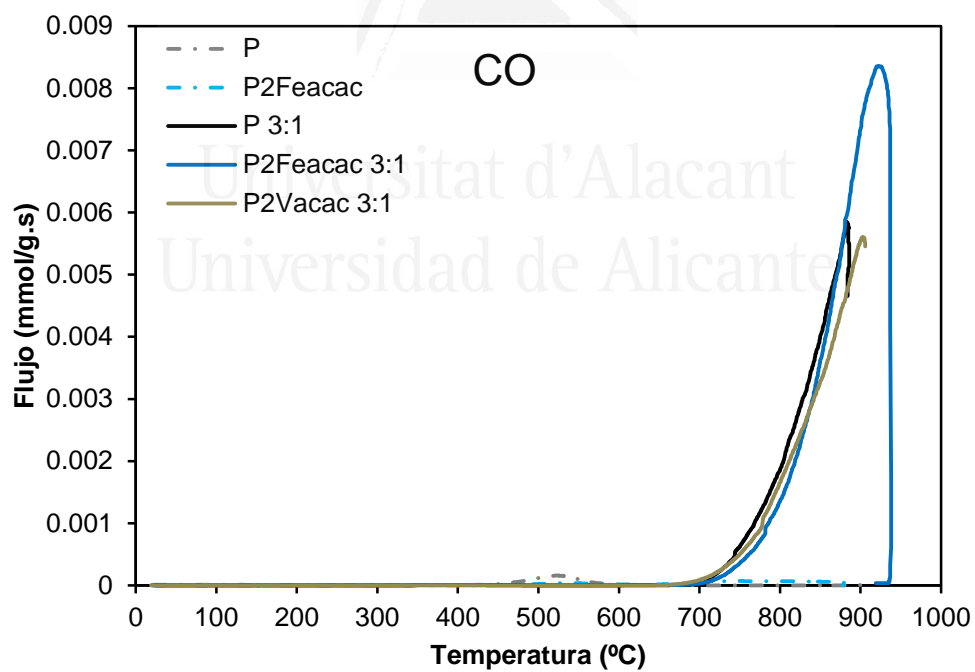
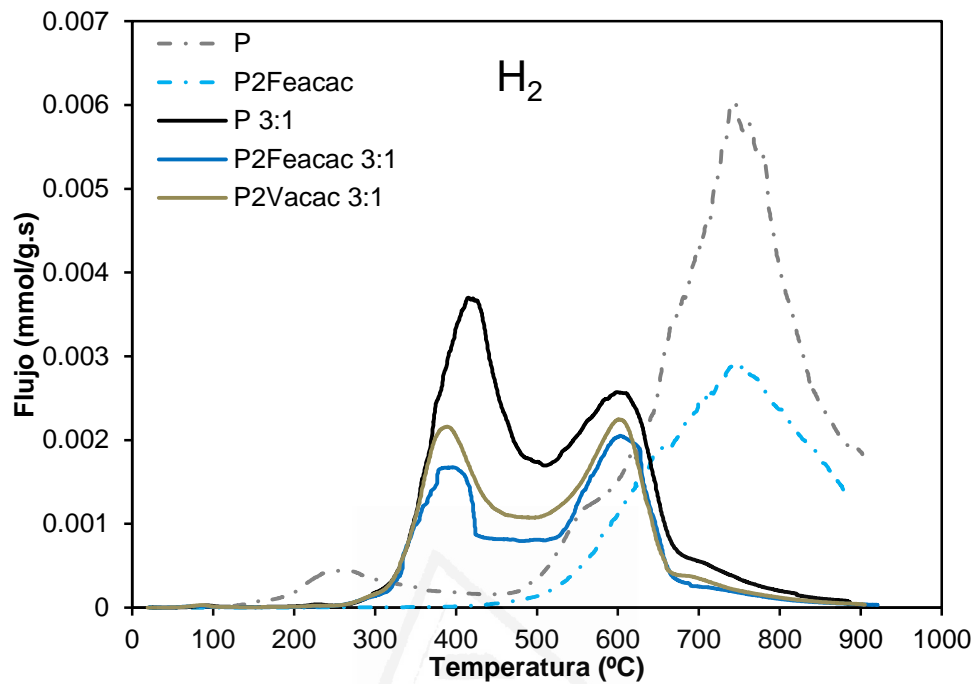
Sin embargo, la microporosidad no se ve demasiado afectada por la presencia de los metales y cambia poco con la temperatura, mientras que el volumen de microporos estrecho cambia con el metal. Parece que la temperatura óptima para el máximo desarrollo de los microporos estrechos es alrededor de 750°C.

En el siguiente apartado se presenta un estudio más detallado de la reacción entre algunas breas y el KOH donde los gases emitidos son analizados mediante espectrometría de masas.

6.7 Análisis del proceso de activación por RTP

La Figura 6.13 presenta los perfiles de los gases CO_2 , CO , y H_2 emitidos de la reacción que se produce al elevar la temperatura hasta 950°C de las mezclas de KOH y las breas P, P2Feacac y P2Vacac en la proporción 3:1 (designadas en la Figura como P 3:1, P2Feacac 3:1,

P2Vacac 3:1). Así mismo, se han determinado, a efectos comparativos, los perfiles de descomposición térmica de las breas P y P2Feacac.



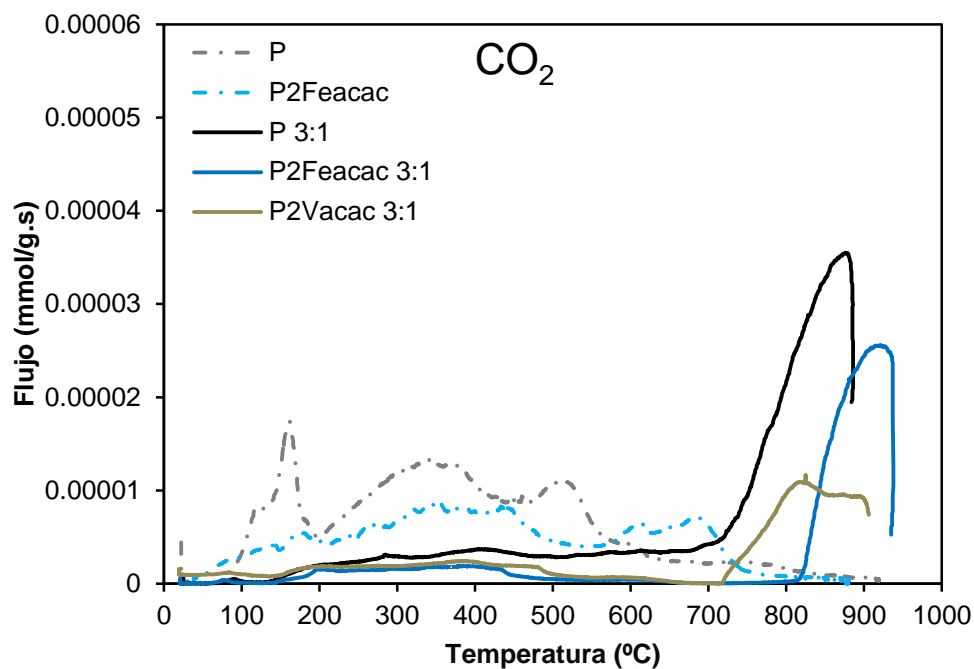
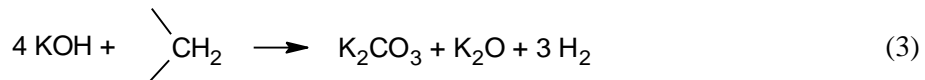
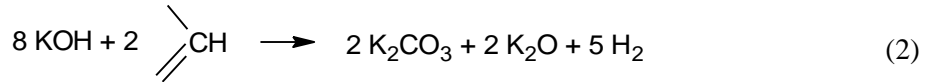
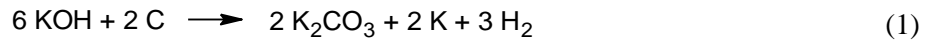


Figura 6.13. Perfiles de los gases CO_2 , CO y H_2 obtenidos durante los experimentos de RTP.

Las breas de referencia P y P2Feacac que no fueron mezcladas con KOH presentan una gran pérdida de hidrógeno a temperaturas elevadas, con un pico centrado en 750°C . Esta pérdida se relaciona con el ordenamiento de la estructura carbonosa. La brea P2Feacac desprende menos hidrógeno que la brea P, y puede ser debido a que la brea P2Feacac está más ordenada, ya que el hierro actúa como catalizador de formación de mesofase y por eso posee menos hidrógeno en su estructura. En las mezclas P 3:1, P2Feacac 3:1 y P2Vacac 3:1, el desprendimiento de hidrógeno ocurre a temperaturas más bajas, alrededor de 270°C . Este desprendimiento de hidrógeno a baja temperatura se debe a la reacción del carbón con el agente activante, KOH. Se han propuesto en la literatura numerosas reacciones que pueden generar H_2 durante la activación por KOH. Las más aceptadas son la presentadas por Otowa et al. ⁽¹⁸⁾ reacción (1), donde el hidrógeno sólo procede del KOH; y las

propuestas por Yamashita et al ⁽¹⁹⁾, reacciones (2) y (3) , donde el hidrógeno proviene también del precursor.



En las reacciones propuestas el KOH es reducido por el carbón dando hidrógeno, carbonato potásico y potasio metálico en la reacción (1), u oxido potásico en las reacciones (2) y (3). Todas las mezclas P 3:1, P2Feacac 3:1 y P2Vacac 3:1, presentan perfiles similares, donde la liberación de hidrógeno ocurre sobre todo en dos etapas, una alrededor de 400°C y la otra en 600°C. Las mezclas P2Feacac 3:1 y P2Vacac 3:1 liberan más hidrógeno en la segunda etapa de la reacción que en la primera. Sin embargo, P 3:1 tiene la primera etapa como la principal de la reacción. Además, las cantidades de hidrógeno evolucionadas son menores para las muestras de Fe y V. La Tabla 6.2 presenta las cantidades de cada especie liberada durante los experimentos de RTP.

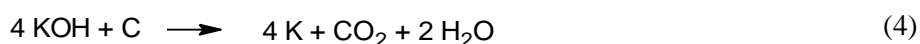
Tabla 6.2. CO₂, CO y H₂ liberado durante los experimentos de RTP.

Muestras	CO (mmol/g)	CO ₂ (mmol/g)	H ₂ (mmol/g)
P	0,23	0,07	16,77
P 3:1	6,91	0,06	9,75
P2Feacac	0,23	0,05	8,58
P2Feacac 3:1	10,14	0,02	4,94
P2Vacac 3:1	6,47	0,02	6,56

Las cantidades de H₂ emitidas por P y P2Feacac son altas, si bien están referidas a las breas puras, a diferencia de los demás valores, referidos a una mezcla. Por ejemplo, en PA 3:1 cada gramo de mezcla incluye 0,250g de la brea P (19,79 mmol de C y 6,25 mmol H) y 0,750g de KOH (13,37 mmol de KOH). Si se considera que todo el KOH reacciona con el carbón de acuerdo a la reacción (1), como máximo habría una emisión de 6,69 mmol de H₂ debida al KOH. La muestra PA 3:1 libera 9,75 mmol/g de hidrógeno durante el experimento. Esto nos indica que parte del hidrógeno liberado durante la reacción proviene de la estructura del carbón según las reacciones (2) y (3). Los demás carbonos, P2Feacac 3:1 y P2Vacac 3:1, a pesar de haber liberado cantidades más pequeñas que el máximo esperado, según la reacción (1), probablemente parte del hidrogeno liberado también proviene de la estructura del carbón ya que tales breas son muy parecidas estructuralmente.

De la Tabla 6.2 y de las curvas se observa que la cantidad emitida de CO y CO₂ por las breas P y P2Feacac es escasa, como es esperable por el bajo contenido en oxígeno⁽²⁰⁻²²⁾ de estas breas. Sin embargo la emisión de CO por las mezclas es elevada y es debida a la reacción de las breas con el KOH. La Figura 6.13-b muestra que todas las curvas presentan un inicio de evolución de CO alrededor de 700°C y exhiben un

máximo alrededor de 850-900°C. También, se observa que la presencia del metal afecta en la cantidad de CO liberada, especialmente en el caso del hierro. La liberación de CO y CO₂ se atribuye a reacciones de descomposición/reducción del carbonato potásico del carbonato potásico y del óxido potásico por el carbón, productos que se han formado durante la reacción del carbón con el KOH en la primera etapa, reacciones (1), (2) y (3). En la literatura^(19,23,24) se han propuesto varias reacciones para justificar la emisión de CO y CO₂. En (4) se propone una reacción directa con el hidróxido de potasio, mientras que en (5), (6) y (7) el reactivo es el carbonato potásico que viene de las reacciones (1), (2) y (3) expuestas anteriormente:



La descomposición del carbonato potásico según la reacción (7) ocurre teóricamente a temperaturas alrededor de 890°C. Sin embargo se ha sugerido que en presencia de carbón puede ocurrir a temperaturas más bajas⁽²⁵⁾.

Tanto en las reacciones que producen H₂ (1-3) como en las que produce CO y CO₂ (4-6) hay un consumo de carbono, el cual puede ser la causa del desarrollo de porosidad. Aparentemente el hierro cataliza la reacción entre el carbón y el carbonato potásico (5) y (6), ya que desarrolla más la porosidad y es la mayor evolución de CO durante el experimento de RTP. En los perfiles de la Figura 6.13 se observa un retraso en la salida

del CO₂ para la mezcla P2Feacac 3:1 en relación a las demás, indicando que en esta mezcla esta favorecida la reacción hacia a la formación de CO. La descomposición del carbonato potásico, reacción (7), que no parece probable que ocurra de manera apreciable a temperaturas inferiores a 750-800°C, produce CO₂ que reacciona con el carbón para dar CO, reacción que puede estar catalizada por Fe⁰. Trabajos anteriores⁽²⁶⁾ han demostrado que el hierro cataliza la activación física con CO₂ de cáscara de almendra. Como resultado, la activación se hace significativa a menor temperatura (750°C en lugar de 800°C) y los carbones activados con hierro tienen el mismo volumen de microporos que sus equivalentes sin metal (con el mismo grado de quemado), pero mucho mayor volumen de mesoporos, al igual que ocurre en P2FeacacA.

6.8 El Mecanismo de la activación

La breas es un sólido no poroso, es decir, no tiene una porosidad incipiente que se desarrolla con la activación, como ocurre en los carbonizados de materiales lignocelulósicos. Por tanto, toda la porosidad debe producirse en la activación, en principio, por reacción directa entre el KOH y el carbón. Se puede imaginar que, durante el proceso de activación, el KOH y la breas se encuentran en estado fluido a 450°C, lo cual garantiza homogeneidad de la mezcla. Al aumentar la temperatura la breas va solidificando a la vez que se va transformando progresivamente en semicoque y coque, con los espacios entre partículas ocupados por el KOH que va reaccionando y, según se eliminan átomos de carbono del sólido, va formándose la porosidad. Las partículas de óxidos metálicos, productos de la descomposición de los compuestos metálicos, son sólidos que quedan atrapados en la matriz carbonosa y se reducen a partículas de metal mediante reacciones sólido-sólido con la consiguiente pérdida local de átomos de los carbono localizados alrededor de la partícula de óxido, lo que dificulta la formación de microporos estrechos pero favorece la formación de microporos anchos y mesoporos, dependiendo del tamaño de

la partícula del óxido. Esto justificaría el efecto producido en la mesoporosidad por todos los metales, sin importar el tipo de metal. Puede variar el grado de aglomeración del óxido y la temperatura de reducción con el carbón, pero esta formación de mesoporos es independiente de la formación de poros debida a la reacción del KOH con el carbón.

En el caso del Fe, y en menor extensión el Ni, hay otro efecto adicional que produce un aumento del volumen de meso y un ensanchamiento de los microporos, disminuyendo así el volumen de microporos estrechos. Los resultados indican que ese desplazamiento de los microporos a poros más grandes se debe a una activación secundaria, adicional a la principal, producida por el CO_2 , producto de la descomposición de K_2CO_3 formado durante la activación. Tenemos entonces una actuación conjunta de los dos métodos de activación tipificados como activación química y activación física. De hecho, las cantidades emitidas de CO_2 no son importantes, y a 800°C tampoco es esperable un grado de activación elevado, y menos aún a 750°C , como se ha puesto de manifiesto en trabajos anteriores de activación en flujo de CO_2 con carbonizados de huesos de aceituna. Sin embargo, la presencia de Fe o de Ni, al actuar como catalizadores de la reacción de $\text{CO}_2 + \text{C}$ disminuyen la temperatura a la que se produce la reacción a una velocidad razonable. Esto, junto con que el CO_2 se forma en el interior de la partícula de carbón, próximo al metal, justifica su papel en un proceso secundario de activación.

Adicionalmente a la activación, los resultados indican la recristalización de carbono de manera que la partícula metálica (Fe o Ni) disuelve carbono formando un carburo cuyo exceso es precipitado como carbono con una estructura diferente a la del coque o del carbón activado, probablemente fibra de carbono, Figura 6.4.

6.9 Conclusiones

La descomposición de los acetilacetatos durante la pirólisis del residuo de petróleo conduce a partículas metálicas constituidas por metal y/o óxido dispersadas homogéneamente en la brea, las cuales permanecen primero en la brea y luego en el carbón activado. La concentración de metal en el carbón activado es, en la mayoría de los casos, 4-5 veces aquella que había en el residuo de petróleo. El estado de oxidación del metal en el carbón activado depende del tipo de metal y su concentración en el mismo. Se ha observado que para bajas concentraciones de metal el metal se encuentra en su forma metálica mientras que a concentraciones elevadas una parte puede permanecer en forma de óxido.

Los carbones activados combinan un elevado desarrollo de la porosidad con un elevado contenido en metal. En la mayoría de los metales estudiados (Ti, V, Fe, Co, Ni y Cu, algunos a diferentes concentraciones), el volumen de microporos de los carbones activados es algo más bajo que aquel obtenido sin metal, PA, exhibiendo el mismo volumen de mesoporos. Pero en algunos carbones que contienen hierro, como P2FeacacA, la porosidad desarrollada es mayor que en PA, a pesar de que el metal aumenta el peso del carbón sin contribuir a la capacidad adsorbente. La presencia de hierro modifica la activación con KOH de forma que P2FeacacA tiene un mayor volumen de mesoporos y el mismo volumen de microporos V_{Micro} que el carbón preparado de la misma manera pero sin metal, PA. Este desarrollo adicional de porosidad se debe a que el hierro modifica la pirólisis para dar una brea con mayor contenido en mesofase. El hierro también cataliza localmente la gasificación del carbón con CO_2 causando la formación de mesoporos. Adicionalmente a su influencia en la activación, promueve la formación de fibras de carbono.

6.10 Referencias bibliográficas

1. Biloe, S., Goetz, V., and Mauran, S. Characterization of adsorbent composite blocks for methane storage. *Carbon*. 2001. 11(39) 1653-1662.
2. Castro, M. M. d., Martínez-Escandell, M., Molina-Sabio, M., and Rodríguez-Reinoso, F. Hydrogen adsorption on KOH activated carbons from mesophase pitch containing Si, B, Ti or Fe. *Carbon*. 2010. 3(48) 636-644.
3. Celzard, A. and Fierro, V. Preparing a Suitable Material Designed for Methane Storage: A Comprehensive Report. *Energy & Fuels*. 2005. 2(19) 573-583.
4. Loh, W. S., Rahman, K. A., Ng, K. C., Saha, B. B., and Chakraborty, A.. Parametric Studies of Charging and Discharging in Adsorbed Natural Gas Vessel Using Aactivated Carbon. *Modern Physics Letters B*. 2010. 13(24) 1421-1424.
5. Thomas, K. M. Hydrogen adsorption and storage on porous materials. *Catalysis Today*. 2007. 3-4(120) 389-398.
6. Xiao, J., Wang, J., Cossement, D., Benard, P., and Chahine, R. Finite element model for charge and discharge cycle of activated carbon hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012. 1(37) 802-810.
7. Frackowiak, E. Carbon materials for supercapacitor application. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2007. 15(9) 1774-1785.
8. Ruiz, V., Blanco, C., Santamaria, R., Ramos-Fernández, J. M., Martínez-Escandell, M., Sepúlveda-Escribano, A., and Rodríguez-Reinoso, F. An activated carbon monolith as an electrode material for supercapacitors. *Carbon*. 2009. 1(47) 195-200.

9. Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F., and Hirscher, M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007. 9(32) 1121-1140.
10. Zhao, W., Fierro, V., Zlotea, C., Izquierdo, M. T., Chevalier-César, C., Latroche, M., and Celzard, A. Activated carbons doped with Pd nanoparticles for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012. 6(37) 5072-5080.
11. Zielinski, M., Wojcieszak, R., Monteverdi, S., Mercy, M., and Bettahar, M. M. Hydrogen storage on nickel catalysts supported on amorphous activated carbon. *Catalysis Communications*. 2005. 12(6) 777-783.
12. Carreira, P., Martínez-Escandell, M., Santamaría, R., and Rodríguez-Reinoso, F. Co-pyrolysis of an aromatic petroleum residue with triphenylsilane. *Carbon*. 2001. 7(39) 1001-1011.
13. Carreira, P., Martínez-Escandell, M., Jiménez-Mateos, J. M., and Rodríguez-Reinoso, F. Chemistry of the co-pyrolysis of an aromatic petroleum residue with a pyridine-borane complex. *Carbon*. 2003. 3(41) 549-561.
14. Ramos-Fernández, J. M., Martínez-Escandell, M., and Rodríguez-Reinoso, F. Preparation of mesophase pitch doped with TiO₂ or TiC particles. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2007. 2(80) 477-484.
15. Hoene, J. V., Charles, R. G., and Hickam, W. M. Thermal Decomposition of Metal Acetylacetonates: Mass Spectrometer Studies. *The Journal of Physical Chemistry*. 1958. 9(62) 1098-1101.
16. Jankovic, B. and Mentus, S. A Kinetic Study of the Nonisothermal Decomposition of Palladium Acetylacetonate Investigated by Thermogravimetric and X-Ray Diffraction Analysis Determination of Distributed Reactivity Model. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2009. 3(40) 609-624.

17. Bailar, J. C. and Trotman-Dickenson, A. F. Comprehensive inorganic chemistry. Pergamon Press. 1973. Oxford
18. Otowa, T., Tanibata, R., and Itoh, M. Production and adsorption characteristics of MAXSORB: High-surface-area active carbon. Gas Separation & Purification. 1993. 4(7) 241-245.
19. Yamashita, Y. and Ouchi, K. Influence of alkali on the carbonization process—I: Carbonization of 3,5-dimethylphenol-formaldehyde resin with NaOH. Carbon. 1982. 1(20) 41-45.
20. Martínez-Escandell, M., Torregrosa, P., Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F., Santamaría, R., Gómez-De-Salazar, C., and Romero-Palazon, E. Pyrolysis of petroleum residues: I. Yields and product analyses. Carbon. 1999. 10(37) 1567-1582.
21. Rodríguez-Reinoso, F., Martínez-Escandell, M., Torregrosa, P., Marsh, H., Gómez de Salazar, C., and Romero-Palazón, E. Pyrolysis of petroleum residues: III. Kinetics of pyrolysis. Carbon. 2001. 1(39) 61-71.
22. Torregrosa-Rodríguez, P., Martínez-Escandell, M., Rodríguez-Reinoso, F., Marsh, H., de Salazar, C. G., and Palazon, E. R. Pyrolysis of petroleum residues: II. Chemistry of pyrolysis. Carbon. 2000. 4(38) 535-546.
23. Linares-Solano A., Lozano-Castello, D., Lillo-Ródenas, M. A., and Cazorla-Amoros, D. Chemistry and Physics of Carbon. Carbon Activation by Alkaline Hydroxides. Preparation and Reactions, Porosity and Performance. CRC Press. 2007. New York
24. Lozano-Castello, D., Calo, J. M., Cazorla-Amorós, D., and Linares-Solano, A. Carbon activation with KOH as explored by temperature programmed techniques, and the effects of hydrogen. Carbon. 2007. 13(45) 2529-2536.

25. Teng, H. and Wang, S. C. Preparation of porous carbons from phenol-formaldehyde resins with chemical and physical activation. *Carbon*. 2000. 6(38) 817-824.
26. Rodríguez-Reinoso, F. Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity: Proceedings of the NATO Advanced Research. Controlled Gasification of Carbon and Pore structure Development. Springer. 1991. Cadarache, France
27. Barrientos-Ramirez, S., Montes de Oca-Ramirez, G., Ramos-Fernández, E. V., Sepulveda-Escribano, A., Pastor-Blas, M. M., González-Montiel, A., and Rodríguez-Reinoso, F. Influence of the surface chemistry of activated carbons on the ATRP catalysis of methyl methacrylate polymerization. *Applied Catalysis A: General*. 2011. 1–2(397) 225-233.
28. Buitrago, R., Ruiz-Martínez, J., Silvestre-Albero, J., Sepulveda-Escribano, A., and Rodríguez-Reinoso, F. Water gas shift reaction on carbon-supported Pt catalysts promoted by CeO₂. *Catalysis Today*. 2012. 1(180) 19-24.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Influencia del Ti, V, Fe, Co, Ni y Cu como Dopantes de Carbones Activados en la Capacidad de Adsorción de H₂

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

7.1 Introducción

7.2 Influencia del metal y de la porosidad en la capacidad de adsorción de hidrógeno

7.3 Influencia del porcentaje de metal en la capacidad de adsorción de hidrógeno

7.4 Influencia de la temperatura en adsorción de hidrógeno. Calor de adsorción

7.5 Conclusiones

7.6 Referencias bibliográficas



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

7. Influencia del Ti, V, Fe, Co, Ni y Cu Como Dopantes de Carbones Activados en la capacidad de adsorción de H₂

7.1 Introducción

La adsorción de hidrógeno está gobernada por las fuerzas de dispersión de London entre el gas y el sólido. Dependiendo de la naturaleza química de la superficie las interacciones pueden ser mayores o menores. Además de la naturaleza química de la superficie, la temperatura y la presión también son variables importantes en la cantidad adsorbida de hidrógeno. En general, cuanto mayor el área superficial mayor es la capacidad de adsorción del sólido⁽¹⁻³⁾. Además del área superficial, el tamaño de poro también se debe tener en cuenta⁽²⁻⁵⁾. Los resultados presentados anteriormente en esta tesis mostraron que en los carbones activados estudiados existe una correlación entre la cantidad adsorbida de hidrógeno y la microporosidad del carbón.

Con vista a aumentar la capacidad de adsorción de hidrógeno, algunos autores han adicionado metales nobles a carbones activados⁽⁶⁻⁹⁾. Se supone que los metales aumentan la interacción del hidrógeno con la superficie aumentando la capacidad de adsorción. Una forma de evaluar dicha interacción es a través del calor isostérico de adsorción⁽¹⁰⁾. Furukawa et al.⁽¹¹⁾ han encontrado que el calor isostérico de adsorción de hidrógeno para el MOF-177 es de 4,4 KJ/mol a -196°C. Zhou et al.⁽¹²⁾ han observado que el calor isostérico de adsorción del hidrógeno en superficies carbonosas puede variar de un material a otro, encontrando valores de 1,7 KJ/mol y 6,4 KJ/mol para nanotubos de carbono y carbón activado, respectivamente, en el rango de -40°C a 25°C. Más recientemente, Schmitz et al.⁽¹³⁾ han encontrado una variación del calor isostérico de

7.2 Influencia del metal y de la porosidad en la capacidad de adsorción de hidrógeno

adsorción de hidrógeno entre 4 y 5,7 KJ/mol para materiales adsorbentes comunes tales como MOF-5, CuBTC, MIL-53, MIL-101, Norit R0.8 y el Takeda 4A.

En este capítulo se estudia la influencia de diferentes metales de la primera serie de transición como dopantes de carbones activados en su capacidad de adsorción de hidrógeno. La preparación y caracterización de los carbones activados está descrita en el Capítulo 6 de esta memoria. Aquí se presentan los resultados de la adsorción de hidrógeno a diferentes temperaturas, con el objeto de determinar el calor isostérico de adsorción.

7.2 Influencia del metal y de la porosidad en la capacidad de adsorción de hidrógeno

La Tabla 7.1 presenta algunas características relacionadas con la porosidad de los carbones dopados con los metales Fe, Cu, Ni, Ti, V y Co. Se puede observar que, en general, cuando el porcentaje inicial de metal es igual o menor del 2%, el carbón activado dopado presenta volumen de mesoporos más elevado que el carbón de referencia, PA, mientras que el volumen de microporos y microporos estrechos es más bajo. Como se mostró anteriormente, éste ensanchamiento de los poros en la presencia de los metales se debe, probablemente, a que el metal actúa como catalizador en la activación del carbón con KOH. Este comportamiento es especialmente destacable en el caso de las breas dopadas con hierro, donde se observa un considerable aumento en el volumen total de poros.

7. Influencia del Ti, V, Fe, Co, Ni y Cu como dopantes de carbones
activados en la capacidad de adsorción de H₂

Tabla 7.1 Características de la textura porosa deducidas a partir de las isotermas de adsorción de N₂ a -196°C y CO₂ a 0°C.

Muestras	S _{BET} (m ² /g)	V _{Micro} (cm ³ /g)	V _{Meso} (cm ³ /g)	V _{Total} (cm ³ /g)	V _{CO2} (cm ³ /g)
PA	2918	1,07	0,27	1,34	0,81
P1FeA	2978	1,05	0,49	1,54	0,77
P2FeA	3266	1,05	0,79	1,84	0,76
P3FeA	2704	0,85	0,90	1,75	0,60
P10FeA	807	0,27	0,07	0,34	0,18
P1CuA	2621	0,98	0,25	1,23	0,74
P2CuA	2635	0,87	0,47	1,26	0,62
P10CuA	1497	0,49	0,29	0,78	0,36
P2NiA	2792	0,96	0,51	1,46	0,67
P10NiA	1175	0,38	0,40	0,78	0,23
P2VA	2755	0,96	0,36	1,32	0,65
P2CoA	2128	0,74	0,36	1,10	0,48

La Figura 7.1 presenta las isotermas de adsorción de hidrógeno hasta 100 bar a 25°C (Figura 7.1-a) y hasta 1 bar a -196°C (Figura 7.1-b) de los carbones activados dopados con 2% de los metales Fe, Cu, Ni, V y Co. También se incluyen, a modo comparativo, Figura 7.1-a y b, las isotermas de adsorción de hidrógeno de la muestra dopada con Ti y del carbón de referencia PA, ya presentadas anteriormente en esta memoria.

7.2 Influencia del metal y de la porosidad en la capacidad de adsorción de hidrógeno

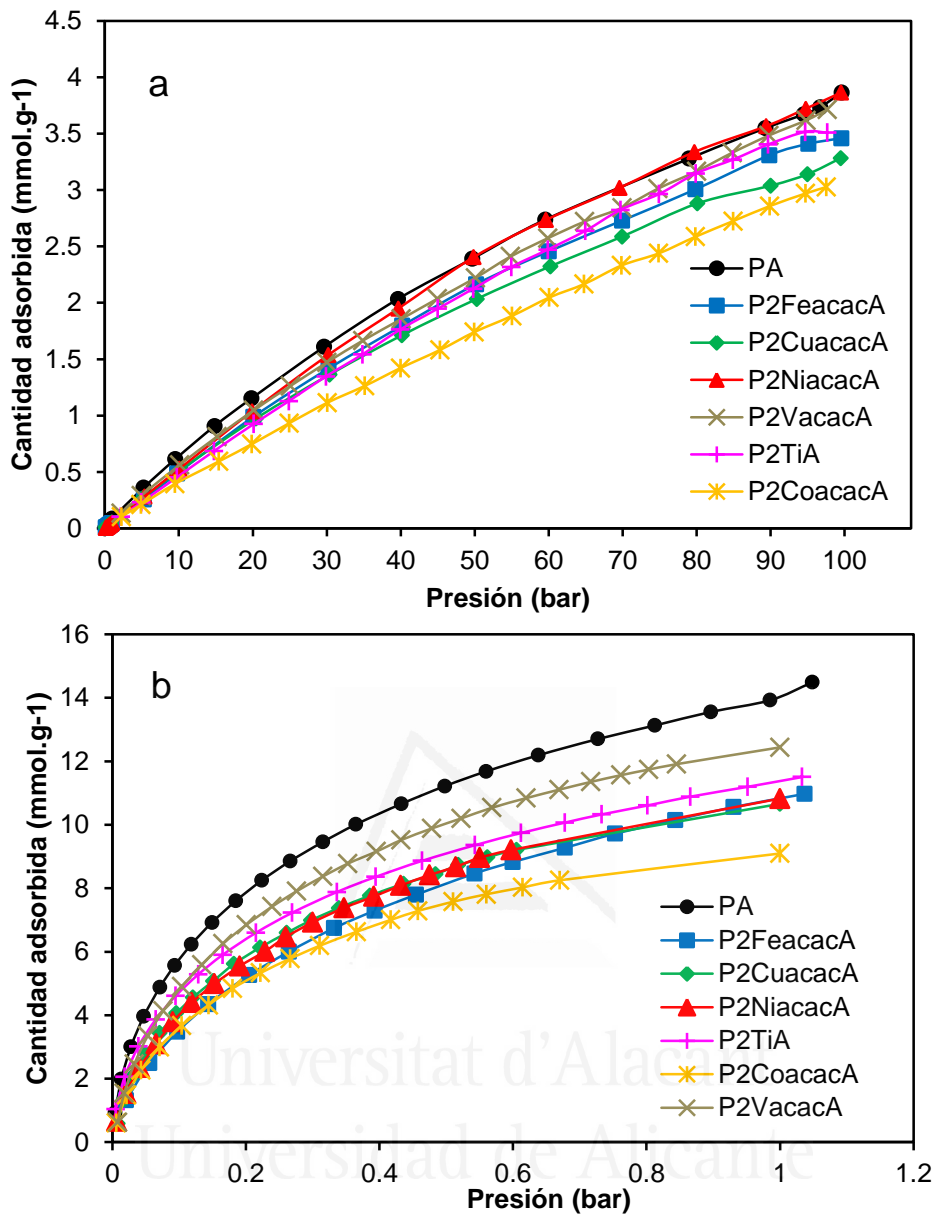


Figura 7.1. Isothermas de adsorción de H₂ a 25°C hasta 100 bar (a) y -196°C hasta 1 bar (b) de los carbones dopados con 2% de metal.

Cabe destacar que la cantidad adsorbida de hidrógeno a 100 bar y 25°C es 2–3 veces inferior a la cantidad adsorbida a 1 bar a -196°C, hecho que confirma que la temperatura tiene una influencia mucho más significativa que la presión en la cantidad de hidrógeno adsorbida por los carbones activados.

7. Influencia del Ti, V, Fe, Co, Ni y Cu como dopantes de carbones activados en la capacidad de adsorción de H₂

En el Capítulo 5 mostró una correlación entre la microporosidad y la capacidad de adsorción de hidrógeno para los carbones activados que contenían B, Si, Ti y Fe. Una gráfica análoga es mostrada en la Figura 7.2, donde se presenta la relación entre la cantidad adsorbida de hidrógeno a -196°C, 1 bar y V_{Micro} y la cantidad adsorbida a 25°C, 100 bar y V_{CO_2} . La recta punteada negra representada en las gráficas corresponde a las correlaciones obtenidas para los carbones activados que contienen B, Si, Ti y Fe mostrados en los capítulos 5.

De la Figura 7.2-a, se deduce que la presencia de los dopantes apenas afecta a la capacidad de adsorción de hidrógeno a -196°C a 1bar. Sin embargo, de la Figura 7.2-b, se deduce que las muestras dopadas con estos metales presentan una cantidad adsorbida de hidrógeno a 25°C a 100bar más elevada en relación al volumen de microporos estrechos que poseen que aquella mostrada en el Capítulo 5 para los carbones activados dopados con B, Si, Ti y Fe.

En cualquier caso, los valores de cantidad adsorbida de hidrógeno presentados en este trabajo son superiores a la mayoría de los valores reportados en la literatura, y aunque se han publicado algunos carbones superactivados capaces de almacenar hasta ~5%*m/m* de hidrogeno a -196°C y 100 bar su capacidad de adsorción a 25°C y 200bar⁽³⁾ cae significativamente observándose valores típicos de ~0,5%*m/m*, inferiores a los incluidos en la Figura 7.2-b.

7.2 Influencia del metal y de la porosidad en la capacidad de adsorción de hidrógeno

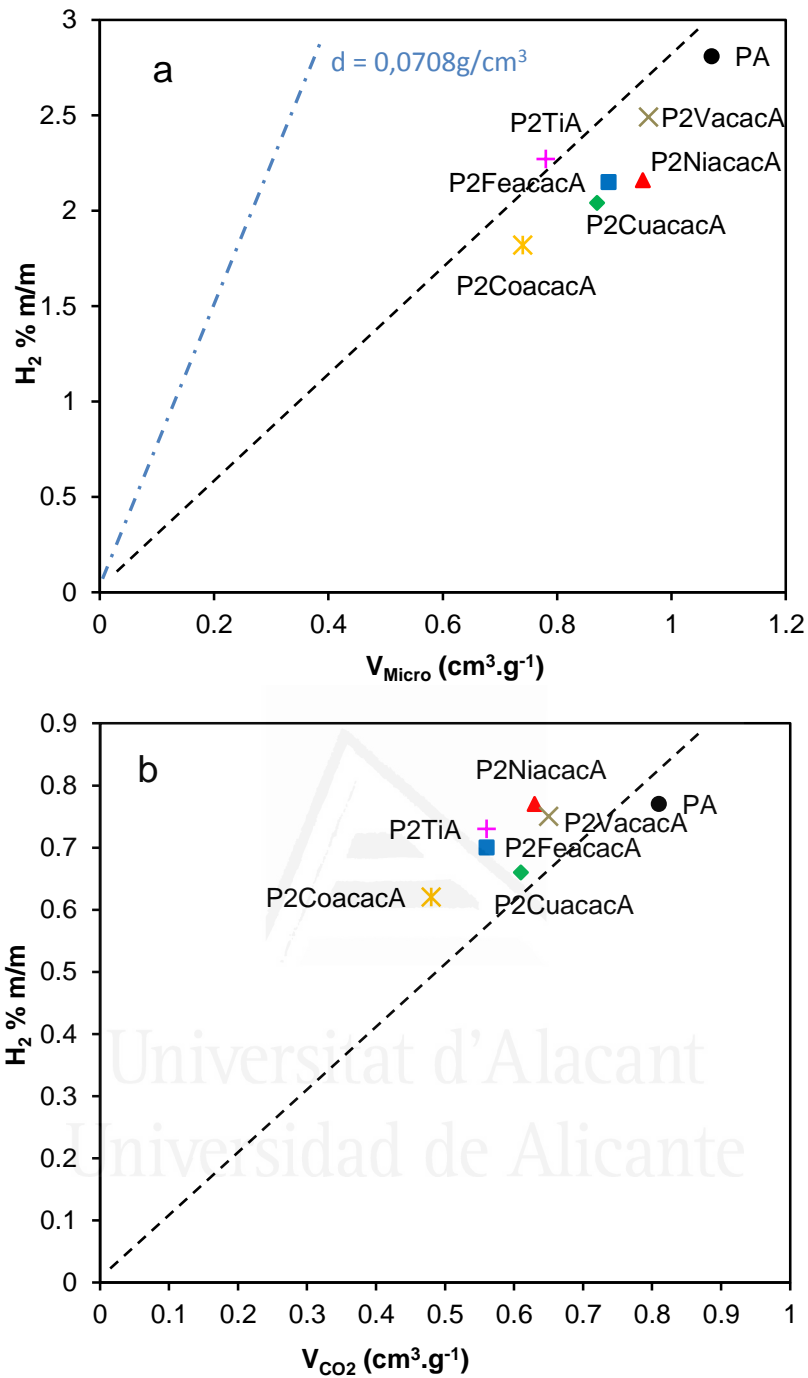


Figura 7.2. Relación entre la cantidad de H_2 adsorbida a -196°C , 1 bar y V_{Micro} (a), y la cantidad de H_2 adsorbido a 25°C , 100 bar y V_{CO_2} (b).

7. Influencia del Ti, V, Fe, Co, Ni y Cu como dopantes de carbones activados en la capacidad de adsorción de H₂

Es común asumir que la densidad del adsorbato en los microporos en condiciones subcríticas es similar a la densidad en fase líquida. El hidrógeno líquido a -223°C y 1 bar tiene una densidad de 0.0708 g/cm³. En la Figura 7.2-a se ha incluido una línea azul que representa la cantidad de hidrógeno que adsorbería un carbón activado si todos los microporos están completamente llenos de hidrógeno líquido ($d = 0,0708 \text{ g/cm}^3$). De la comparación de esta recta con los datos experimentales se puede estimar el grado de llenado de los microporos en las condiciones utilizadas⁽¹⁴⁾. Como promedio, las muestras tienen un grado de llenado de 35% a -196°C y 1 bar y de 17% a 25°C y 100 bar. Para conseguir porcentajes de llenado más elevados serían necesarias condiciones más extremas, de mayor presión y temperaturas más bajas. Desafortunadamente, estas condiciones más drásticas harían que la utilización del hidrógeno como vector energético no fuese viable por cuestiones económicas y de seguridad.

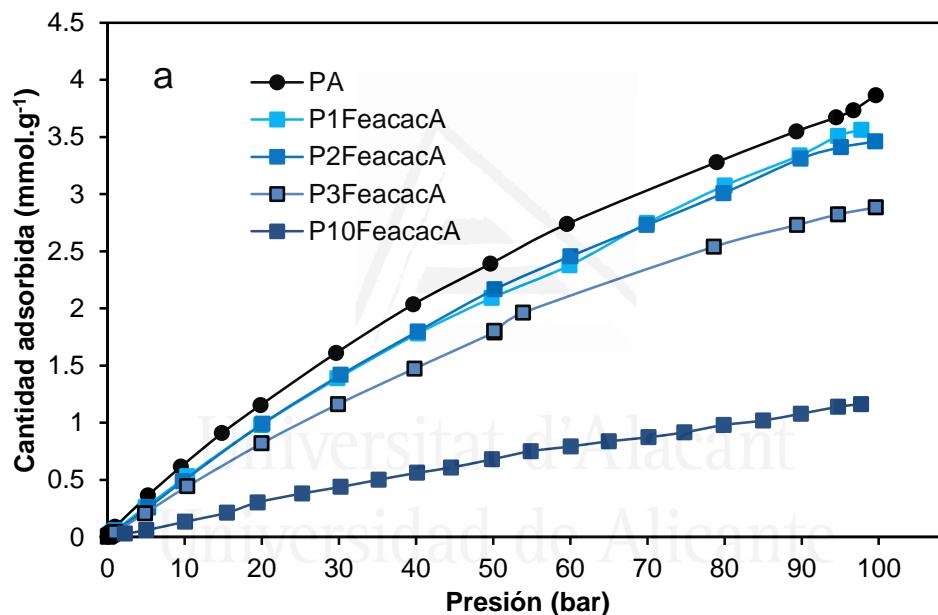
En la Figura 7.2 b destacan los carbones que contienen Fe, Ni y Co, ya que presentan una cantidad de hidrógeno adsorbida algo superior a la tendencia observada de acuerdo a su microporosidad. Es posible que la presencia de los metales aumente la interacción del hidrógeno con la superficie del carbón. Incluso si la temperatura es lo suficientemente elevada, la presencia del metal puede contribuir a la disociación del hidrógeno, difusión y recombinación de éste, dando fenómenos comúnmente denominados como "spillover". En la literatura se pueden encontrar algunos trabajos que presentan un aumento de la capacidad de adsorción de hidrógeno y los autores lo atribuyen a un efecto de "spillover", donde el hidrógeno se difunde por la superficie del soporte y la intensidad del efecto depende de la presión y de la temperatura⁽¹⁵⁻¹⁷⁾. Ello requiere que haya una buena interacción metal-soporte. El método de preparación de los carbones activados dopados en este trabajo favorece que haya una buena interacción entre el carbón y el metal dopante, ya que el metal es introducido en la matriz carbonosa en las primeras etapas de preparación

7.3 Influencia del porcentaje de metal en la capacidad de adsorción de hidrógeno

del carbón aunque no es esperable que haya efecto de “spillover” significativo a una temperatura tan baja como 25°C.

7.3 Influencia del porcentaje de metal en la capacidad de adsorción de hidrógeno

En la Figura 7.3 se muestran las isothermas de adsorción de hidrógeno hasta 100 bar a 25°C, de los carbones activados dopados con Fe, Cu y Ni a diferentes concentraciones. Se puede observar que la variación del porcentaje de metal no cambia la forma de la isoterma, pero sí la cantidad adsorbida, que disminuye con el aumento del contenido de metal.



7. Influencia del Ti, V, Fe, Co, Ni y Cu como dopantes de carbones activados en la capacidad de adsorción de H₂

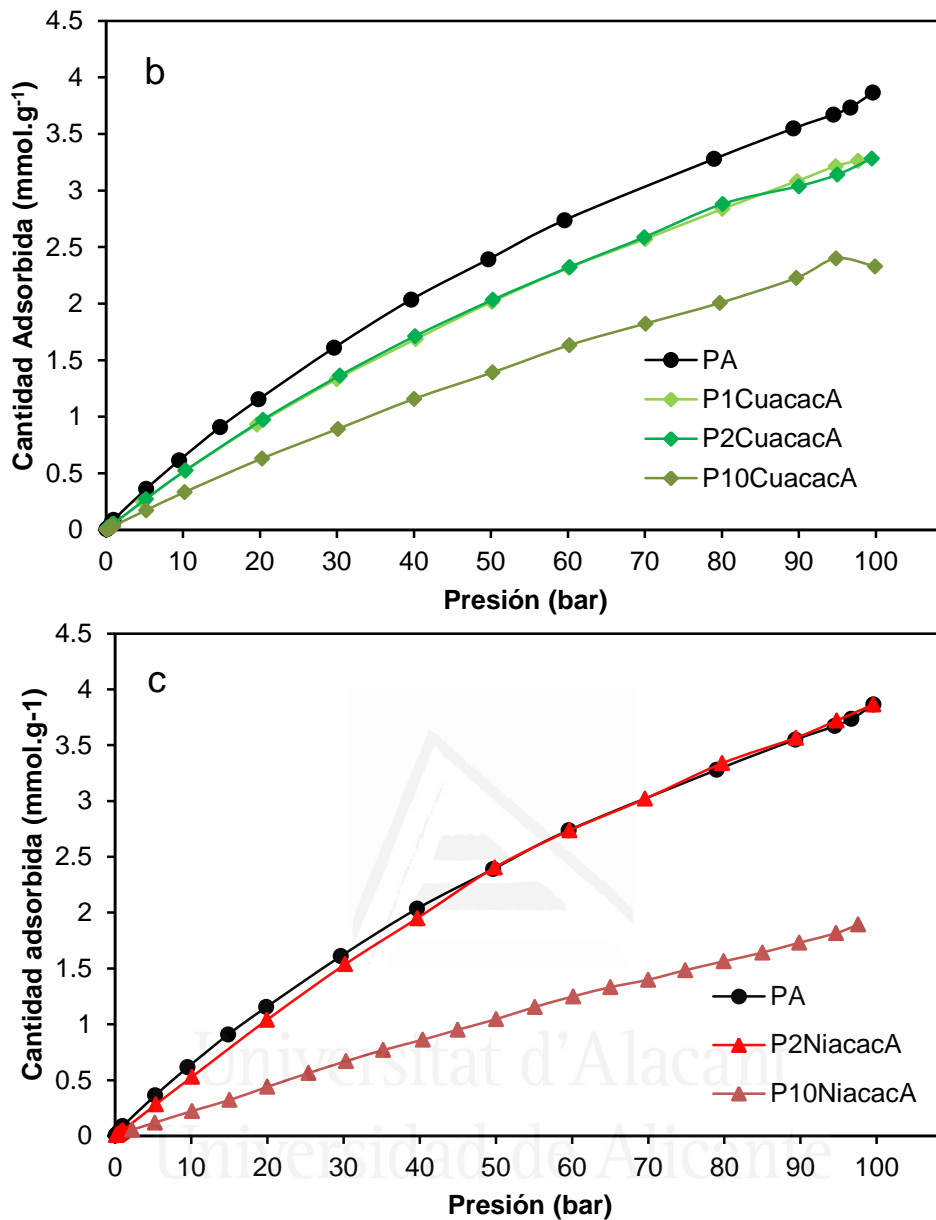


Figura 7.3. Isothermas de H₂ a 25°C hasta 100 bar de los carbones activados dopados con distintas concentraciones de Fe (a), Cu (b) y Ni (c).

En general, los carbones activados dopados presentan menos capacidad de adsorción de hidrógeno que el carbón sin metal, aunque en el caso de la muestra P2NiacacA con níquel la adsorción es casi idéntica a la muestra sin metal. Hay que tener en cuenta que los carbones activados dopados poseen un volumen de microporos inferior al del carbón activado,

7.3 Influencia del porcentaje de metal en la capacidad de adsorción de hidrógeno

PA, Tabla 7.1. Además, al aumentar la concentración de metal, la disminución de la superficie es más notable. También es destacable el hecho de que las muestras dopadas con 1% y 2% de Cu presentan la misma capacidad de adsorción de hidrógeno, pero diferente microporosidad debido al aumento del contenido en metal (Tabla 7.1), que podría estar indicando un aumento de la interacción hidrógeno-carbón.

Dado que no todo el metal introducido en el residuo de petróleo queda en el carbón activado, en la Tabla 7.2 se presentan los porcentajes de metal en los carbones activados obtenidos por análisis termogravimétrico (TG) que, como se comentó en el Capítulo 6, fueron obtenidos considerando que después de quemar la muestra se forma un único óxido.

Tabla 7.2 Análisis del contenido en metal de los carbones activados dopados por TG.

Carbón	Cenizas a 980°C (%)	Oxido Considerado	Metal (%)
PA	0,5	K ₂ O	0,4
P1FeacacA	6,3	Fe ₂ O ₃	4,4
P2FeacacA	8,5	Fe ₂ O ₃	5,9
P3FeacacA	18,6	Fe ₂ O ₃	13,0
P10FeacacA	80,7	Fe ₂ O ₃	56,2
P1CuacacA	5,8	CuO	4,6
P2CuacacA	11,6	CuO	9,2
P10CuacacA	47,2	CuO	37,7
P2NiAcacA	3,4	NiO	6,6
P10NiAcacA	54,4	NiO	42,7
P2TiA	14,7	TiO ₂	8,8
P2VacacA	1,4	VO ₂	0,9
P2CoacacA	13,0	CoO	10,2

La discusión de los resultados de la Tabla se llevó a cabo en el Capítulo 6. Aquí se recordará que resulta difícil precisar cuánto metal

7. Influencia del Ti, V, Fe, Co, Ni y Cu como dopantes de carbones activados en la capacidad de adsorción de H₂

queda expuesto al hidrógeno, ya que el tamaño de partícula del metal o del óxido depende mucho del metal.

La Figura 7.4 presenta la relación entre la cantidad adsorbida de hidrógeno a 25°C y 100 bar en porcentaje másico y el volumen de microporos estrechos (V_{CO_2}) de los carbones dopados con diferente porcentaje de metal. La línea dibujada en el gráfico representa la relación obtenida entre el porcentaje de hidrógeno adsorbido y el volumen de microporos estrechos para los carbones dopados con B, Si, Ti donde estos heteroátomos no influyen en la cantidad adsorbida de hidrógeno (Capítulo 6).

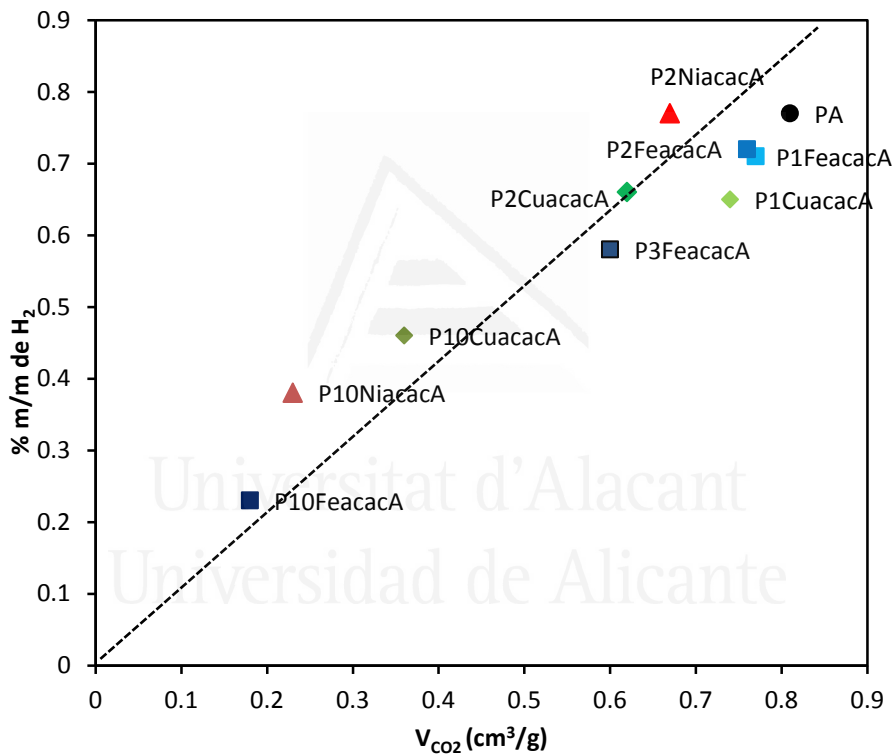


Figura 7.4. Relación entre la cantidad adsorbida de hidrógeno a 25°C y 100 bar y el V_{CO_2} .

Se observa en la Figura 7.4 que, en general, casi todos los carbones se ajustan a la recta. En algunos casos, como en 1-2% de hierro

7.4 Influencia de la temperatura en la adsorción de hidrógeno. Calor de adsorción

la capacidad de adsorción de hidrógeno y el volumen de microporos estrechos es similar, ya que el contenido real de Fe es también similar (Tabla 7.2). En cambio, en el 1-2% de cobre, hay un aumento real en el contenido en Cu y una disminución del volumen de microporos, pero se mantiene la capacidad de adsorción de hidrógeno. En carbones con 10% de metal se observa un ligero aumento de la capacidad de adsorción de hidrógeno respecto a lo previsto en la recta. En estos carbones, el porcentaje de metal que realmente tienen supera el 35% (Tabla 7.2). Sin embargo, su efecto en la adsorción de hidrógeno no es tan notable, posiblemente porque el tamaño de las partículas metálicas es tan grande que, a efectos prácticos, el número de átomos de metal expuesto al hidrógeno no es proporcionalmente grande.

En cualquier caso el aumento en la cantidad adsorbida de hidrógeno por los carbones dopados no es tan significativa como para asegurar un papel claro de los metales en el proceso de adsorción de hidrógeno. Por esta razón el estudio de las interacciones carbón-hidrógeno se ha ampliado determinando las isotermas de adsorción de hidrogeno a diferentes temperaturas.

7.4 Influencia de la temperatura en la adsorción de hidrógeno. Calor de adsorción

La temperatura es una variable que afecta fuertemente la capacidad de adsorción de hidrógeno de los carbones activados. Se ha visto anteriormente que el aumento de la temperatura de -196°C a 25°C reduce considerablemente su capacidad de adsorción. Sin embargo, cuando se trata de carbones activados dopados con metales, el aumento de la temperatura podría favorecer la interacción del hidrógeno con la superficie del metal, lo que aumentaría la capacidad de adsorción de hidrogeno^(18,19). Anteriormente se ha destacado que los mejores resultados se observaban en aquellas muestras que contenían Ni, Fe o Cu. Se han

seleccionado las muestras que contienen Fe y Cu para realizar el estudio del efecto de la temperatura en la adsorción de Hidrógeno.

La Figura 7.5 presenta las isotermas de adsorción de hidrógeno de los carbones activados a -78°C, 10°C, 25°C y 40°C hasta 100 bar.

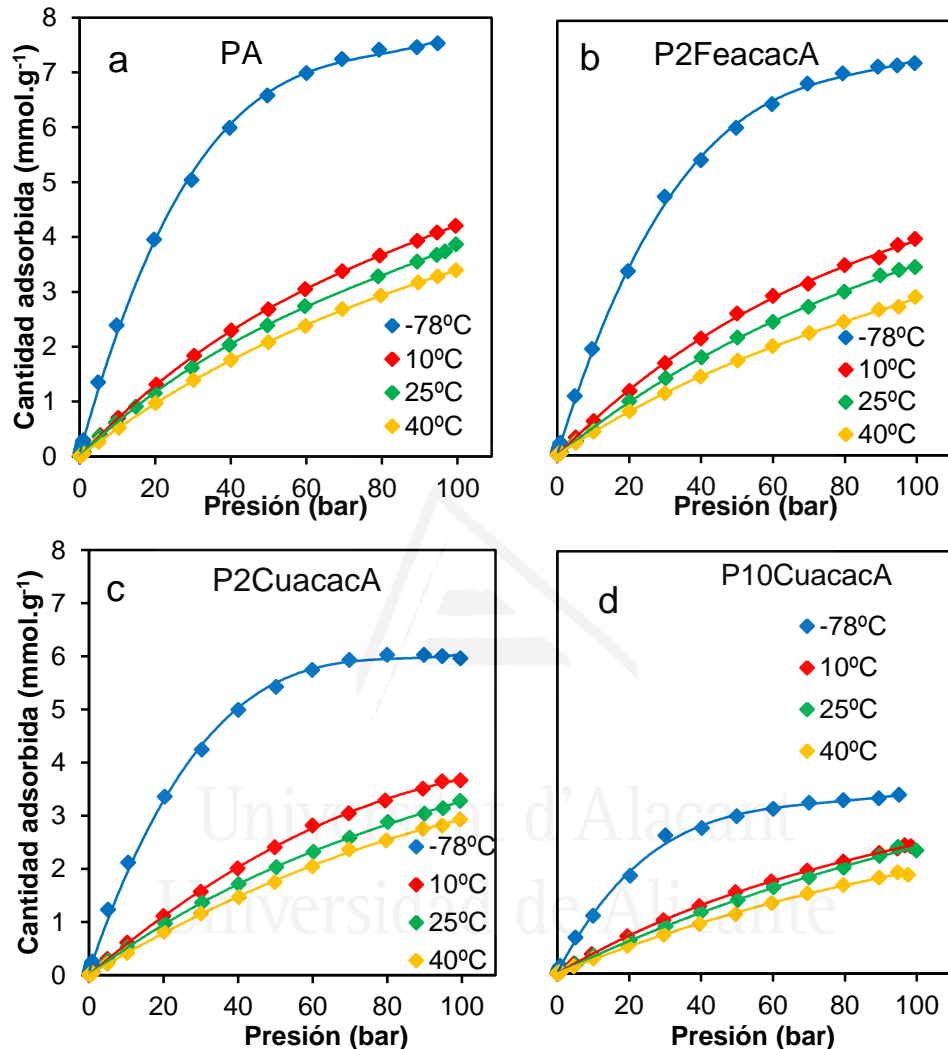


Figura 7.5. Isotermas de H₂ a distintas temperaturas -78°C, 10°C, 25°C y 30°C de las muestras (a) PA (b) P2FeacacA (c) P2CuacacA (d) P10CuacacA.

Se observa en la Figura 7.5 que al aumentar la temperatura de adsorción disminuye la capacidad de adsorción de hidrógeno de los

7.4 Influencia de la temperatura en la adsorción de hidrógeno. Calor de adsorción

carbones activados en todo el intervalo de presiones estudiado, estableciéndose, en general, diferencias más acusadas cuando la presión es alta, por ejemplo a 60 bar, que cuando son bajas, por ejemplo a 20 bar. A una presión dada, por ejemplo a 60 bar, hay unas diferencias notables entre la cantidad adsorbida de hidrógeno a -78°C y 40°C en los carbones PA y P2FeacacA, diferencias que no son tan acusadas en P2CuacacA y P10CuacacA. Incluso cuando el porcentaje de cobre es muy grande, Figura 7.5-d, la capacidad de adsorción de hidrógeno a 10°C y a 25°C es prácticamente la misma. Para observar este efecto con más claridad se ha representado la cantidad adsorbida de hidrógeno a 100 bar por estos carbones activados dopados con los metales Fe y Cu frente a la temperatura de adsorción en la Figura 7.6.

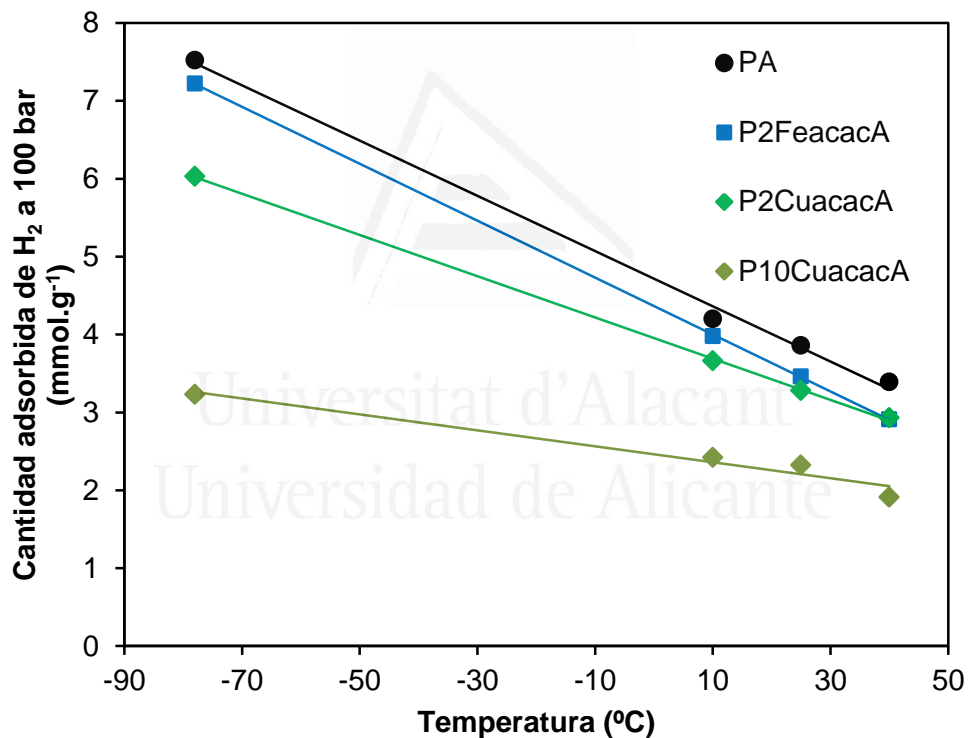


Figura 7.6. Capacidad de adsorción de hidrógeno a 100bar en función de la temperatura.

7. Influencia del Ti, V, Fe, Co, Ni y Cu como dopantes de carbones activados en la capacidad de adsorción de H₂

En ella se observa una relación lineal para cada carbón. Una menor pendiente en la recta ajustada significa que el carbón presenta una menor pérdida de la capacidad de adsorción con el aumento de la temperatura. Los carbones dopados con cobre presentan la menor pendiente especialmente cuando la concentración del metal es alta. El carbón dopado con hierro presenta una pérdida de capacidad de adsorción similar a la del carbón de referencia PA.

A partir de las isothermas de adsorción de hidrógeno a -196°C, -78°C, 10°C, 25°C y 40°C se ha calculado el calor isostérico de adsorción, aplicando la ecuación de Clausius-Clapeyron a los datos experimentales. Dicha ecuación establece que para un cubrimiento constante θ :

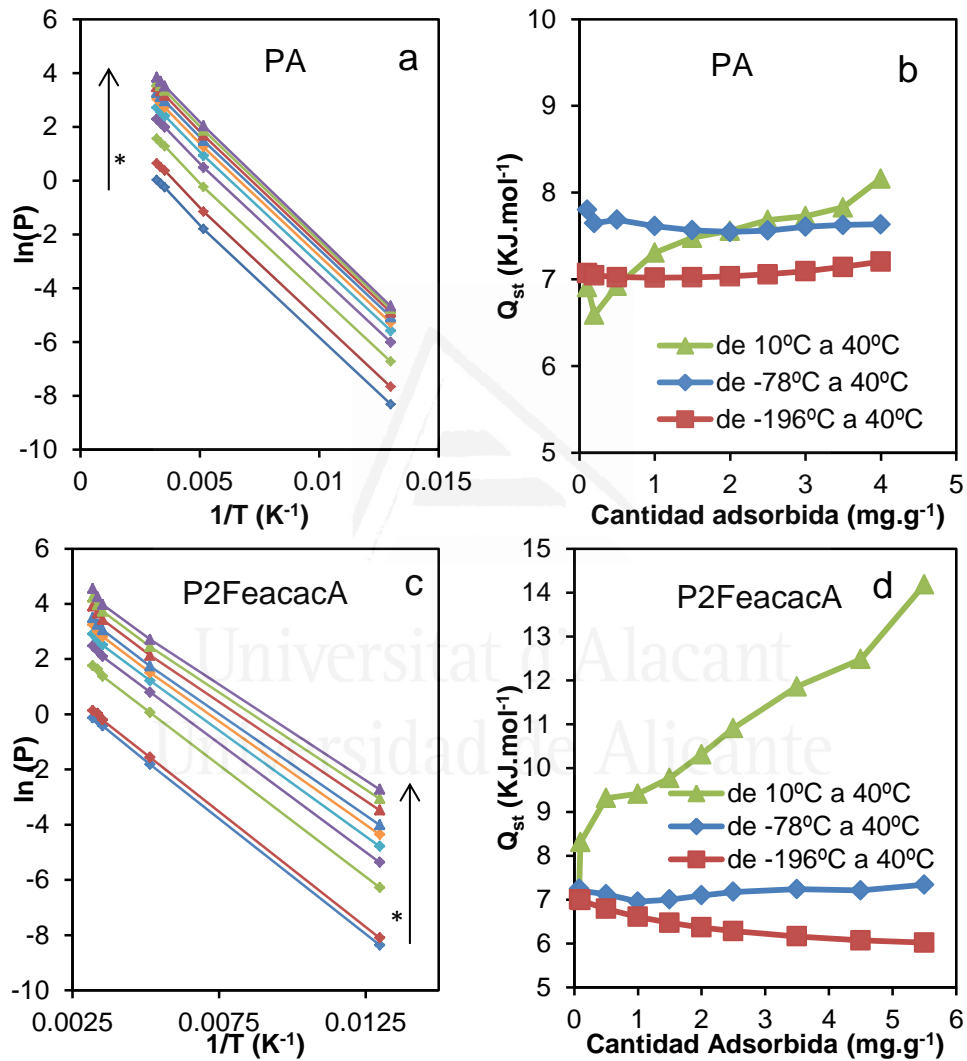
$$-\frac{Q_{st}}{R} = \frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}}_{\theta}$$

dónde Q_{st} es el calor isostérico de adsorción, R la constante universal de los gases, P la presión y T la temperatura. Si se considera que Q_{st} es independiente de la temperatura y de la presión y que está relacionado con la naturaleza de la superficie de la muestra, un incremento de la temperatura supone un aumento en la presión para que la relación se mantenga constante.

En la Figura 7.7 se muestra para los cuatro carbones de la Figura 7.6, la representación de Van't Hoff para valores de cubrimientos comprendidos entre 0 y 4 mg.g⁻¹ de hidrógeno adsorbido y la distribución del calor isostérico de adsorción en función de la cantidad adsorbida. La flecha incluida en la representación de Van't Hoff indica el aumento en la cantidad adsorbida. La no linealidad de los datos en las representaciones de Van't Hoff a menores valores de 1/T, observada por ejemplo en la Figura 7.7-c, indica que el calor isostérico de adsorción no es constante en el rango de temperatura. Al depender Q_{st} del intervalo de temperatura considerado, se ha optado por calcular el calor isostérico de adsorción

7.4 Influencia de la temperatura en la adsorción de hidrógeno. Calor de adsorción

utilizando tres intervalos de temperatura diferentes: i) de -196°C a 40°C (en rojo); ii) de -78°C a 40°C (en azul) y de 10°C a 40°C (en verde). Por otra parte, el hecho de no ser constante el Q_{st} con la temperatura en estos carbones limita el uso de la ecuación de Clausius-Clapeyron, pero aun así nos da una idea de la heterogeneidad de la superficie del carbón y, al menos se tiene una estimación del calor isostérico de adsorción en función del cubrimiento⁽²⁰⁾.



7. Influencia del Ti, V, Fe, Co, Ni y Cu como dopantes de carbones activados en la capacidad de adsorción de H₂

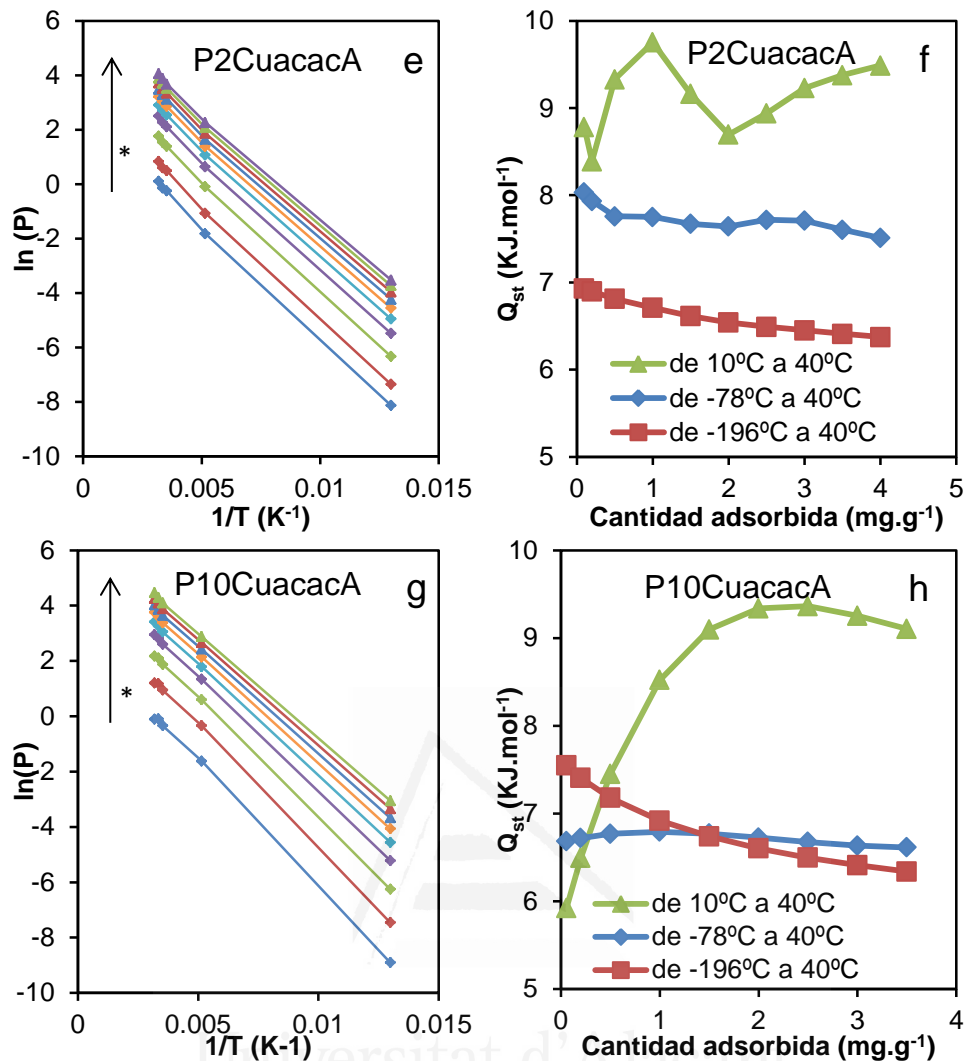


Figura 7.7. Representación de Van't Hoff y la distribución del calor de adsorción en función de la cantidad adsorbida para los carbones (a-b) PA, (c-d) P2FeacacA, (e-f) P2CuacacA y (g-h) P10CuacacA.

* La dirección de la flecha indica aumento de cubrimiento.

Las representaciones de Van't Hoff para el carbón PA presentan una buena linealidad para cualquier cubrimiento considerado. Esto indica que el calor isostérico de adsorción es constante en el rango de temperaturas considerado, y eso se ve reflejado en la Figura 7.7-b, donde se observan valores similares para el calor isostérico de adsorción independiente de usar un rango de temperaturas más amplio (de -196°C a

7.4 Influencia de la temperatura en la adsorción de hidrógeno. Calor de adsorción

40°C) o estrecho (de 10°C a 40°C). Esto indica que para PA la adsorción de hidrógeno ocurre principalmente en un mismo tipo de poro y que la interacción entre la superficie del carbón y la molécula de hidrógeno es la misma independiente de la temperatura. El valor de Q_{st} del carbón PA utilizando el intervalo de temperatura de 10°C a 40°C, fue de 7,1 KJ.mol⁻¹, en concordancia con los valores encontrados en la literatura para la adsorción física de hidrógeno sobre carbones activados⁽²⁾.

Los trazados de Van't Hoff para el carbón P2FeacacA, Figura 7.7-c, no son tan lineales como en PA. A valores más pequeños de 1/T se observan desviaciones que indican una variación del calor isostérico en función de la temperatura. Cuando se utilizan los datos obtenidos utilizando el intervalo de temperaturas más amplio (de -196°C a 40°C) para el cálculo del calor isostérico de adsorción, Figura 7.7-d, se observa un comportamiento similar al carbón PA. Sin embargo, cuando se utilizan sólo las temperaturas más elevadas (de 10°C a 40°C) se obtiene valores más altos para el calor isostérico de adsorción y que además, aumenta con el cubrimiento (de 8 a 14 KJ.mol⁻¹). Este hecho parece indicar que el Fe a temperaturas más elevadas tiene la capacidad de aumentar la interacción del hidrógeno con la superficie del material y explica porque el carbón P2FeacacA, con una porosidad más ancha, adsorbe cantidades similares al carbón de referencia PA.

Los carbones activados dopados con cobre presentan un comportamiento similar al carbón dopado con hierro, Figura 7.7-e a h. En las curvas de Van't Hoff, a valores más pequeños de 1/T se observan un cambio de pendiente en los trazados, indicando una variación del calor isostérico en función de la temperatura. Al utilizar el intervalo de temperaturas de -196°C a 40°C, el calor isostérico de adsorción presenta valores similares encontrados para PA, Figura 7.7-f y h. Pero cuando se utiliza las temperaturas más altas (de 10°C a 40°C) se obtiene valores para calor isostérico de adsorción variando entre 8 y 9,5 KJ.mol⁻¹ para

7. Influencia del Ti, V, Fe, Co, Ni y Cu como dopantes de carbones activados en la capacidad de adsorción de H₂

P2CuacacA y entre 6 y 9,5 KJ.mol⁻¹ para P10CuacacA, valores que son más altos que en PA y los valores descritos en la literatura^(13,20,21).

Dado que el calor isostérico deducido aumenta con el cubrimiento en el caso de los carbones dopados con metales, sería interesante conocer el comportamiento del calor isostérico a cubrimientos más altos, sin embargo, por limitaciones experimentales, no se puede. Una de las alternativas para solventar este problema es realizar una extrapolación ajustando los datos experimentales de adsorción de hidrógeno a un modelo teórico y hacer una estimación de la cantidad adsorbida. En este sentido se ha utilizado el modelo de Sips para estimar las cantidades adsorbidas a presiones más elevadas por los carbones activados PA y P10CuacacA. Luego, aplicando la ecuación de Clausius-Clapeyron a los datos obtenidos a partir del modelo de Sips se calculó el calor isostérico de adsorción⁽²⁰⁾.

La isoterma de Sips^(22,23) utilizada en este estudio fue originalmente propuesta para explicar la distribución de la energía de adsorción en la superficies de sólidos cuando la isoterma es conocida. La isoterma de Sips es similar a la isoterma de Freundlich para bajas presiones pero presenta presión de saturación en altas presiones. La ecuación sencilla presentada por Sips en el formato de la isoterma de Freundlich es:

$$n = \frac{n_{max} K_s P^{m_s}}{1 + K_s P^{m_s}}$$

donde n_{max} es la capacidad máxima de adsorción de hidrógeno del carbón activado, K_s es la constante de la isoterma de Sips y m_s es el exponente de la isoterma de Sips que puede variar entre -1 y 1.

La Figura 7.8 muestra la variación del calor isostérico de adsorción en función del cubrimiento obtenido aplicando el modelo de Sips a las isotermas experimentales realizadas a 10°C, 25°C y 40°C hasta 100 bar y a -196°C hasta 1 bar de los carbones PA y P10CuacacA. Se observa que

7.4 Influencia de la temperatura en la adsorción de hidrógeno. Calor de adsorción

el calor isostérico de adsorción para la muestra PA presenta una caída constante en función del cubrimiento, sin embargo para la muestra P10CuacacA el decaimiento del calor isostérico de adsorción es menos pronunciado. Según los datos obtenidos a partir del modelo de Sips, el aumento del calor isostérico de adsorción promovido por el cobre también se observa a altos cubrimientos, lo que sugiere una mayor interacción del hidrógeno con la superficie.

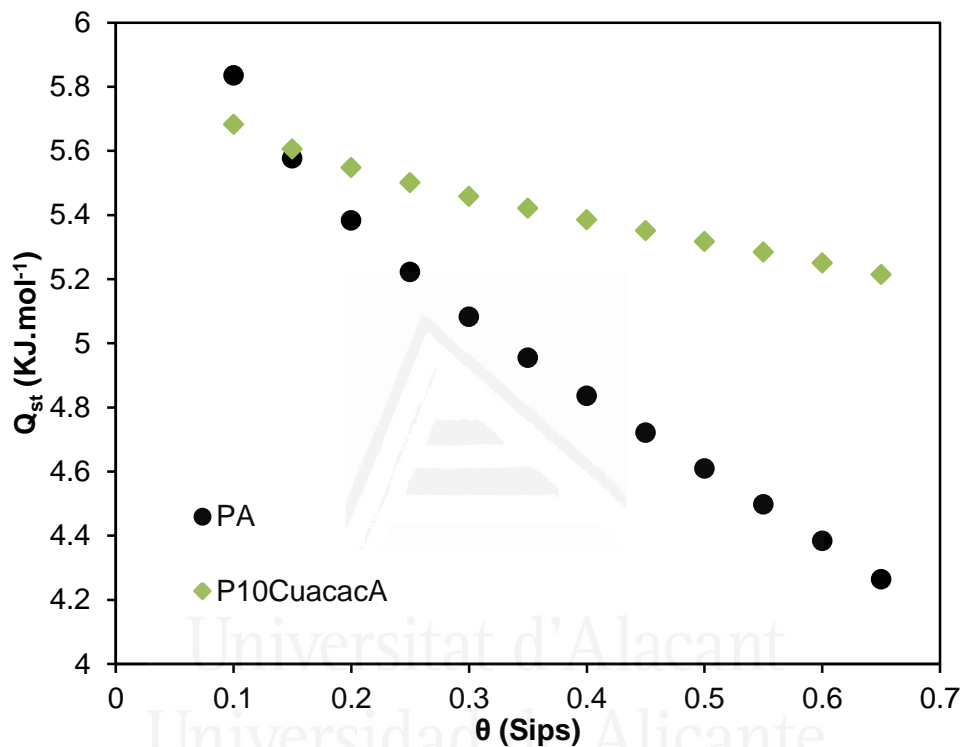


Figura 7.8. Calor isostérico de los carbones PA y P10CuacacA calculadas utilizando Clausius-Clapeyron a partir de las isothermas de Sips.

Algunos investigadores han intentado, aplicando modelos teóricos, determinar el valor del calor isostérico de adsorción de hidrógeno óptimo para el almacenamiento y la entrega de hidrógeno. Así, un reciente estudio de Bhatia y Myers⁽²⁴⁾ muestra que este valor debe ser cercano a 15 kJ/mol. En el presente trabajo, aunque el calor isostérico de adsorción de los carbones activados sugiere que estos son útiles para el almacenamiento

de hidrógeno, todavía se puede mejorar si hay mejor control del tamaño de partícula del metal, para evitar la formación de grandes aglomerados, y se optimizan las condiciones de activación para la obtención de un mayor volumen de microporos ^(24,25).

7.5 Conclusiones

Los metales Ti, V, Co, Fe, Ni y Cu afectan la capacidad de adsorción de hidrógeno a -196°C hasta 1 bar, en la medida que afecta la porosidad del carbón activado. Ya que se ha observado una buena correlación entre la textura porosa del carbón activado y la capacidad de adsorción de hidrógeno. Sin embargo, la capacidad de adsorción a 25°C y 100bar se ve afectada en algunos por la propia presencia del metal. El aumento de la concentración de metal en el carbón activado reduce la capacidad de adsorción de hidrógeno, en la mayoría de los casos porque los carbones desarrollan menos su porosidad y, además, la porosidad desarrollada es más ancha. Sin embargo, se ha observado que el carbón que se obtuvo a partir de un 2% de Ni presenta una adsorción de hidrógeno similar a la muestra PA y que los carbones activados con 1% y 2% de cobre o de hierro presentan capacidades similares de adsorción de hidrógeno al aumentar la concentración del metal, a pesar de tener un volumen de microporos diferente indicando la influencia de estos metales en la adsorción de hidrógeno, además de la porosidad.

La capacidad de adsorción se ve muy afectada por la temperatura. El aumento de la temperatura lleva a una reducción importante en la capacidad de adsorción de hidrógeno, especialmente en el carbón PA y el que contiene 2% de Fe. En el carbón P10CuacacA el descenso es poco importante, posiblemente porque se ve compensado por el aumento de las interacciones del hidrógeno con el carbón dopado. Esto también se reflejó en un aumento de los calores isostéricos de adsorción calculados de las isothermas de adsorción a temperaturas más elevadas de 10°C a 40°C, especialmente a cubrimientos mayores. La isoterma de Sips fue

utilizada para hacer una estimación del calor isostérico de adsorción a cubrimientos todavía mayores y se ha observado que la muestra dopada con 10% de cobre presenta también mayor calor isostérico de adsorción que PA. Esto indica que el metal sigue influyendo en la interacción del hidrógeno con la superficie incluso a cantidades adsorbidas mayores.

7.6 Referencias Bibliográficas

1. Ahn, C.C., Ye, Y., Ratnakumar, B.V., Witham, C., Bowman, R.C., and Fultz, B.. Hydrogen desorption and adsorption measurements on graphite nanofibers. *Applied Physics Letters*. 1998. 23(73) 3378-3380.
2. Strobel, R., Garche, J., Moseley, P. T., Jorissen, L., and Wolf, G. Hydrogen storage by carbon materials. *Journal of Power Sources*. 2006. 2(159) 781-801.
3. Thomas, K. M. Hydrogen adsorption and storage on porous materials. *Catalysis Today*. 2007. 3-4(120) 389-398.
4. Castro, M. M. d., Martínez-Escandell, M., Molina-Sabio, M., and Rodríguez-Reinoso, F. Hydrogen adsorption on KOH activated carbons from mesophase pitch containing Si, B, Ti or Fe. *Carbon*. 2010. 3(48) 636-644.
5. Martínez-Escandell, M., de Castro, M. M., Molina-Sabio, M., and Rodríguez-Reinoso, F. KOH activation of carbon materials obtained from the pyrolysis of ethylene tar at different temperatures. *Fuel Processing Technology* 2013. (106) 402-407.
6. Campesi, R., Cuevas, F., Gadiou, R., Leroy, E., Hirscher, M., Vix-Guterl, C., and Latroche, M. Hydrogen storage properties of Pd nanoparticle/carbon template composites. *Carbon*. 2008. 2(46) 206-214.

7. Yang, Y. X., Singh, R. K., and Webley, P. A. Hydrogen adsorption in transition metal carbon nano-structures. *Adsorption*. 2008. (14) 265-274.
8. Zhao, W., Fierro, V., Zlotea, C., Izquierdo, M. T., Chevalier-César, C., Latroche, M., and Celzard, A. Activated carbons doped with Pd nanoparticles for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012. 6(37) 5072-5080.
9. Zielinski, M., Wojcieszak, R., Monteverdi, S., Mercy, M., and Bettahar, M. M. Hydrogen storage on nickel catalysts supported on amorphous activated carbon. *Catalysis Communications*. 2005. 12(6) 777-783.
10. Frost, H. and Snurr, R. Q. Design Requirements for Metal-Organic Frameworks as Hydrogen Storage Materials. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007. 50(111) 18794-18803.
11. Furukawa, H., Miller, M. A., and Yaghi, O. M. Independent verification of the saturation hydrogen uptake in MOF-177 and establishment of a benchmark for hydrogen adsorption in metal-organic frameworks. *Journal of Materials Chemistry*. 2007. 30(17) 3197-3204.
12. Zhou, L., Zhou, Y., and Sun, Y. A comparative study of hydrogen adsorption on superactivated carbon versus carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2004. 5(29) 475-479.
13. Schmitz, B., Muller, U., Trukhan, N., Schubert, M., Ferey, G., and Hirscher, M. Heat of Adsorption for Hydrogen in Microporous High-Surface-Area Materials. *ChemPhysChem*. 2008. 15(9) 2181-2184.
14. Jin, H., Lee, Y. S., and Hong, I. Hydrogen adsorption characteristics of activated carbon. *Catalysis Today*. 2007. 3-4(120) 399-406.
15. Li, Y. and Yang, R. T. Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks by Bridged Hydrogen Spillover. *Journal of the American Chemical Society*. 2006. 25(128) 8136-8137.

16. Jiménez, V., Ramírez-Lucas, A., Sánchez, P., Valverde, J. L., and Romero, A. Improving hydrogen storage in modified carbon materials. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012. 5(37) 4144-4160.
17. Li, B., Huang, X., Gong, R., Ma, M., Yang, X., Liang, L., and Tan, B. Catalyzed hydrogen spillover for hydrogen storage on microporous organic polymers. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012. 17(37) 12813-12820.
18. Wang, L. and Yang, R. T. Molecular hydrogen and spillover hydrogen storage on high surface area carbon sorbents. *Carbon*. 2012. 9(50) 3134-3140.
19. Lueking, A. D. and Yang, R. T. Hydrogen spillover to enhance hydrogen storage - study of the effect of carbon physicochemical properties. *Applied Catalysis A: General*. 2004. 2(265) 259-268.
20. Kumar, K. V., Castro, M. C. M., Martinez-Escandell, M., Molina-Sabio, M., and Rodriguez-Reinoso, F. Heat of adsorption and binding affinity for hydrogen on pitch-based activated carbons. *Chemical Engineering Journal*. 2011. 2(168) 972-978.
21. Tian, H. Y., Buckley, C. E., Paskevicius, M., Sheppard, D. A., Wang, S. B., Webb, C. J., and Gray, E. M. Nanoscale cobalt doped carbon aerogel: microstructure and isosteric heat of hydrogen adsorption. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. 17(36) 10855-10860.
22. Sips, R. On the Structure of a Catalyst Surface. *The Journal of Chemical Physics*. 1948. 5(16) 490-495.
23. Sips, R. On the Structure of a Catalyst Surface. II. *The Journal of Chemical Physics*. 1950. 8(18) 1024-1026.
24. Bhatia, S. K. and Myers, A. L. Optimum Conditions for Adsorptive Storage. *Langmuir*. 2006. 4(22) 1688-1700.

7. Influencia del Ti, V, Fe, Co, Ni y Cu como dopantes de carbones
activados en la capacidad de adsorción de H₂

25. Bae, Y. S. and Snurr, R. Q. Optimal isosteric heat of adsorption for hydrogen storage and delivery using metal-organic frameworks. *Microporous And Mesoporous Materials*. 2010. 2(132) 300-303.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

General Conclusions



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

8. General Conclusions

Hydrogen adsorption on activated carbons with high surface area and doped with heteroatoms (B, Si, Ti, V, Fe, Co, Ni and Cu) is reported in this work. Activated carbons were obtained by chemical activation with KOH of mesophase pitches containing the heteroatoms, which were obtained by co-pyrolysis of a petroleum residue and the corresponding organometallic compound.

The effect of pyrolysis conditions and heat treatment along the production of pitches and cokes on the textural characteristics of the activated carbons was studied. The different pyrolysis conditions of petroleum residue led to three different pitches, L, P and H, with mesophase content of 5%, 56% and 89%, respectively. Activated carbons obtained from these pitches exhibit high micropore volume up to $0.99\text{cm}^3/\text{g}$, pitch H (with higher mesophase content) exhibiting the highest porosity development, with total pore volume to $1.39\text{cm}^3/\text{g}$. Heat treatment of pitch P between 500°C and 1500°C produces cokes with more orderly structure and lower hydrogen content. Such cokes develop less porosity during the activation with KOH and the microporosity is narrower than for the original pitch. The reduction in porosity of the activated carbon increases with the degree of carbonization of the coke. Thus, for temperatures higher than 800°C cokes cannot be activated and there is no pore development.

Temperature programmed reaction indicated that the reaction of KOH with the pitch during activation begins at 300°C , with the evolution of H_2 . The amount of H_2 evolved is proportional to the pore development, indicating the importance of these reactions during the activation of carbon materials with KOH. It was also observed that the carbons with higher porous development evolved a larger amount of CO during activation, which may come from the decomposition of carbonates formed. The

thermal treatments of the pitches reduce its reactivity with KOH and, thus, the amount of H₂ and CO evolved during the activation is lower, as it occurs with porosity development.

The hydrogen adsorption capacity of the activated carbons at 25°C and 100bar was correlated with the micropore volume, there is no correlation between hydrogen adsorption capacity and total micropore volume (V_{Micro}) for undoped activated carbons LA, PA and HA. However, a good correlation with the volume of narrow micropores (V_{CO_2}) was found, indicating that hydrogen preferentially adsorbs specially in the small pores. In fact, there is a better correlation of the hydrogen adsorption capacity with the volume of narrow micropores (V_{CO_2}) than with total micropore volume (V_{Micro}).

The effect of the addition of heteroatoms to the carbon in the capacity to adsorb hydrogen of the activated carbons was also studied. The compounds added to the petroleum residue, triphenylsilane, pyridine-borane, tetrabutyl-ortotitanate and ferrocene, modified the reactions that take place during the pyrolysis of the petroleum residue, PY, leading to formation of mesophase pitches with high Si, B, Ti or Fe content and different microstructures. When these pitches were activated with KOH, activated carbons with high micropore volume and different pore size distribution were obtained. In general terms the activation of pitches with optical texture in form of spheres and domains, with high values of L_c , leads to activated carbons with higher V_{CO_2} than pitches with mesophase exhibiting mosaic structure and lower L_c values. Activated carbons obtained from the latter pitches have wider microporosity and higher mesopore volume.

The hydrogen adsorption capacity of these activated carbons is not only influenced by the micropore volume but also by the size of the micropores. A correlation between hydrogen adsorption capacity at -196°C and 1bar and total micropore volume was observed. Besides, a good correlation between the hydrogen adsorption capacity at 25°C and 100bar

and the volume of narrow micropores was also appreciated. This indicates the importance of microporosity in the hydrogen adsorption ability of carbons and the weak influence of the heteroatoms present in the carbon. Only the activated carbon doped with iron adsorbs a higher amount of hydrogen than the expected from its porosity, due the higher interaction of hydrogen with carbon surface.

In view of the results obtained with iron (from ferrocene), the study was extended to the introduction of iron and other metals (from organometallic compounds) in order to improve hydrogen interaction of the carbon with hydrogen. The metals V, Co, Fe, Ni or Cu, were introduced in the petroleum residue as acetylacetonates, as this kind of compound is easy available and can be dissolved/dispersed in the petroleum residue. The presence of the metals changes the reactions taking place within the pyrolysis, leading to pitches for which the porosity developed in a different way. The decomposition of the acetylacetonates during the pyrolysis leads to formation of metal and/or metal oxide particles dispersed homogeneously in the pitch, which remain and concentrate in the activated carbon. The concentration of the metal in the activated carbon is, in most cases, 4-5 times higher than that of the initial mixture, petroleum residue/acetylacetonate.

The doped activated carbons prepared combine a high porous development with high metal content. In most of the metals studied the micropore volume of the doped activated carbon is lower than that for the reference carbon, PA without metal, exhibiting the same mesopore volume. However, the carbons containing metals, as P2FeacacA, show a higher porosity than PA. The presence of iron modifies the activation with KOH in the way that carbon P2FeacacA presents a higher mesopore volume and the same micropore volume than PA, using the same activation conditions. This additional development of mesoporosity occurs because iron modifies pyrolysis to give a pitch with higher mesophase content. Iron also locally

catalyzes the gasification of the carbon with CO₂, causing the formation of mesopores.

The hydrogen adsorption capacity of the activated carbons doped with Ti, V, Co, Fe, Ni or Cu was evaluated using hydrogen adsorption isotherms at 25°C to 100bar and at -196°C to 1 bar. It was observed that the presence of the metals did not affect much the hydrogen adsorption capacity at -196°C, since there is a good correlation between the carbon porosity and hydrogen adsorption capacity. A similar behavior occurs for most carbons when increasing the temperature to 25°C and, as expected, an increase in metal concentration causes a reduction in hydrogen adsorption capacity, because of the lower porosity of the carbons. However, the carbon P2NiacacA exhibits the same adsorption capacity for hydrogen than the undoped carbon PA, even though the narrow micropore volume is lower in the former. The same behavior is found for the carbon containing 2% of Cu (or Fe) in respect the one with 1% of Cu (or Fe) (and both have lower hydrogen adsorption capacity than the undoped carbon).

In general, the hydrogen adsorption capacity decreases when the temperature increases. Nonetheless, the observed reduction in carbon P10CuacacA is less important than for the other carbons, probably because the presence of copper increases the interaction of hydrogen with the surface, compensating partially the loss of hydrogen adsorption capacity occurring with the enhancement of temperature. This fact is reflected in the isosteric heat of hydrogen adsorption when it is calculated using data obtained at high temperature, 10°C to 40°C. An increase in the Q_{st} from 7 KJ/mol to 9-14 KJ/mol is observed with the incorporation of copper or iron, the influence being more evident especially at high coverage.

Finally, the hydrogen adsorption capacities of the activated carbons at room temperature and 100 bar up to 1.1wt% of hydrogen, are far from the DOE objective (6.5wt%). The same applies to low temperature at -

196°C and 1 bar adsorption, with up to 2.8wt% of hydrogen. However, both values are within the highest reported in the literature.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Artículos Publicados



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

9. Artículos Publicados

Durante la elaboración de una tesis doctoral se generan muchos datos experimentales que ayudan al investigador a dar dirección a la investigación pero muchos de estos datos no se encajan en el contexto de la tesis por lo cual, en muchos casos, no figuran en el cuerpo de la memoria. A partir de los datos obtenidos durante la fase investigadora se han publicados los siguientes artículos:

1. Martínez-Escandell, M., **de Castro, M. M.**, Molina-Sabio, M., and Rodríguez-Reinoso, F. Preparation of high metal content naoporous carbon. Fuel Processing Technology. Submitted.
2. Martínez-Escandell, M., **de Castro, M. M.**, Molina-Sabio, M., and Rodríguez-Reinoso, F. KOH activation of carbon materials obtained from the pyrolysis of ethylene tar at different temperatures. Fuel Processing Technology. 2013. (106) 402-407.
3. Wang, S., Itoh, T., Fujimori, T., **de Castro, M. M.**, Silvestre-Albero, A., Rodríguez-Reinoso, F., Ohba, T., Kanoh, H., Endo, M., and Kaneko, K. Formation of CO_x-Free H₂ and Cup-Stacked Carbon Nanotubes over Nano-Ni Dispersed Single Wall Carbon Nanohorns. Langmuir. 2012. 19(28) 7564-7571.
4. Kumar, K. V., **Castro, M. C. M.**, Martínez-Escandell, M., Molina-Sabio, M., and Rodríguez-Reinoso, F. Heat of adsorption and binding affinity for hydrogen on pitch-based activated carbons. Chemical Engineering Journal. 2011. 2(168) 972-978.

5. Kumar, K. V., **Monteiro de Castro, M.**, Martínez-Escandell, M., Molina-Sabio, M., and Rodríguez-Reinoso, F. A site energy distribution function from Toth isotherm for adsorption of gases on heterogeneous surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011. 13(13) 5753-5759.
6. **Castro, M. M. d.**, Martínez-Escandell, M., Molina-Sabio, M., and Rodríguez-Reinoso, F. Hydrogen adsorption on KOH activated carbons from mesophase pitch containing Si, B, Ti or Fe. *Carbon*. 2010. 3(48) 636-644.
7. Kumar, K. V., **de Castro, M. M.**, Martínez-Escandell, M., Molina-Sabio, M., and Rodríguez-Reinoso, F. A Continuous Binding Site Affinity Distribution Function from the Freundlich Isotherm for the Supercritical Adsorption of Hydrogen on Activated Carbon. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010. 32(114) 13759-13765.
8. Kumar, K. V., **de Castro, M. M.**, Martínez-Escandell, M., Molina-Sabio, M., and Rodríguez-Reinoso, F. Neural network and principal component analysis for modeling of hydrogen adsorption isotherms on KOH activated pitch-based carbons containing different heteroatoms. *Chemical Engineering Journal*. 2010. 1-3(159) 272-279.
9. Kumar, K. V., **Monteiro de Castro, M. C.**, Martínez-Escandell, M., Molina-Sabio, M., and Rodríguez-Reinoso, F. Adsorption on Heterogeneous Surfaces: Site Energy Distribution Functions from FritzSchluender Isotherms. *ChemPhysChem*. 2010. 12(11) 2555-2560.

10. Vasanth Kumar, K., **de Castro, M. M.**, Martinez-Escandell, M., Molina-Sabio, M., Silvestre-Albero, J., and Rodriguez-Reinoso, F. A continuous site energy distribution function from Redlich-Peterson isotherm for adsorption on heterogeneous surfaces. *Chemical Physics Letters*. 2010. 1-3(492) 187-192.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante