

INDICE

Editorial 1

Ni-MoS₂ supported on carbon nanofibers as catalysts for the hydroprocessing of heavy oil fractions 3

Nanostructured carbon-TiO₂ photocatalysts for water purification: an overview 9

Process intensification by combination of activated carbon supported catalysts and alternative energy sources ... 15

Methane storage in porous solids: From Activated Carbons to Metal Organic Frameworks .. 19

RESEÑA. XII Reunión del Grupo Español del Carbón. Madrid, 20 a 23 de Octubre de 2013 26

Editorial

El pasado mes de Octubre de 2013 tuvo lugar en Madrid la XII Reunión del Grupo Español del Carbón, que, como es tradicional, culminó con la Asamblea General del Grupo. Entre otros aspectos, en ella se abordó la renovación del equipo editorial del Boletín del Grupo Español del Carbón a instancias de su Editor Jefe, Ángel Menéndez y la Editora Ana Arenillas, que dejan de ejercer dichas actividades. La asamblea tuvo a bien designar nuevos Editores a Olga Guerrero, Patricia Alvarez y Miguel Montes, así como, Editor Jefe, a un servidor, Francisco José Maldonado Hódar. Todos nosotros intentaremos, de la mano de la experiencia de los Editores que se mantienen, Manuel Sanchez, Isabel Suelves, M. Angeles Lillo y Jorge Bedia, responder adecuadamente al reto que se nos presenta. Este Boletín, el nº 32, es pues el primero que dirigimos conjuntamente.

No obstante, antes de presentar dicho número, quiero personalmente agradecer al GEC el honor que me brinda, al que espero corresponder con el máximo esfuerzo. Quiero agradecer también tanto a Ana como a Angel la labor que han desempeñado en el Boletín para convertirlo en la revista "Open Access" que es hoy. Llevo más de 20 años como miembro del GEC y he visto el empeño de Angel en crearlo junto a Nacho y hacerlo crecer. Posteriormente, como miembro de la Junta Directiva, les he visto también defender sus propuestas respecto al cómo y hacia dónde debía evolucionar el Boletín, y he sido consciente de sus vicisitudes. Cuestiones como la aceptación de artículos en inglés, la obtención del ISSN, o la inclusión en las distintas bases de datos donde se encuentra indexado actualmente, son el resultado de sus iniciativas.

Creo haber entendido algo, al menos medianamente, después de habérselo escuchado decir tantas veces y tan solo tras unos meses en el cargo: el GEC tendrá el tipo de Boletín que sus socios quieran, dicho de otro modo, el futuro del Boletín pasa por la iniciativa de cada uno de los miembros del GEC. Como equipo editorial, y con el apoyo la Junta Directiva, debemos marcarnos objetivos como la inclusión del Boletín en otras bases de datos, o podremos tomar algunas iniciativas, como difundir el Boletín a otros Grupos de Investigación, pero al final, será el empuje de todos los socios del GEC

el que nos lleve a alcanzar las metas fijadas.

Es evidente la calidad científica de los miembros del GEC y sus actividades, y por tanto, en nuestras manos está la capacidad de difundir con calidad, a través de nuestro Boletín, cualquiera de los aspectos relacionados con los materiales de carbón, divulgar las actividades del GEC, incrementar la interacción entre sus miembros y favorecer el acercamiento a otros sectores. Estos objetivos, que fueron ya los iniciales en la fundación del Boletín, solo los conseguiremos basándonos en la colaboración de todos y una apuesta por la calidad de nuestras aportaciones. No se trata de que el Boletín compita con las revistas científicas en las que publicamos, ni que publiquemos en él lo más puntero de nuestras investigaciones, sino que contribuyamos con artículos de difusión de alta calidad, donde se recojan los progresos más significativos y las perspectivas de los temas en los que estamos trabajando, de forma que podamos concentrar información de calidad sobre temas muy variados haciendo del Boletín un referente para que sus artículos sean buscados y citados por la comunidad científica.

Sobre esta idea quisimos cimentar el primer número que dirigimos juntos y buscamos para ello el apoyo de los que en teoría deben luchar por difundir sus líneas de investigación con mayor ímpetu: los jóvenes investigadores. Aun así no ha sido fácil. Sé de las dificultades actuales, de las penurias de todo tipo, y de la dificultad de apostar por gastar las pocas fuerzas que nos quedan en publicar en un medio como el Boletín del GEC. Quiero agradecer por ello la labor realizada por el Dr. Sergio Morales, postdoctoral en la Universidad de Oporto, como Editor Invitado y las aportaciones de los Drs. Calvino-Casilda, Ramos-Fernández, Pastrana-Martínez y Pinilla-Ibarz, que nos presentan de forma brillante las distintas aplicaciones de los materiales de carbón en las que están trabajando, desde almacenamiento de metano, pasando por los procesos catalíticos a la química fina. Espero que todos tengan mucha suerte en sus respectivas carreras, pues con su implicación y disponibilidad muestran el camino a seguir por otros investigadores.

F.J. Maldonado Hódar

Editor Jefe:

F. José Maldonado Hódar
Universidad de Granada

Editores:

Miguel Montes
INCAR. Oviedo

Patricia Álvarez
INCAR. Oviedo

Olga Guerrero
Universidad de Málaga

Jorge Bedia
Universidad Autónoma Madrid

M. Ángeles Lillo-Ródenas
Universidad de Alicante

Manuel Sánchez-Polo
Universidad de Granada

Isabel Suelves
ICB-CSIC, Zaragoza

Editorial (2)

Este número del Boletín del Grupo Español del Carbón engloba una serie de trabajos sobre las temáticas que están desarrollando Jóvenes Investigadores miembros del GEC durante su etapa postdoctoral o una vez reincorporados a sus Universidades o Centros de Investigación. Todas estas aportaciones presentan además, otro nexo en común: la preparación y aplicación de los materiales de carbón, mostrándose los aspectos fundamentales en el almacenamiento de metano, las aplicaciones catalíticas con implicaciones energéticas o medioambientales, y los métodos de síntesis alternativos en química fina.

Todos conocemos las virtudes de este tipo de materiales, como su alta superficie específica, estabilidad química a diferentes pHs, química superficial fácilmente modificable, posibilidad de ser fabricados en diferentes formatos, etc, lo que facilita sus diversas aplicaciones. El Profesor Rodríguez Reinoso ya nos ilustró en diversas publicaciones sobre el papel de los materiales de carbón en catálisis. En la actualidad, hay cada vez más un interés en hacer que procesos sean progresivamente más respetuosos con el medioambiente.

En esta línea, la combinación de materiales de carbón y la activación con microondas o ultrasonidos para producir productos de alto valor añadido ha ganado interés frente al proceso convencional desarrollado por vía térmica, obteniendo buenos resultados en términos de conversión y selectividad. Alternativamente, esto se puede alcanzar mediante el desarrollo de nuevos materiales nanoestructurados, como las nanofibras de carbono y el grafeno. Las nanofibras de carbono son excelentes soportes de catalizadores, ya que su estructura entramada permite que las partículas depositadas sean fácilmente accesibles a los reactivos y favorece la difusión de los productos. En este sentido, se presenta un estudio donde las nanofibras de carbono se han utilizado como soporte de láminas de MoS₂ para ser usadas en el hidropcesado de un residuo de vacío.

El grafeno y sus derivados, como el óxido de grafeno, presenta excelentes características estructurales y electrónicas, que lo hacen un serio candidato para la preparación de materiales compuestos con semiconductores, a fin de mejorar su desempeño fotocatalítico y buscando su aplicabilidad solar. Sin embargo, este material podría estar sobrevalorado, por lo que una comparación con nanotubos de carbono y fullerenos ayudaría a despejar ciertas dudas. Igualmente destacable, es la inmovilización del fotocatalizador en fibras y membranas porosas, que permitan trabajar en continuo con una doble función de filtración y fotocatalisis.

La expectación alcanzada en los últimos años de los MOFs (del inglés *Metal Organic Frameworks*), tanto en catálisis como en adsorción, hace interesante su estudio y comparación con carbones activados para el almacenamiento de metano. La extensa familia de MOFs se debe a la combinación de los diferentes iones metálicos con una gran cantidad de ligandos en diferente coordinación. Aquí indicamos las virtudes de ambos materiales y como la combinación de ambos daría lugar a su aplicación real en almacenamiento de gases.

Por último, quiero agradecer a los Jóvenes autores que han contribuido con su tiempo y esfuerzo en la elaboración de este número del Boletín.

Sergio Morales Torres
Editor invitado

Ni-MoS₂ supported on carbon nanofibers as catalysts for the hydroprocessing of heavy oil fractions

Catalizadores basados en Ni-MoS₂ soportados en nanofibras de carbono para el hidroprocesado de fracciones pesadas de petróleo

J.L. Pinilla^{a,b,*}, H. Purón^b, D. Torres^a, M. Millan^b, I. Suelves^a

^a Instituto de Carboquímica. CSIC. Miguel Luesma 4, Zaragoza 50018, Spain.

^b Department of Chemical Engineering, Imperial College London, London SW7 2AZ, UK.

*Corresponding author: jlpinilla@icb.csic.es

Abstract

In this work, fishbone carbon nanofibers (CNF) were functionalised in acidic media obtaining CNF with different surface chemistry, and subsequently used as support for NiMo catalysts. Resulting catalysts were composed by CNF coaxially coated by Ni-decorated MoS₂ slabs with different length and stacking degree as a function of the functionalisation treatment. Catalysts were evaluated in the hydroprocessing of a vacuum residue. Catalysts prepared with the support functionalised with the least severe treatment, showing short and less stacked MoS₂ slabs, yielded the best asphaltenes conversion. CNF supported catalysts presented low tendency to coke formation and relatively high heteroatoms (sulfur and metals) removal efficiency, comparable to a NiMo/Al₂O₃ catalyst used for benchmarking purposes. This was attributed to the low acidity and the higher hydrogenation activity of the CNF-supported catalysts.

Resumen

En este trabajo se funcionalizaron nanofibras de carbono (CNF) de tipo *fishbone* en medio ácido obteniendo materiales con distinta química superficial que posteriormente fueron utilizadas como soporte de catalizadores de NiMo. Los catalizadores resultantes estaban compuestos por CNF recubiertas coaxialmente por láminas de sulfuro de molibdeno decoradas con Ni. Los catalizadores fueron evaluados en el hidroprocesado de un residuo de vacío. El catalizador preparado con las CNF sometidas al tratamiento de funcionalización menos severo, formado por láminas de MoS₂ más cortas y con menor grado de apilamiento, presentó el mejor rendimiento en la conversión de asfaltenos. Los catalizadores preparados con CNF presentaron baja tendencia a la formación de coque y conversiones de heteroátomos (azufre y metales) comparables a un catalizador de referencia (NiMo/Al₂O₃). Esto fue atribuido a la baja acidez y a la mayor capacidad de hidrogenación de los catalizadores soportados en CNF.

1. Introducción

Los crudos pesados se caracterizan por una baja relación hidrogeno/carbono, alta viscosidad, alta concentración de heteroátomos, y por generar una gran cantidad de fracciones pesadas tales como residuos atmosféricos y de vacío [1]. Se estima que la producción de crudos pesados alcanzará un máximo de 12.3 millones de barriles por día en el año 2020 [2], motivado principalmente por el progresivo agotamiento de los crudos convencionales y por el avance en el desarrollo de tecnologías de extracción y procesado de crudos pesados. Por lo tanto,

existe un gran interés industrial en maximizar el rendimiento en las refinerías mediante la conversión de estos residuos pesados en hidrocarburos más ligeros y de mayor valor añadido, los cuales pueden ser usados como precursores de productos químicos y/o combustibles líquidos. El hidroprocesado se usa frecuentemente para mejorar las características físico-químicas de las fracciones pesadas de petróleo [3]. Sin embargo, este proceso conlleva numerosos desafíos relacionados principalmente con la actividad y resistencia a la desactivación de los catalizadores utilizados, debido a las peculiares características de la composición de estas fracciones pesadas [4].

Los agregados de nanofilamentos de carbono (NC), como por ejemplo nanofibras y nanotubos de carbono (CNF y CNT por sus siglas en inglés), se consideran soportes catalíticos muy prometedores para reacciones en fase líquida debido a sus excelentes propiedades texturales [5]. La morfología de los NC se corresponde con una réplica inversa de un soporte catalítico convencional, en el que los poros están constituidos por el espacio entre las fibras, y el área superficial específica corresponde con el área externa de los filamentos de carbono [6]. Otras características interesantes de los NC son la baja tendencia a la sinterización, su baja reactividad química y la posibilidad de recuperar la fase activa mediante combustión del soporte carbonoso [7].

Existen numerosos estudios que evidencian la mayor actividad en el hidroprocesado de fracciones pesadas de petróleo de los catalizadores soportados en materiales de carbono, en comparación con los catalizadores homólogos soportados en Al₂O₃ [8]. La fase activa de los catalizadores usados en el hidroprocesado se basa típicamente en sulfuros de Mo (o W) dopados con Ni (o Co). El disulfuro de molibdeno (MoS₂) está formado por estructuras laminares en la forma S-Mo-S con los átomos de S en dos planos hexagonales separados por un plano de átomos de Mo, unidos mediante fuerzas de Van der Waals [9].

En un trabajo anterior, se determinó la importancia de las condiciones de preparación para obtener CNF con un recubrimiento homogéneo de láminas de MoS₂ [10]. El objetivo de este trabajo consiste en profundizar en el efecto de la química superficial de las CNF en la morfología de los apilamientos de MoS₂, y estudiar su posterior comportamiento en el hidroprocesado de un residuo de vacío (RV) proveniente de un crudo mexicano tipo Maya. Este residuo tiene un punto de ebullición mayor de 450 °C (450+), y un alto contenido en asfaltenos (33.6 %), así como azufre (7.2 %), Ni (93 ppm) y V (270 ppm).

2. Resultados y discusión

2.1. Funcionalización de las CNF

Las CNF se sintetizaron mediante descomposición de una mezcla $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ (1:1) a 600 °C usando un catalizador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en un reactor de lecho rotatorio [11]. La modificación de la química superficial de las CNF se llevó a cabo mediante distintos tratamientos de oxidación en fase líquida con HNO_3 a temperatura de ebullición durante 30 min o 120 min (CNF_{N30} y CNF_{N120} , respectivamente) o con una mezcla $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:1, v/v) a temperatura de ebullición durante 30 min (CNF_{NS30}).

Las CNF aparecen como estructuras tubulares de unos 50 nm de diámetro y alta relación longitud/diámetro, tal y como revela las imágenes TEM mostradas en la Figura 1a. La forma de diamante de las partículas de Ni determina la formación de estructuras de tipo *fishbone*, que se caracterizan por la inclinación de los planos de grafeno con respecto al eje de la fibra. Las imágenes TEM muestran que se han eliminado con éxito las partículas metálicas usadas para crecer las fibras tras los tratamientos de funcionalización. También se observa que el

incremento en la severidad del tratamiento de funcionalización aumenta la rugosidad de la superficie externa de las fibras e induce un desenmarañamiento de los agregados (Figuras 1 b-d).

La distribución y la concentración relativa de grupos oxigenados superficiales (GOS) en las CNF funcionalizadas se determinó mediante Desorción a Temperatura Programada (DTP). Los GOS se desorben de la superficie en forma de CO o CO_2 cuando la muestra se calienta con una determinada rampa de temperatura bajo una corriente de gas inerte. Los experimentos DTP muestran una gran cantidad de GOS creados tras los tratamientos de funcionalización, tal y como se muestra en la Figura 2. De acuerdo con la cantidad de GOS creados, la severidad del tratamiento de funcionalización sigue este orden: $\text{NS30} > \text{N120} > \text{N30}$. Teniendo en cuenta que 1 mol de un grupo anhídrido se desorbe dando lugar a 1 mol de CO y 1 mol de CO_2 , la naturaleza de los GOS se puede determinar en función de la temperatura de desorción. Por orden ascendente de temperatura, los ácidos carboxílicos, anhídridos

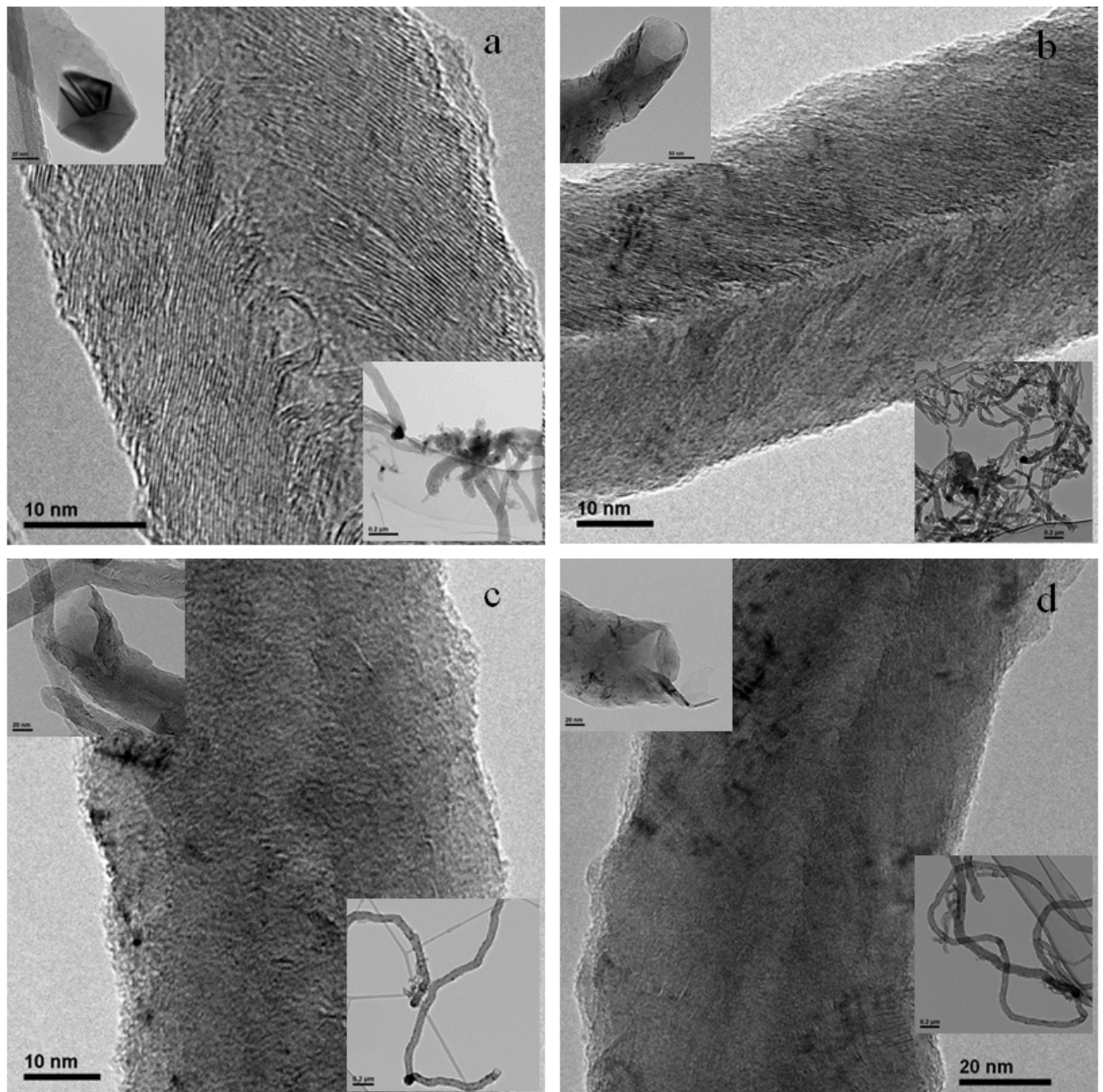


Figura 1. Imágenes TEM de las CNF sin tratar (a) y funcionalizadas: CNF_{N30} (b); CNF_{N120} (c); CNF_{NS30} (d).

Figure 1. TEM micrographs of as-prepared CNF (a) and functionalized CNF: CNF_{N30} (b); CNF_{N120} (c); CNF_{NS30} (d).

y lactonas se descomponen en forma de CO_2 . Los grupos anhídridos, fenoles y carbonilos/quinonas lo hacen en forma de CO [12]. En el detalle de la Figura 2 se muestra un ejemplo de la deconvolución de los perfiles de CO y CO_2 , donde se identifica la naturaleza de los GOS.

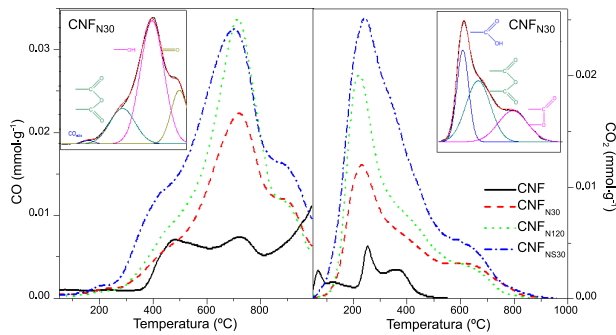


Figura 2. Perfiles de CO y CO_2 de las CNF sin tratar y funcionalizadas obtenidos mediante DTP. El detalle muestra un ejemplo de la deconvolución de dichos perfiles.

Figure 2. CO and CO_2 DTP profiles of as prepared and functionalized CNF. Insets show an example of the deconvolution of CO and CO_2 profiles.

La comparación entre los resultados de la deconvolución de los perfiles de CO/CO_2 (Tabla 1) muestra que las CNF sin tratar presentan contribuciones de GOS estables desorbidos como CO a alta temperatura, principalmente fenoles y quinonas/carbonilos. También se detectó la presencia de grupos carboxílicos y anhídridos, aunque en menor cantidad. Los tratamientos de funcionalización modificaron la distribución y la cantidad relativa de GOS. Así, el tratamiento N30 reduce de forma considerable la proporción de quinonas/carbonilos a expensas del incremento en la formación de ácidos carboxílicos, anhídridos, fenoles, y la formación de grupos lactonas no detectados en la muestra sin tratar. El incremento del tiempo de tratamiento con HNO_3 (N120) aumenta la cantidad de ácidos carboxílicos, anhídridos y fenoles mientras que se observa la reducción en el contenido en lactonas y quinonas/carbonilos. Esto indica que estos grupos son menos estables cuando son sometidos a mayores tiempos de tratamiento. La comparación entre las muestras CNF_{N30} y CNF_{NS30} muestra que el tratamiento con mezclas nítrico/sulfúrico genera mucha más cantidad de ácidos carboxílicos y anhídridos, mientras que se observa una reducción en el contenido en lactonas, fenoles y quinonas/carbonilos.

2.2. Caracterización de los catalizadores NiMo/CNF

Las CNF funcionalizadas se impregnaron con una disolución acuosa de tetraatimolbato de amonio (TMA) y nitrato de níquel, y posteriormente fueron sometidas a un tratamiento térmico en atmósfera inerte a 450°C con el objetivo de obtener la fase activa sobre las CNF (Ni: 2.4 % m/m y Mo: 9.3 %

m/m). Las imágenes TEM de los catalizadores preparados muestran que los filamentos están coaxialmente recubiertos de franjas negras con un espaciado interlamina de 0.62 nm, característico del espaciado observado en los cristales de MoS_2 , y mayor que el espaciado observado entre los planos grafiticos que componen las CNF (0.34 nm). La naturaleza de los recubrimientos fue confirmada por difracción de rayos X y espectroscopía Raman [10].

Las imágenes TEM de los catalizadores preparados con las fibras funcionalizadas revelan que el tamaño y el grado de apilamiento de las láminas de MoS_2 se incrementa con el aumento en el contenido de GOS. El catalizador $\text{NiMo}/\text{CNF}_{\text{N30}}$ (Figura 2a) muestra la presencia de CNF recubiertas homogéneamente con láminas de MoS_2 de 10-20 nm de longitud y apilamientos de 2-4 láminas. Por otra parte, en el catalizador $\text{NiMo}/\text{CNF}_{\text{N120}}$ (Figura 2b), la longitud de las láminas es de 20 nm, con apilamientos de 4 a 6 láminas. Por último, el catalizador preparado con las fibras sometidas al tratamiento de funcionalización más severo, $\text{NiMo}/\text{CNF}_{\text{NS30}}$ (Figura 2c) estaba formado por láminas de MoS_2 de más de 20 nm con apilamientos de entre 6 y 10 nm. En estos dos últimos catalizadores se observó la presencia de zonas sin recubrir en los nanofilamentos.

La distinta interacción de los grupos funcionales con los iones de $(\text{MoS}_4)^{2-}$ formados a partir de la disolución acuosa de TMA determina la morfología de las láminas de MoS_2 . Los grupos ácidos carboxílicos y anhídridos desorbidos en forma de CO_2 a baja temperatura están relacionados con la adsorción de los iones $(\text{MoS}_4)^{2-}$. Tal y como se mostró en la Tabla 1, la cantidad de estos grupos aumenta con la severidad del tratamiento de funcionalización. Debido a su baja estabilidad térmica, estos GOS son susceptibles de ser eliminados de la superficie de las CNF durante el tratamiento térmico realizado a 450°C . La eliminación de estos grupos durante el tratamiento térmico podría favorecer la movilidad de las especies de Mo, provocando el crecimiento lateral de las especies de Mo por polimerización y dando lugar a estructuras de MoS_2 más largas y con mayor grado de apilamiento. Esto explicaría la relación observada entre los tratamientos de funcionalización y la morfología de las láminas de MoS_2 .

2.3. Hidroprocesado de un residuo de vacío

2.3.1. Conversión de la fracción 450+ y asfaltenos

Los valores de conversión de la fracción con un punto de ebullición mayor de 450°C (X_{450+}) y asfaltenos (X_A) se muestran en la Figura 3. Ambas series de valores fueron ligeramente superiores para el catalizador $\text{NiMo}/\text{CNF}_{\text{N30}}$, mientras que las diferencias entre los catalizadores preparados con CNF_{N120} y CNF_{NS30} fueron muy pequeñas. El valor de X_{450+} obtenido en un experimento llevado a cabo en ausencia

Tabla 1. Resultados de la deconvolución de los perfiles TPD (mol %) de las CNF sin tratar y funcionalizadas.

Table 1. DTP deconvolution results (mol %) on as-prepared and functionalised CNF.

Muestra	CO adsorbido	Ácidos carboxílicos	Anhídridos	Lactonas	Fenoles	Quinonas/carbonilos
CNF	0.0	5.5	12.3	0.0	41.1	41.1
CNF_{N30}	0.7	10.6	14.7	9.0	49.7	15.4
CNF_{N120}	0.6	13.6	17.7	5.4	52.9	9.9
CNF_{NS30}	0.6	18.3	19.0	5.3	44.2	12.6

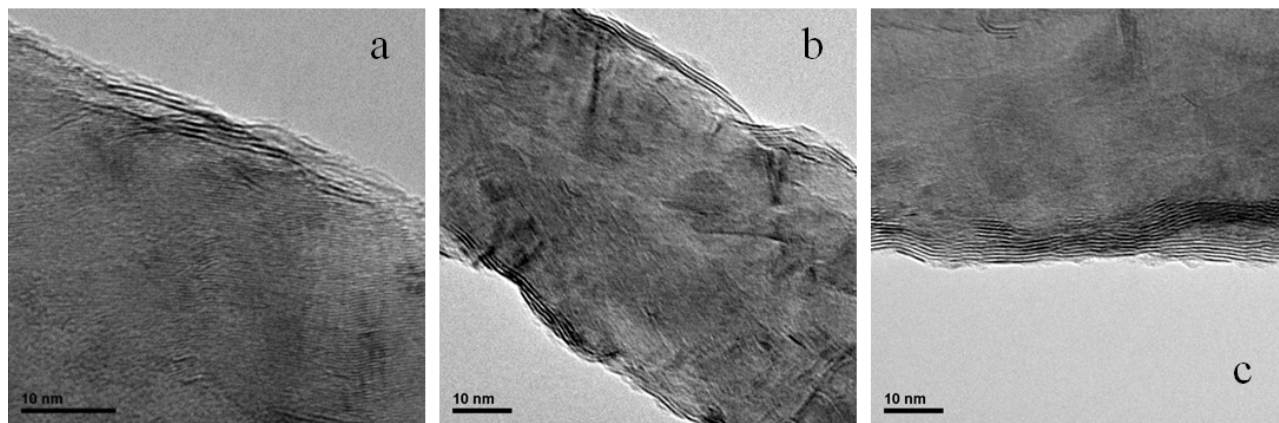


Figura 2. Imágenes TEM de los catalizadores NiMo soportados en CNF funcionalizadas. NiMo/CNF_{N30} (a); NiMo/CNF_{N120} (b); NiMo/CNF_{NS30} (c).

Figure 2. TEM micrographs of NiMo supported catalysts. NiMo/CNF_{N30} (a); NiMo/CNF_{N120} (b); NiMo/CNF_{NS30} (c).

de catalizador fue muy similar al obtenido con los catalizadores soportados en las CNF y al obtenido con un catalizador NiMo/Al₂O₃ utilizado como referencia. Este hecho indica que la conversión de las moléculas con un punto de ebullición superior a 450 °C se produce principalmente mediante craqueo térmico. Sin embargo, el mejor comportamiento del catalizador NiMo/CNF_{N30} indica que existe cierta contribución del craqueo catalítico.

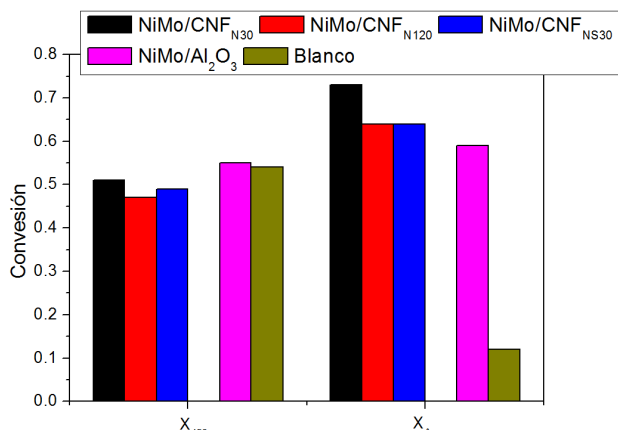


Figura 3. Valores de X₄₅₀₊ y X_A obtenidos con los catalizadores de NiMo soportados en CNF. Los datos de un catalizador de referencia y de un experimento blanco (sin catalizador) se han incluido en la Figura. Experimentos realizados en un reactor tipo batch, tiempo de reacción 60 min. T: 425 °C; Presión H₂: 15 MPa.

Figure 3. X₄₅₀₊ and X_A values obtained with the NiMo/CNF catalysts. Data of a benchmark catalyst (NiMo/Al₂O₃) and a blank run carried out in the absence of catalysts are also displayed for comparison purposes. Tests carried out in a batch reactor. All reactions lasted 60 min at 425 °C with an initial 15 MPa H₂ pressure.

Por otro lado, se observa que el valor de X_A obtenido en el experimento sin catalizador (~10%) fue significativamente inferior a los obtenidos en presencia de catalizador (aprox. 60-70%). Es destacable que las X_A obtenidas con los catalizadores soportados en CNF fueron más altas que la del catalizador soportado en Al₂O₃, y en particular, el

catalizador NiMo/CNF_{N30} mostró la mayor X_A. Tal y como se mencionó anteriormente, este catalizador estaba formado por láminas de MoS₂ más cortas y con menor grado de apilamiento, lo que implica una mayor cantidad de grupos coordinados insaturados que actúan como centros activos catalíticos, tal y como predice el modelo *rim-slab* [13].

La Tabla 2 muestra la distribución de productos obtenida en los experimentos de hidroprocesado, donde se puede observar que la producción de gas fue similar en presencia de catalizador (ca. 18%) y significativamente inferior al valor obtenido en el experimento sin catalizador. Esto indica que la presencia de catalizador disminuye la formación de gas, debido a la hidrogenación de los radicales formados mediante craqueo térmico. La cantidad de coque generada con los catalizadores preparados con las CNF (ca. 1-2 %) fue notablemente inferior que con el catalizador NiMo/Al₂O₃ (7%). La menor tendencia a la formación de coque se explica por la menor acidez de los catalizadores soportados en las CNF [10]. La distribución de maltenos fue similar para los catalizadores preparados con CNF, obteniendo una relación de maltenos ligeros/pesados (M₄₅₀₋/M₄₅₀₊) maltenos con punto de ebullición menor o mayor a 450 °C, de 0.30-0.35. Con el catalizador de referencia NiMo/Al₂O₃ se obtiene un mayor valor de M₄₅₀₋/M₄₅₀₊ (0.53).

Las moléculas de asfaltenos constan de anillos aromáticos con cadenas alifáticas o heteroátomos que funcionan como puentes o cadenas laterales. Se han propuesto dos modelos para las moléculas de asfaltenos: “continental” y “archipiélago” [14]. Los asfaltenos de tipo “continental” consisten de núcleos de siete anillos aromáticos rodeados por cadenas alifáticas mientras que los asfaltenos de tipo “archipiélago” están compuestos por núcleos aromáticos más pequeños unidos entre sí por cadenas alifáticas. Los resultados obtenidos en este

Tabla 2. Distribución de productos obtenidos en los experimentos de hidroprocesado de RV.

Table 2. Product distribution obtained in the RV hydroprocessing tests.

Catalizador	Gas (wt %)	Maltenos ₄₅₀₋ (wt %)	Maltenos ₄₅₀₊ (wt %)	Asfaltenos (wt %)	Sólidos (wt %)
NiMo/CNF _{N30}	19.8	18.4	52.6	8.0	1.2
NiMo/CNF _{N120}	18.5	16.1	53.4	10.8	1.2
NiMo/CNF _{NS30}	18.3	18.3	51.3	10.0	2.1
NiMo/Al ₂ O ₃	18.1	23.7	44.5	6.5	7.2
Blanco	30.4	0	40.0	24.3	5.3

trabajo indican que el RV estudiado está compuesto por asfaltenos de tipo "archipiélago", donde el craqueo de cadenas alifáticas está controlado principalmente por efectos térmicos, lo que explica los resultados similares obtenidos en la conversión de la fracción 450 + con todos los catalizadores ensayados. Por lo tanto, la conversión del RV tiene lugar en una primera etapa térmicamente mediante la formación de compuestos intermedios inestables, principalmente radicales y olefinas, que, o bien puede ser estabilizados por hidrógeno o sufrir una recombinación que resulta en la formación de coque. El craqueo posterior de los productos obtenidos a partir del craqueo primario, principalmente núcleos aromáticos, está controlado catalíticamente y se puede relacionar con la acidez del catalizador. Esto explicaría la mayor fracción de productos más ligeros formados con catalizador NiMo/Al₂O₃, que favorece la ruptura de los enlaces C-C en los núcleos aromáticos, aunque con mayor deposición de coque. Por otro lado, los catalizadores basados en CNF resultan más eficaces en la conversión de la VR en un crudo sintético mejorado, ya que las pérdidas de material (coque + gas) son más bajas que con el catalizador de Al₂O₃.

2.2.2. Eliminación de heteroátomos

Los valores de eliminación de azufre (X_S), níquel (X_{Ni}), vanadio (X_V) y metales (X_M) obtenidos en los experimentos de hidroprocesado del RV se muestran en la Figura 4.

El catalizador preparado con Al₂O₃ muestra valores de X_S y X_M ligeramente superiores a los catalizadores basados en CNF. La distinta morfología de la fase activa MoS₂, modificada como consecuencia de los distintos tratamientos de funcionalización empleados, no afecta a los resultados obtenidos. Sin embargo, cabe destacar que la conversión de metales y S fue superior al 80%. También se observa que se obtiene una mayor eficiencia en la conversión de V que en la de Ni con los catalizadores soportados en CNF, mientras que con el catalizador de Al₂O₃ se obtienen valores altos para ambos metales. Este hecho puede estar relacionado con la naturaleza de los heteroátomos de Ni, que pueden estar localizados en el interior de los anillos aromáticos, por lo que la eliminación de este heteroátomo se facilita cuando el craqueo es mayor.

Los catalizadores usados en las reacciones de hidrogenación/hidrotratamiento son bifuncionales: los centros metálicos proporcionan la función de hidrogenación, mientras que el soporte, de naturaleza ácida como alúmina, sílice o zeolitas, proporciona la función de craqueo. Sin embargo, los resultados obtenidos con los catalizadores soportados en las CNF, en los que la función ácida está casi totalmente suprimida, muestran una actividad considerable en el hidroprocesado de VR. La eliminación de heteroátomos está directamente relacionada con la tendencia del catalizador para formar coque [15]. Por lo tanto, en el caso de catalizador NiMo/Al₂O₃, sería esperable una mayor conversión de S y metales presentes en el RV. Sin embargo, las pequeñas diferencias en la conversión de heteroátomos entre los dos tipos de catalizadores estudiados indican que otros factores pueden afectar a la actividad catalítica. La notable actividad catalítica en la eliminación de

heteroátomos de los catalizadores soportados en CNF puede estar relacionada con la capacidad del soporte carbonoso de adsorber hidrogeno, actuando como un reservorio desde el que puede migrar a los sitios activos de forma más eficiente, tal y como indican estudios recientes [16].

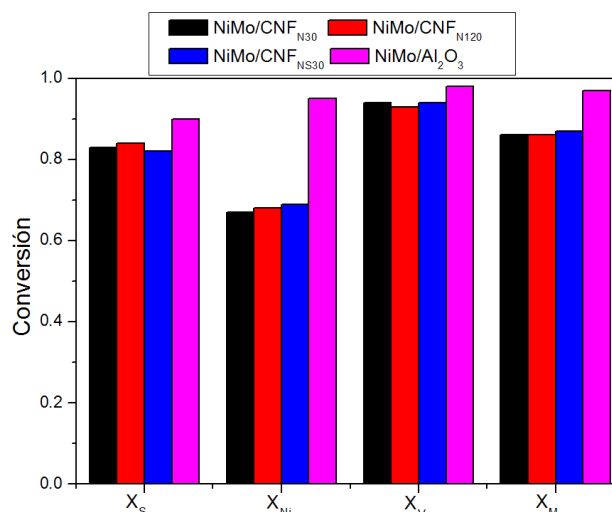


Figura 4. Conversión de azufre, níquel, vanadio y metales obtenida con los catalizadores NiMo/CNF y el catalizador NiMo/Al₂O₃.

Figure 4. Sulfur, nickel, vanadium and overall metal conversions obtained with the NiMo/CNF catalysts and NiMo/Al₂O₃.

3. Conclusiones

Los catalizadores preparados con las CNF funcionalizadas consistieron en estructuras compuestas por filamentos de carbono recubiertas de MoS₂ decoradas con Ni. El estudio TEM mostró que los catalizadores preparados con las CNF tratadas con el tratamiento menos severo (NiMo/CNF_{N30}) resultó en láminas de MoS₂ más cortas y con menor grado de apilamiento, obteniendo el mejor resultado en la conversión de asfaltenos. La conversión de la fracción 450 + se demostró estar gobernada por reacciones térmicas, mientras que la conversión de asfaltenos por el craqueo catalítico. La conversión de heteroátomos no se vio afectada por la química superficial del soporte carbonoso. Los catalizadores soportados en CNF tienen una menor tendencia a la formación de coque en comparación con un catalizador NiMo/Al₂O₃. La menor capacidad de craqueo de los catalizadores soportados en CNF se compensa con una mayor capacidad de hidrogenación, poniendo de manifiesto el alto potencial que tienen las CNF para ser utilizados como soporte catalítico en reacciones de hidroprocesado.

4. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado parcialmente por el MINECO y fondos FEDER a través del proyecto ENE2011-28318-C03-01. DT agradece la concesión de una beca predoctoral en el marco de dicho proyecto. JLP agradece al MEC por la concesión de un contrato postdoctoral. HP y DT agradecen al CSIC por la financiación de estancias breves de investigación (Proyecto i-LINK ref.0439).

5. Referencias

- [1] Gray RM. Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils: 56 (Chemical Industries). 1 edition ed: CRC Press; 1994.
- [2] Atkins L, Warren M, Barnes C, Favela R, Higgins T.

Heavy crude oil: a global analysis and outlook to 2035. Hart energy consulting report 2011.

[3] Furimsky E. Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing. *Appl Catal, A*. 1998;171(2):177-206.

[4] Rana MS, Sámano V, Ancheyta J, Diaz JAI. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel*. 2007;86(9 SPEC. ISS.):1216-31.

[5] Zhu J, Holmen A, Chen D. Carbon Nanomaterials in Catalysis: Proton Affinity, Chemical and Electronic Properties, and their Catalytic Consequences. *ChemCatChem*. 2013;5(2):378-401.

[6] Chinthaginjala JK, Seshan K, Lefferts L. Preparation and application of carbon-nanofiber based microstructured materials as catalyst supports. *Ind Eng Chem Res*. 2007;46(12):3968-78.

[7] Serp P, Figueiredo JL. *Carbon Materials for Catalysis*; 2008.

[8] Furimsky E. *Carbons and Carbon Supported Catalysts in Hydroprocessing*; Royal Society of Chemistry; 2008.

[9] Afanasiev P. Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials. *C R Chim*. 2008;11(1-2):159-82.

[10] Pinilla JL, Purón H, Torres D, De Llobet S, Moliner R, Suelves I, et al. Carbon nanofibres coated with Ni decorated MoS₂ nanosheets as catalyst for vacuum residue hydroprocessing. *Appl Catal, B*. 2014;148-149:357-65.

[11] Pinilla JL, Utrilla R, Lázaro MJ, Suelves I, Moliner R, Palacios JM. A novel rotary reactor configuration for simultaneous production of hydrogen and carbon nanofibers. *Int J Hydrogen Energy*. 2009;34(19):8016-22.

[12] Figueiredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, Órfão JJM. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*. 1999;37(9):1379-89.

[13] Daage M, Chianelli RR. Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The "Rim-Edge" Model. *J Catal*. 1994;149(2):414-27.

[14] Ancheyta J, Trejo F, Rana MS. *Asphaltenes: Chemical Transformation During Hydroprocessing of Heavy Oils*; Taylor & Francis Group; 2009.

[15] Absi-Halabi M, Stanislaus A, Trimm DL. Coke formation on catalysts during the hydroprocessing of heavy oils. *Applied Catalysis*. 1991;72(2):193-215.

[16] Nikulshin PA, Tomina NN, Pimerzin AA, Kucherov AV, Kogan VM. Investigation into the effect of the intermediate carbon carrier on the catalytic activity of the HDS catalysts prepared using heteropolycompounds. *Catal Today*. 2010;149(1-2):82-90.

Nanostructured carbon-TiO₂ photocatalysts for water purification: an overview

Fotocatalizadores carbón-TiO₂ para purificación de aguas: revisión

S. Morales-Torres* and L. M. Pastrana-Martínez

LCM – Laboratory of Catalysis and Materials – Associate Laboratory LSRE/LCM, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal.

*Corresponding author: semoto@fe.up.pt

Abstract

The outstanding properties of graphene and graphene based materials have stimulated the interest in the design of high-performance photocatalysts that might be integrated in diverse applications as water/wastewater treatment. The present work overviews some important aspects of graphene-based TiO₂ photocatalysts, such as methods of synthesis, associated photocatalytic mechanisms and applications for the photocatalytic degradation of pollutants. Graphene oxide-TiO₂ (GO-TiO₂) composites were prepared by the liquid phase deposition method and their catalytic activity was compared with that obtained by analogues prepared with carbon nanotubes and fullerenes. Finally, the immobilization of GO-TiO₂ on polymeric fibres and ceramic membranes was also assessed to aim at technological applications.

Resumen

Las extraordinarias propiedades de grafeno y sus derivados han suscitado el interés en el diseño de fotocatalizadores de alto rendimiento, que puedan ser usados en diversas aplicaciones como el tratamiento de aguas. Este trabajo trata sobre algunos aspectos importantes de fotocatalizadores basados en grafeno y TiO₂, tales como métodos de síntesis, mecanismos de reacción y aplicaciones para la degradación fotocatalítica de contaminantes. Compuestos de óxido de grafeno-TiO₂ (GO-TiO₂) fueron preparados por deposición en fase líquida y su actividad catalítica fue comparada con otros compuestos carbon-TiO₂ preparados con nanotubos de carbono y fulerenos. Finalmente, se estudió la inmovilización de GO-TiO₂ en fibras poliméricas y membranas para aplicaciones tecnológicas.

1. Introduction

Nowadays, the preservation of the environment, the search for renewable sources of energy and sustainability are probably among the most significant concerns of society. Due to wide applications in solar energy conversion and environmental remediation, the development of effective semiconductor photocatalysts has emerged as one of the most important challenges in materials science.

Titanium dioxide (TiO₂) is the most widely used photocatalyst due to its properties, such as, high stability, low cost, relatively low toxicity and excellent photocatalytic performance in comparison to other semiconductors [1]. TiO₂ is considered a key material for the complete photodegradation of hazardous organic pollutants in water and air [2, 3]. However, the practical application of TiO₂-based materials is seriously compromised by two inherent limitations, namely the low quantum yield, which is primarily impaired by the recombination of photo-generated charge carriers, and the poor light-harvesting ability

that is restricted to the UVA spectral range by the wide band gap of TiO₂ [3, 4]. In this context, typical photocatalysts can be modified in order to enhance their solar photocatalytic activity, by doping, metal particle deposition or even by their combination with other materials to produce highly photoactive composites [5].

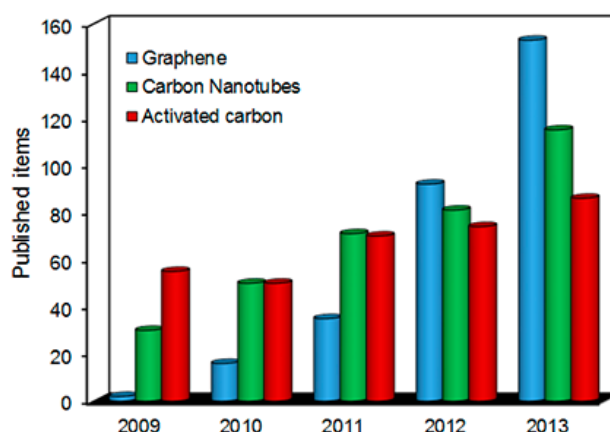


Figure 1. Published articles about graphene, carbon nanotubes or activated carbons and photocatalysis (Source used: Isi Web of Knowledge).

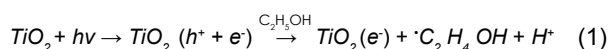
Figura 1. Artículos publicados sobre grafeno, nanotubos de carbono o carbones activados y fotocatalisis (Fuente: Isi Web of Knowledge).

Among different materials that can be selected to prepare composites with TiO₂, carbon materials offer unique advantages such as inertness, stability, in both acid and basic media, and the possibility of tuning their textural and chemical properties. Recently, nanostructured carbon materials (carbon nanotubes, fullerenes and graphene) have received increasing attention in this domain due to their unusual structural and electronic properties [6-8]. In particular, graphene has emerged as one of the most promising materials for the next generation of photocatalysts, due to its excellent mobility of charge carriers, large specific surface area, flexible structure, high transparency and good electrical and thermal conduction. In the last five years, the growing interest for graphene and graphene-based materials (e.g., reduced graphene oxide –rGO– and graphene oxide –GO–) in photocatalysis is significantly larger compared to carbon nanotubes (CNTs) or activated carbons (Figure 1). GO has demonstrated to be another promising carbon material because of its easy manipulation in aqueous solution and the presence of oxygen surface groups, which facilitate the interaction of GO sheets with a wide variety of organic and inorganic materials [9]. In addition, the possibility to obtain graphene from the reduction of GO, by using simple chemical methods, eases up its application in the synthesis of composite materials at affordable production costs and flexible scalable approaches. By the way, GO can be prepared by strong

chemical oxidation of graphite, for instance by using the method developed by Hummers and Offeman [10], followed by the sonicated-assisted exfoliation of the obtained graphite oxide. Therefore, the aims of this overview are: (i) to describe some mechanistic features of graphene-based TiO_2 composites, (ii) to compare their photocatalytic performance with other nanostructured carbon- TiO_2 composites and (iii) to provide insights on photocatalyst immobilization in polymeric fibres or ceramic membranes.

2. Fundamentals of photocatalysis with graphene-based materials

The first study about rGO- TiO_2 composites (prepared by UV-assisted photocatalytic reduction) was presented by Williams et al. [11]. They observed the reduction of GO surface groups by the acceptance of generated electrons from UV-irradiated TiO_2 suspensions and proposed a graphene-semiconductor mechanism (Figure 2), which would be subsequently confirmed for rGO-ZnO composites [12]. In the presence of ethanol, the photogenerated holes in TiO_2 structure are scavenged to yield ethoxy radicals ($\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$), leaving the electrons to accumulate within TiO_2 particles (Eq. 1). When GO is present, the accumulated electrons interact with the GO sheets leading to the reduction of certain surface groups, yielding rGO (Eq. 2). Therefore, a fraction of electrons is used in the reduction of GO and the other electrons are delocalized along the π basal planes of GO sheets [13].



Different reaction mechanisms have been postulated to explain the photodegradation of pollutants with graphene-based composites. Liu et al. [14] suggested that the electrons can be shuttled throughout the GO sheets and then react with adsorbed O_2 molecules to form HO^{\cdot} radicals (Figure 2), which in turn oxidize the pollutant molecules. This interpretation is in agreement with the work reported by Yu et al. [15] on CNTs and their reactivity with adsorbed O_2 to form HO^{\cdot} radicals. Accordingly, the effective charge separation could reduce the charge recombination and increase the photocatalytic activity of TiO_2 in GO- TiO_2 composites. In a subsequent publication, Liu et al. [16] studied the pathway for the photocatalytic degradation of methylene blue (MB) in aqueous solutions using rGO wrapped TiO_2 hybrid photocatalysts. They proposed that rGO acts by capturing photoinduced electrons and by adsorbing MB molecules. Therefore, the MB molecules could be oxidized by: (i) the superoxide anion radicals ($\text{O}_2^{\cdot-}$) yielded by the reaction involving dissolved O_2 and electrons accumulated in the rGO surface (Eq. 3); and/or (ii) the HO^{\cdot} radicals (Eq. 4) resulting from the photogenerated holes in TiO_2 (Figure 2).

Additionally, graphene can also act as a sensitizer, enhancing the photocatalytic efficiency under visible light irradiation [7, 8, 17, 18]. For this case, the electrons are directly transferred from graphene (or GO) to the conduction band of TiO_2 under visible light.

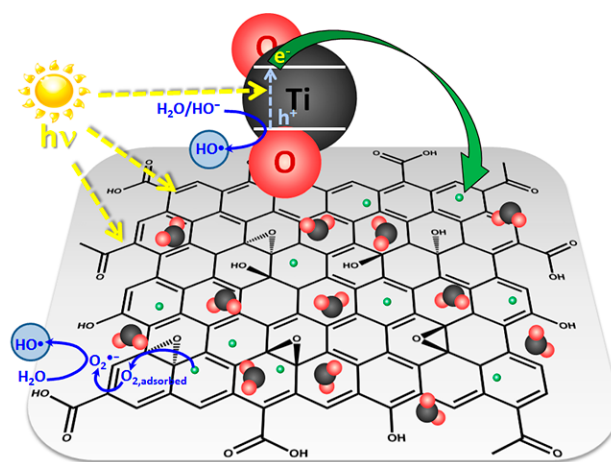


Figure 2. TiO_2 nanoparticles attached onto a GO layer and generation of HO^{\cdot} radicals from adsorbed O_2 and H_2O . Figure adapted with permission from ref. [5]. Copyright 2012, Springer.

Figure 2. Nanopartículas de TiO_2 sobre una lámina de GO y generación de radicales HO^{\cdot} a partir de O_2 adsorbido y agua. Figura adaptada con permiso de ref. [5]. Copyright 2012, Springer.

3. Graphene-based TiO_2 photocatalysts for the degradation of organic pollutants

The preparation of composites with graphene or graphene-based materials (GO or rGO) and TiO_2 (or other inorganic oxide) is commonly carried out by the following methods: simple mixing and/or sonication, sol-gel process, liquid phase deposition, hydrothermal and solvothermal methods [5]. In these methods of synthesis, graphene and GO are the most widely used graphene-based materials, since rGO may be simultaneously obtained when GO- TiO_2 composites are exposed to thermal or hydrothermal reduction treatments.

Some of the most significant applications of graphene based- TiO_2 composites are related with the detoxification and disinfection of water/wastewater. These composites present high adsorption capacity, extended light absorption range, and enhanced charge separation and transportation properties. In the literature, most of the target pollutants were dyes [14, 19, 20], although some recent exceptions include a few pharmaceuticals [7, 21], pesticides/herbicides [22], endocrine disruptors [23], bacteria [24], and cyanobacteria [25].

In our group, GO- TiO_2 composites have been synthesized by liquid phase deposition and subsequently reduced by thermal treatment in N_2 atmosphere [7, 8, 26, 27]. During thermal treatments of GO- TiO_2 composites, the partial reduction of GO occurs with simultaneous deposition of TiO_2 onto the GO. The GO content (1.2, 3.3, 4.0, 5.4, 8.0 or 12.0 wt.%) and the treatment temperature (200 °C and 350 °C) were studied and optimized, while the photocatalytic activity of the materials was evaluated for the degradation of diphenhydramine (DP) pharmaceutical and methyl orange (MO) azo-dye under both near-UV/Vis and visible light irradiation [7]. The GO- TiO_2 composites exhibited a porous structure with high surface area, the morphology depending on the GO content and concomitant variation in the distribution of the self-assembled TiO_2 nanoparticles on the GO platelets (Figure 3a). The photocatalytic efficiency of the GO- TiO_2 composites for the degradation of DP and MO pollutants, was also found to depend markedly on the GO content

(Figure 3b) and post-calcination temperature. The photocatalytic activity of the most active composite, GO-TiO₂-4 (composite treated at 200 °C with 4.0wt.% GO, shown in Figure 3a) exceeded that of the benchmark P25 photocatalyst for both DP and MO pollutants, especially under visible light, where P25 is fairly inactive (Figure 3b). This means that GO may effectively enhance the photocatalytic activity of TiO₂ in the visible range without compromising the performance under UV irradiation, a major drawback of anion-doped TiO₂ photocatalysts. The efficiency of the composite was attributed to the optimal assembly and interfacial coupling between the GO sheets and TiO₂ nanoparticles. These results, combined with the distinct quenching of the GO photoluminescence under visible and NIR laser excitation (Figure 3c), indicate that GO sheets upon binding with TiO₂ can act either as electron acceptor or electron donor (sensitizer) of TiO₂ under UV and visible light excitations, respectively [28].

In a subsequent study, GO was also used to prepare composites using the P25 photocatalyst (GOP) by a simple method of mixing and sonication [29]. The effects of the GO content and the heat-treatment temperature were evaluated. The morphology and the microporosity of GOP composites with low GO contents were comparable to those found for P25. However, the mesoporosity was larger and the pore size distribution was always shifted towards wider mesopores, because P25 nanoparticles are dispersed on both sides of GO aggregates (Figure

4a). GOP composites possessed narrower band gaps in comparison to P25 (Figure 4b). This is a consequence of the intimate contact between both TiO₂ and carbon phases, being improved by the formation of Ti-O-C bonds that are probably established between the hydroxy groups of P25 and the oxygen surface groups of GO. The surface chemistry of GOP composites varied significantly with the GO content, more acidic materials being obtained with higher GO content. The photocatalytic performance of these materials was evaluated for the photodegradation of MO under near-UV/Vis irradiation, GOP-1.4 being the most active composite among those not thermally treated (Figure 4c). Above 1.4 wt.% of GO content, the catalytic activity for the degradation and mineralization of MO decreased. The thermal treatment performed on GOP composites at 200–300 °C had a beneficial effect on the photocatalytic performance, leading to higher rate constants of photocatalytic degradation and higher mineralization. Therefore, these results demonstrate the potential of GO to blend with the benchmark P25 material and to produce more effective photocatalysts for the treatment of waste waters, in particular those polluted with dyes.

4. Are GO-TiO₂ composites different from other carbon-TiO₂ composite materials?

In spite of many studies, there are still some doubts regarding the real enhanced photocatalytic properties of GO-TiO₂ composites when compared

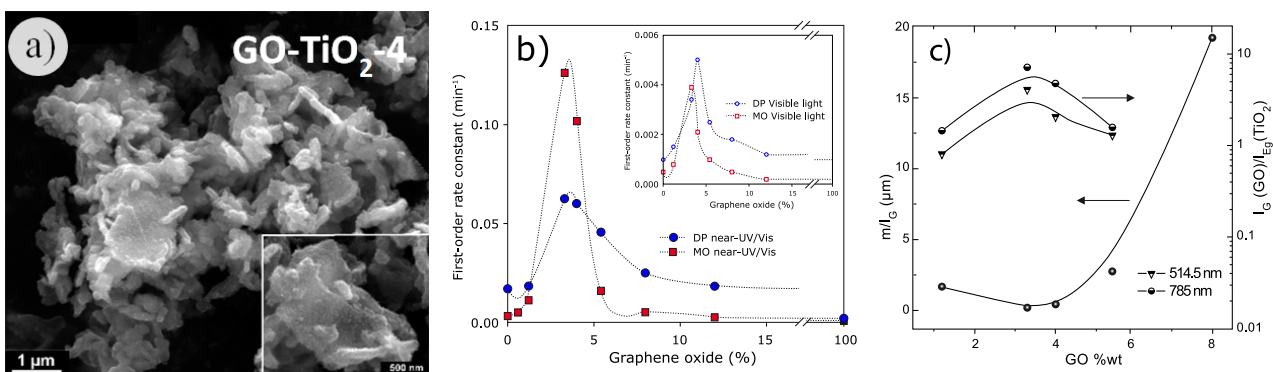


Figure 3. (a) SEM micrograph of GO-TiO₂-4. (b) Pseudo-first order reaction rate constant (k) under near-UV/Vis and visible light irradiation for DP and MO degradation. (c) Effect of the GO content on the photoluminescence of GO-TiO₂ composites. Figures adapted with permission from ref. [7]. Copyright 2012, Elsevier.

Figura 3. (a) Imagen de SEM de GO-TiO₂-4. (b) Constante de velocidad de pseudo-primer orden obtenida para la degradación de DP y MO con irradiación UV/Vis y sólo visible. (c) Efecto del contenido de GO sobre la fotoluminiscencia de compuestos GO-TiO₂. Figuras adaptadas con permiso de ref. [7]. Copyright 2012, Elsevier.

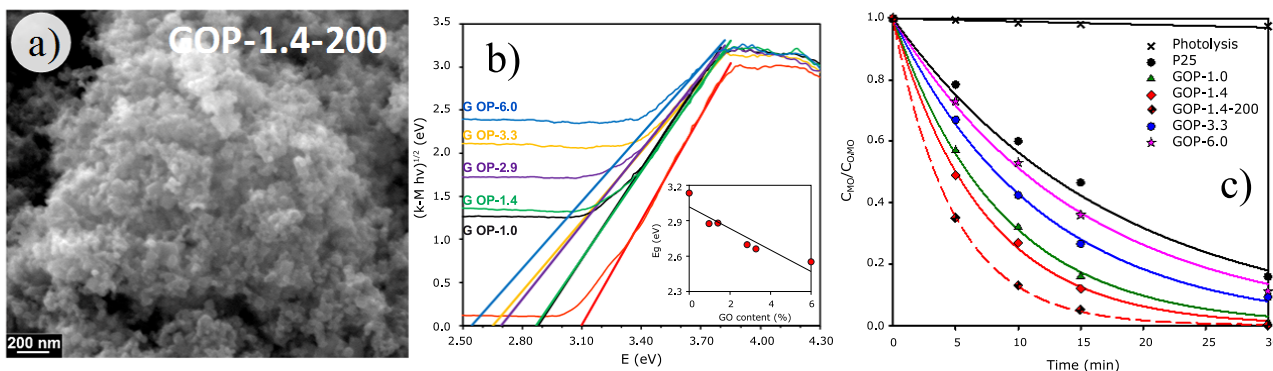


Figure 4. (a) SEM micrograph of the GOP-1.4-200 composite. (b) Plot of transformed Kubelka–Munk as a function of the energy of light (correlation between band gap energy and GO content, inset). (c) Photocatalytic degradation of MO over P25 and GOP composites under near-UV/Vis irradiation. Figures adapted with permission from ref. [29]. Copyright 2013, Elsevier.

Figura 4. (a) Imagen de SEM del compuesto GOP-1.4-200. (b) Gráfico de la función modificada de Kubelka–Munk en función de la energía de luz absorbida (correlación entre la energía de banda prohibida y el contenido de GO, gráfico interior). (c) Degradación fotocatalítica de MO con P25 y compuestos GOP con irradiación UV/Vis. Figuras adaptadas con permiso de ref. [29]. Copyright 2013, Elsevier.

with other nanostructured carbon-TiO₂ composites. In a first attempt to solve this issue, Zhang et al. [30] prepared graphene-P25 and CNT-P25 composites by the mixing/sonication method and tested in the photodegradation of MB under both UV and visible light irradiation. The tendency observed for graphene-P25 composites was also observed for CNT-P25 composites, although the graphene-P25 composites exhibited slightly higher activity than their CNT-P25 equivalents, suggesting that graphene was in essence similar to CNTs regarding the obtained photocatalytic performances. In another study, graphene-TiO₂ and CNT-TiO₂ composites were synthesized again, but using a sol-gel method [31]. In this case, the graphene-TiO₂ composite with 5 wt.% graphene showed better efficiency than its analogue CNT-TiO₂ for the photocatalytic selective oxidation of alcohols under visible light irradiation. Therefore, the preparation method plays a very important role in the photocatalytic performance of graphene-based TiO₂ composites.

To further elucidate the key role of the carbon phase on the optimization of the photocatalytic properties, our research group prepared a series of TiO₂ composites with different nanostructured carbon materials including CNTs, fullerenes (C₆₀) and GO. Composites corresponding to two different carbon contents (4 wt.% and 12 wt.%) were synthesized by the same liquid phase deposition method [7] and tested for the photodegradation of DP and MO under both near-UV/Vis and visible light irradiation [8]. Higher oxygen content and larger amounts of CO and CO₂ (determined by temperature programmed desorption) were detected for GO in comparison to the other carbon materials (CNTs and C₆₀), which were explained by the different oxidation treatments performed. The photocatalytic results suggested a synergistic effect between the carbon phase and TiO₂ particles, mainly when the composites were tested under visible light irradiation (Figure 5), where all composites were more active than the titania catalysts (bare TiO₂ and P25). The improvement on the efficiency of the photocatalytic process depended on the nature and content of the carbon used. Among all the prepared carbon-TiO₂ composites, GO-TiO₂ comprising 4 wt.% of GO (GO-TiO₂-4) exhibited the highest photocatalytic activity under near-UV/Vis and visible light irradiation, exceeding that of P25

and bare TiO₂ photocatalysts (Figure 5). Therefore, GO is a superior carbon material than CNTs and C₆₀ to develop active TiO₂-based composites. This fact was mainly attributed to the optimal self-assembly between GO and TiO₂ particles. Moreover, GO has the additional advantage that it can be produced at affordable costs in comparison with CNTs and C₆₀ materials.

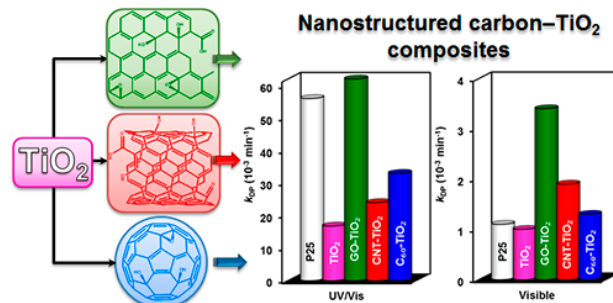


Figure 5. Pseudo-first order reaction rate constant (*k*) for DP degradation under near-UV/Vis and visible light irradiation, respectively. Adapted with permission from ref. [8]. Copyright 2013, Elsevier

Figura 5. Constante de velocidad de pseudo-primero orden (*k*) para la degradación de DP con irradiación UV/Vis y solo visible, respectivamente. Adaptado con permiso de ref. [8]. Copyright 2013, Elsevier.

5. Immobilization of GO-TiO₂ photocatalysts on fibres and membranes

Graphene-based photocatalysts are usually employed as suspended particles (slurries) in batch reactors. The immobilization of the photocatalyst into/on to filtration membranes or fibres overcomes the problem of recovering the photocatalyst from the treated media. In literature, a few works deal with the immobilization or deposition of graphene-based composites into/on to membranes. In this way, GO-TiO₂ films have already been prepared and used successfully as filtration membranes to remove hazardous dyes (MO and rhodamine B) [32]. In another work, a GO-TiO₂ membrane was developed by assembling a GO-TiO₂ microsphere composite on the surface of a polymer filtration membrane, which showed the multifunction of water filtration and photodegradation of pollutants (acid orange 7 and rhodamine B) [33]. In a subsequent study, the photocatalytic membrane was synthesized by facile deposition of TiO₂ and GO layers on a polysulfone

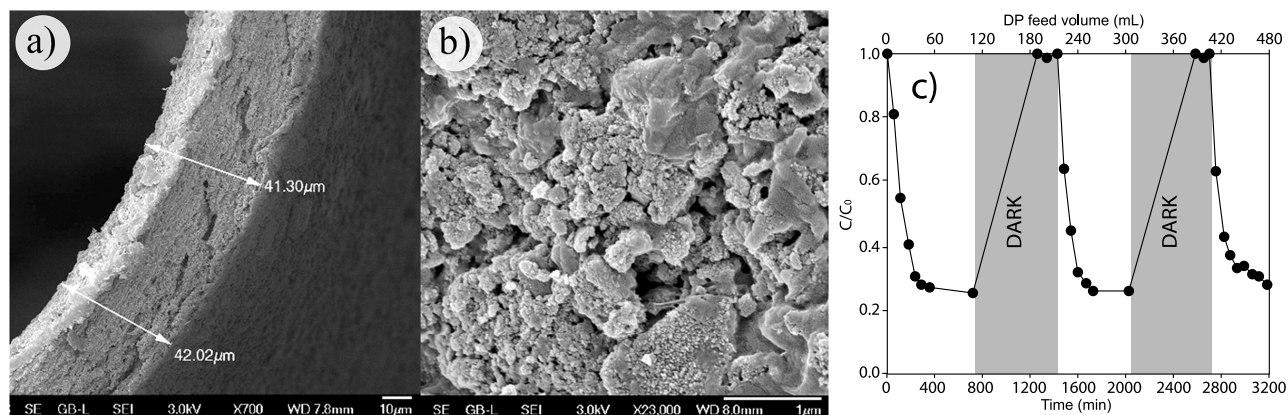


Figure 6. SEM micrographs of (a) wall thickness and (b) external surface of the GO-TiO₂-4 composite immobilized into alginate porous hollow fibres. (c) Photocatalytic degradation of DP over GO-TiO₂-4 hollow fibres in continuous mode under near-UV/Vis irradiation. Figures adapted with permission from ref. [8]. Copyright 2013, Elsevier

Figura 6. Imágenes de SEM del (a) espesor de pared y (b) de la superficie externa del compuesto GO-TiO₂-4 inmovilizado en fibras huecas porosas de alginato. (c) Degradación fotocatalítica de DP con fibras de GO-TiO₂-4 en modo continuo con irradiación UV/Vis. Figuras adaptadas con permiso de ref. [8]. Copyright 2013, Elsevier.

membrane, an increase in the membrane flux being reported as a consequence of the photo-enhanced hydrophilicity and degradation of the pollutant (MB) [34].

In collaboration with NCSR Demokritos (Athens), the highly active GO-TiO₂-4 composite (with 4 wt.% GO and treated at 200 °C) was immobilized into alginate hollow fibres by a dry/wet spinning process, as reported elsewhere [8, 35]. GO-TiO₂-4 was incorporated into the polymer matrix, and fibres with a wall thickness ca. 42 µm were prepared (Figure 6a and b). As preliminary results, the GO-TiO₂-4 hollow fibres were tested in the degradation of DP under near-UV/Vis irradiation, considerable high activity and stability being obtained in consecutive light-dark cycles of continuous reaction operation (Figure 6c).

In another recent work with NCSR Demokritos, we have also deposited the GO-TiO₂-4 composite into the pores of ultrafiltration (UF) mono-channel membranes with different pore sizes (1, 5 and 10 nm), which were tested in a hybrid photocatalysis/ultrafiltration process for the removal of dyes (MO and MB) [36]. The results obtained with cross-flow (membranes with 1 and 5 nm) and dead-end (membranes with 1 nm) filtration experiments indicated that the pore size of the monolith controlled the amount of GO-TiO₂-4 composite stabilized on the substrate and consequently, the photocatalytic efficiency of the developed membrane. The GO-TiO₂-4 membrane prepared on the UF monolith with 10 nm pore size (m-GOT-10) exhibited enhanced photocatalytic performance under visible light. This fact was attributed to the capacity of the 10 nm pores to host the composite, whereas a sparse deposition of TiO₂ was achieved in the membranes developed on the monoliths with pore sizes of 1 and 5 nm. In addition, m-GOT-10 showed a larger dye removal compared to the reference membrane prepared with bare TiO₂. Finally, the performance of the m-GOT-10 membrane in the hybrid process was compared with a standard nanofiltration process, providing firm evidence for its economic feasibility and efficiency.

6. Conclusions and future perspectives

The role of both graphene and graphene derivatives in graphene-based TiO₂ composites is commonly associated with: (i) the capture of photoinduced electrons originated from TiO₂ particles, yielding active oxygen radicals and avoiding the electron-hole recombination; (ii) the enhanced adsorption of pollutants; and (iii) the extension of light absorption to longer wavelengths.

Graphene oxide-TiO₂ composites were synthesized by liquid phase deposition, the material prepared with 4.0 wt.% GO and treated at 200 °C (GOT-TiO₂-4), being the most active photocatalyst for the degradation of diphenhydramine and methyl orange under both near-UV/Vis and visible light irradiation. The catalytic efficiency of GO-TiO₂ composites was compared with analogues prepared with carbon nanotubes and fullerenes, that prepared with GO being the most active for the degradation and mineralization of pollutants under the same experimental conditions. The GO-TiO₂-4 composite can be successfully immobilized into/on to fibres and ceramic ultrafiltration membranes, which were already tested in a hybrid filtration/photocatalysis

process, in order to combine both photocatalytic activity and separation capacity.

7. Acknowledgements

Financial support for this work was provided by projects PTDC/AAC-AMB/122312/2010 co-financed by FCT (Fundação para a Ciência e a Tecnologia) and FEDER (ERDF – European Regional Development Fund) through Programme COMPETE (FCOMP-01-0124-FEDER-019503). This work was also partially co-financed by FCT and FEDER through project PESt-C/EQB/LA0020/2013 (COMPETE), and by QREN, ON2 (North Portugal Regional Operational Programme) and FEDER through projects NORTE-07-0162-FEDER-000050, NORTE-07-0162-FEDER-000015 and NEPCAT (nr. 38900) in the National Strategic Reference Framework (NSRF). LMPM and SMT acknowledge financial support from FCT grants SFRH/BPD/88964/2012 and SFRH/BPD/74239/2010, respectively. Prof. J.L. Faria, Prof. J.L. Figueiredo and Dr. A.M.T. Silva are gratefully acknowledged for their assistance in the revision of the manuscript.

8. References

- [1] Leary R, Westwood A. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. *Carbon*. 2011;49(3):741-72.
- [2] Likodimos V, Dionysiou D, Falaras P. Clean water: water detoxification using innovative photocatalysts. *Rev Environ Sci Biotechnol*. 2010;9(2):87-94.
- [3] Fujishima A, Zhang X, Tryk DA. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf Sci Rep*. 2008;63(12):515-82.
- [4] Kubacka A, Fernández-García M, Colón G. Advanced Nanoarchitectures for Solar Photocatalytic Applications. *Chem Rev*. 2011;112(3):1555-614.
- [5] Morales-Torres S, Pastrana-Martínez LM, Figueiredo JL, Faria JL, Silva AMT. Design of graphene-based TiO₂ photocatalysts-a review. *Environ Sci Pol Res*. 2012;19(9):3676-87.
- [6] Marques RRN, Sampaio MJ, Carrapiço PM, Silva CG, Morales-Torres S, Dražić G, Faria JL, Silva AMT. Photocatalytic degradation of caffeine: Developing solutions for emerging pollutants. *Catal Today*. 2013;209:108-15.
- [7] Pastrana-Martínez LM, Morales-Torres S, Likodimos V, Figueiredo JL, Faria JL, Falaras P, Silva AMT. Advanced nanostructured photocatalysts based on reduced graphene oxide-TiO₂ composites for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye. *Appl Catal, B*. 2012;123-124:241-56.
- [8] Pastrana-Martínez LM, Morales-Torres S, Papageorgiou SK, Katsaros FK, Romanos GE, Figueiredo JL, Faria JL, Falaras P, Silva AMT. Photocatalytic behaviour of nanocarbon-TiO₂ composites and immobilization into hollow fibres. *Appl Catal, B*. 2013;142-143:101-11.
- [9] Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS. The chemistry of graphene oxide. *Chem Soc Rev*. 2010;39(1):228-40.
- [10] Hummers J, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. *JACS*. 1958;80(6):1339.
- [11] Williams G, Seger B, Kamt PV. TiO₂-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide. *ACS Nano*. 2008;2(7):1487-91.
- [12] Williams G, Kamat PV. Graphene-semiconductor nanocomposites: Excited-state interactions between ZnO nanoparticles and graphene oxide. *Langmuir*. 2009;25(
- [13] Lightcap IV, Kosel TH, Kamat PV. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional catalyst mat. storing and shuttling electrons with reduced graphene oxide. *Nano Lett*. 2010;10(2):577-

83.

- ^[14] Liu J, Bai H, Wang Y, Liu Z, Zhang X, Sun DD. Self-Assembling TiO₂ Nanorods on Large Graphene Oxide Sheets at a Two-Phase Interface and Their Anti-Recombination in Photocatalytic Applications. *Adv Funct Mater.* 2010;20(23):4175-81.
- ^[15] Yu Y, Yu JC, Chan CY, Che YK, Zhao JC, Ding L, Ge WK, Wong PK. Enhancement of adsorption and photocatalytic activity of TiO₂ by using carbon nanotubes for the treatment of azo dye. *Appl Catal, B.* 2005;61(1-2):1-11.
- ^[16] Liu J, Wang Z, Liu L, Chen W. Reduced graphene oxide as capturer of dyes and electrons during photocatalysis: Surface wrapping and capture promoted efficiency. *PCCP.* 2011;13(29):13216-21.
- ^[17] Chen C, Cai W, Long M, Zhou B, Wu Y, Wu D, Feng Y. Synthesis of visible-light responsive graphene oxide/TiO₂ composites with p/n heterojunction. *ACS Nano.* 2010;4(11):6425-32.
- ^[18] Du A, Ng YH, Bell NJ, Zhu Z, Amal R, Smith SC. Hybrid Graphene/Titania Nanocomposite: Interface Charge Transfer, Hole Doping, and Sensitization for Visible Light Response. *The Journal of Physical Chemistry Letters.* 2011;2(8):894-9.
- ^[19] Nguyen-Phan TD, Pham VH, Shin EW, Pham HD, Kim S, Chung JS, Kim EJ, Hur SH. The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites. *Chem Eng J.* 2011;170(1):226-32.
- ^[20] Zhang H, Lv X, Li Y, Wang Y, Li J. P25-graphene composite as a high performance photocatalyst. *ACS Nano.* 2010;4(1):380-6.
- ^[21] Amalraj Appavoo I, Hu J, Huang Y, Li SFY, Ong SL. Response surface modeling of Carbamazepine (CBZ) removal by Graphene-P25 nanocomposites/UVA process using central composite design. *Water Res.* 2014;57:270-9.
- ^[22] Ng YH, Lightcap IV, Goodwin K, Matsumura M, Kamat PV. To What Extent Do Graphene Scaffolds Improve the Photovoltaic and Photocatalytic Response of TiO₂ Nanostructured Films? *J Phys Chem Lett.* 2010;1(15):2222-7.
- ^[23] Maroga Mboula V, Héquet V, Andrès Y, Pastrana-Martínez LM, Doña-Rodríguez JM, Silva AMT, Falaras P. Photocatalytic degradation of endocrine disruptor compounds under simulated solar light. *Water Res.* 2013;47(12):3997-4005.
- ^[24] Liu J, Liu L, Bai H, Wang Y, Sun DD. Gram-scale production of graphene oxide-TiO₂ nanorod composites: Towards high-activity photocatalytic materials. *Appl Catal, B.* 2011;106(1-2):76-82.
- ^[25] Fotiou T, Triantis TM, Kaloudis T, Pastrana-Martínez LM, Likodimos V, Falaras P, Silva AMT, Hiskia A. Photocatalytic Degradation of Microcystin-LR and Off-Odor Compounds in Water under UV-A and Solar Light with a Nanostructured Photocatalyst Based on Reduced Graphene Oxide-TiO₂ Composite. Identification of Intermediate Products. *Ind Eng Chem Res.* 2013;52(39):13991-4000.
- ^[26] Pastrana-Martínez LM, Morales-Torres S, Kontos AG, Moustakas NG, Faria JL, Doña-Rodríguez JM, Falaras P, Silva AMT. TiO₂, surface modified TiO₂ and graphene oxide-TiO₂ photocatalysts for degradation of water pollutants under near-UV/Vis and visible light. *Chem Eng J.* 2013;224:17-23.
- ^[27] Pastrana-Martínez LM, Morales-Torres S, Likodimos V, Falaras P, Figueiredo JL, Faria JL, Silva AMT. Role of oxygen functionalities on the synthesis of photocatalytically active graphene-TiO₂ composites. *Appl Catal, B.* 2014.
- ^[28] Chatterjee D, Dasgupta S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *J Photoch Photobiol C.* 2005;6(2-3):186-205.
- ^[29] Morales-Torres S, Pastrana-Martínez LM, Figueiredo JL, Faria JL, Silva AMT. Graphene oxide-P25 photocatalysts for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye. *Appl Surf Sci.* 2013;275:361-8.
- ^[30] Zhang Y, Tang ZR, Fu X, Xu YJ. TiO₂-graphene nanocomposites for gas-phase photocatalytic degradation of volatile aromatic pollutant: Is TiO₂-graphene truly different from other TiO₂-carbon composite materials? *ACS Nano.* 2010;4(12):7303-14.
- ^[31] Zhang Y, Tang ZR, Fu X, Xu YJ. Engineering the unique 2D mat of graphene to achieve graphene-TiO nanocomposite for photocatalytic selective transformation: What advantage does graphene have over its forebear carbon nanotube? *ACS Nano.* 2011;5(9):7426-35.
- ^[32] Xu C, Cui A, Xu Y, Fu X. Graphene oxide-TiO₂ composite filtration membranes and their potential application for water purification. *Carbon.* 2013;62:465-71.
- ^[33] Gao P, Liu Z, Tai M, Sun DD, Ng W. Multifunctional graphene oxide-TiO₂ microsphere hierarchical membrane for clean water production. *Appl Catal, B.* 2013;138-139(0):17-25.
- ^[34] Gao Y, Hu M, Mi B. Membrane Surface Modification with TiO₂-Graphene Oxide for Enhanced Photocatalytic Performance. *Journal of Membrane Science.* 2014;455:349-56.
- ^[35] Papageorgiou SK, Katsaros FK, Favvas EP, Romanos GE, Athanasekou CP, Beltsios KG, Tziaila OI, Falaras P. Alginate fibers as photocatalyst immobilizing agents applied in hybrid photocatalytic/ultrafiltration water treatment processes. *Water Res.* 2012;46(6):1858-72.
- ^[36] Athanasekou CP, Morales-Torres S, Likodimos V, Romanos GE, Pastrana-Martínez LM, Falaras P, Faria JL, Figueiredo JL, Silva AMT. Prototype composite membranes of partially reduced graphene oxide/TiO₂ for photocatalytic ultrafiltration water treatment under visible light. *Appl Catal, B.* 2014.

Process intensification by combination of activated carbon supported catalysts and alternative energy sources

Intensificación de procesos combinando catalizadores de carbón activado soportados y fuentes de energía alternativas

V. Calvino-Casilda* and E. Pérez-Mayoral

Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, Facultad de Ciencias (UNED), Senda del Rey 9, 28040, Madrid, España.

*Corresponding author: vcalvino@ccia.uned.es

Abstract

Activated carbons are well known for their catalytic properties and for being used as a catalyst support in heterogeneous catalysis. Activated carbons possess most of the desired properties of a catalyst support; inertness towards unwanted reactions, stability under regeneration and reaction conditions, suitable mechanical properties, tunable surface area, porosity, and the possibility of being manufactured in different size and shape.

On the other hand, the intensification of chemical transformations into valuable products through microwave and ultrasound activation has attracted particular attention in chemical industries in recent decades. Industrial chemical transformations are conventionally carried out by conductive heating by using an external heat source; a slow and inefficient way of transferring energy into the system. On the contrary, microwave irradiation and ultrasound are efficient ways of activating chemical systems. The short reaction time and expanded reaction range offered by microwave and ultrasound activation are appropriate in the development of new strategies for chemical transformations in industrial chemistry. In addition, the combination of activated carbon supported catalysts and microwave and ultrasound activation provides a peculiar activity and selectivity not reproducible under conventional thermal activation in a discontinuous batch reactor.

Resumen

Los carbones activados son bien conocidos por sus propiedades catalíticas y por ser utilizados como soportes en catálisis heterogénea. Los carbones activados poseen muchas de las propiedades deseadas para un soporte catalítico; inactividad hacia reacciones no deseadas, estabilidad bajo condiciones de regeneración y de reacción, buenas propiedades mecánicas, área superficial modificable, porosidad, y posibilidad de ser fabricados en diferentes tamaños y formas.

Por otra parte, la intensificación de transformaciones químicas en productos de alto valor añadido a través de la activación de microondas y los ultrasonidos ha despertado especial interés en las industrias químicas en las últimas décadas. Las transformaciones químicas industriales se llevan a cabo normalmente mediante calentamiento térmico convencional por conducción térmica utilizando una fuente de calor externa, una forma lenta e ineficiente de transferir energía al sistema. Por el contrario, la irradiación microondas y los ultrasonidos son una forma eficaz de activar los sistemas químicos. El corto tiempo de reacción y la gran reactividad mostrada por la

activación microondas y la activación por ultrasonidos resultan apropiadas para el desarrollo de nuevas estrategias para las transformaciones orgánicas en la química industrial. Además, la combinación de catalizadores soportados sobre carbón activado y la activación por microondas y ultrasonidos, proporciona valores de actividad y selectividad característicos, no reproducibles bajo activación térmica convencional en un reactor discontinuo tipo *batch*.

1. Introduction

Industrial chemistry has widely assumed the concept of *Green chemistry* to achieve the fundamental scientific tasks of protecting the environment and human health while simultaneously accomplish commercial profitability [1]. One of the main approaches for achieving this goal is to promote the use of the catalysis. Nowadays, catalysis is of crucial importance for chemical industrial processes [2]. In particular, supported catalysts are of special interest because they allow a higher activity and stabilization due to the fine dispersion of small metallic particles. In addition, they also provide access to a much larger number of catalytically active atoms than in the corresponding bulk metal. In the past, the lack of fundamental understanding of many aspects of the use of carbon in catalysis caused a limited employ of carbon as catalyst and still more as catalyst support. The continuous studies conducted to understand all aspects of the physical and chemical characteristics of carbon materials, and especially of activated carbons (AC); surface area, porosity, and the possibility of controlling the surface chemistry of such materials, is the origin of important researches carried out in industrial chemistry [3-5]. In particular, ACs exhibit optimum properties, performance and stability in both acidic and basic media that let them to be used as catalyst support in multitude of different applications in chemical industries. It has been shown that although the surface area and the shape of carbon porosity may be very important in the preparation and properties of the corresponding catalysts, the role of carbon surface chemistry is also extremely important. All these aspects have to be taking into account when designing an AC supported catalyst.

Other approaches to promote the *Green Chemistry* are to explore alternative reaction conditions and reaction media to perform the desired catalytic chemical transformations with minimal by-products, and if possible, eliminate the use of conventional organic solvents. Some of the important alternative tools include the use of microwave and ultrasound as alternative energy sources.

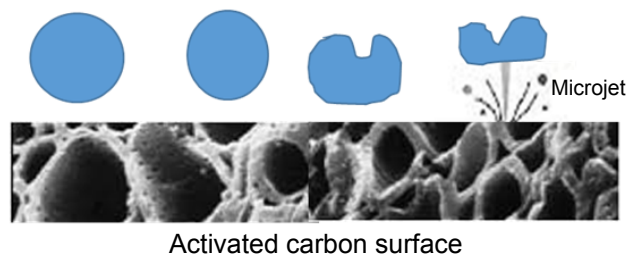
Microwave enhanced chemistry is based on the

efficient heating of materials by microwave dielectric heating effects. Microwave irradiation produces efficient internal heating (in-core volumetric heating) by direct coupling of microwave energy with the molecules of solvent, reagents and catalyst present in the reaction mixture. This phenomenon is dependent on the ability of these specific materials to absorb microwave energy and convert it into heat. Microwave heating usually increases with the dielectric constant of the solvent, and for instance in the presence of hydroxyl groups. Short reaction times (high-speed synthesis), and unique reactive features of microwave-assisted synthesis are ideally suited to the increasingly demanding chemical industry affording high conversions and peculiar selectivities [6,7]. As previously commented, AC catalysts have been used to catalyze efficiently organic synthesis, because of their extended surface area, microporous structure, and high degree of surface reactivity. In addition, carbon materials under microwave activation are very efficient absorbers of microwave energy and convert easily that energy into heat (very "lossy" materials).

On the other hand, ultrasound, an efficient means of activation in synthetic chemistry, have been employed for decades with varied success to accelerate numerous catalytic reactions in homogeneous as well as in heterogeneous systems [8]. This high-energy input enhances mechanical effects in heterogeneous processes and induces new reactivities leading to the formation of unexpected chemical species. In general, sonication presents beneficial effects on the chemical reactivity, besides accelerating the reaction reduces the induction period, and enhance the catalyst efficiency [9]. The sonochemical phenomena is originated from the interaction between a suitable field of acoustic waves and a potentially reacting chemical system; the interaction takes place through the intermediate phenomenon of the acoustic cavitation [10,11]. Cavitation is a physical process that creates, enlarges, and implodes gaseous and vaporous cavities in an irradiated liquid. Cavitation induces very high local temperatures and pressures inside the bubbles (cavities), leading to a turbulent flow of the liquid enhancing mass transfer. The remarkable phenomenon of cavitation makes sonochemistry inimitable.

In sonochemistry, ultrasound forms very fine emulsions in liquid-liquid systems. In case of liquid-solid systems as it is the case of using AC supported catalysts, a cavitation bubble collapses violently (asymmetrically) near the solid surface of the carbon catalyst forming liquid jets targeted at surface (microjets) (Figure 1). These high-speed jets of liquid are driven into the surface of a carbon particle causing localized high temperatures and pressures improving the liquid-solid mass transfer [12]. Kinetic studies of catalyzed heterogeneous reactions show that ultrasound activation increases the reaction rate and determine if this rate is limited by pore diffusion or if it is chemically controlled [13,14]. The ultrasound energy enhances the reaction rate and affects mainly the preexponential factor A in the Arrhenius equation by increasing the number of collisions of reactant molecules, not changing almost the final activation energy. In case of heterogeneous systems, several explanations justify the increase of reaction rate and selectivity observed; the deformation of the

AC catalyst surface that exposes fresh, the highly active surface and the reduction of the diffusion length in the catalyst pores. The local turbulent flow associated with acoustic streaming improves mass transfer between the liquid phase and the surface, increasing the reaction rates. Moreover, ultrasound is capable of cleaning and smoothing the catalyst surface. The intensity of cavitation and therefore reaction rates and/or yields can be affected by the ambient conditions of the heterogeneous system (acoustic power, frequency, system vapour pressure, solvent, ultrasonic intensity, external temperature and pressure, dissolved gases, buffer, sample preparation, etc.) [15].



Activated carbon surface

Figure 1. Asymmetric cavitation collapse of a bubble near the surface of an activated carbon in sonochemistry.

Figura 1. En sonoquímica, colapso asimétrico cavitacional de una burbuja cerca de la superficie de un carbón activado.

2. Microwave assisted organic reactions catalyzed by AC supported catalysts

Basic AC supported catalysts, such as Na- and Cs-Norit or their binary combinations, have been tested in the *N*-alkylation of imidazole and benzimidazole with medium-chain and long-chain alkyl halides (1-bromobutane, 1-bromohexane, 1-bromononane or 1-bromododecane) under microwave activation [16,17]. The main products obtained in the synthesis were the corresponding *N*-alkyl imidazole derivatives, which are key intermediates in the synthesis of important anticonvulsant and bactericidal pharmaceuticals. We have also reported successfully the microwave-assisted *N*-propargylation of imidazole using propargyl bromide [18]. As mentioned previously, carbon materials absorb efficiently microwave energy and convert it into heat. Under these reaction conditions, the reaction temperature during the synthesis increases considerably, the conversion and selectivity of the reaction remarkably improved.

In our group we have also explored the effect of microwaves in the activation of alkaline promoted carbons to perform the *N*-substitution of 2-pyrrolidinone with 1-heptanal (Scheme 1) [19]. The combination of the basicity of the AC catalyst and the microwave activation led to the selective construction of C-N bonds for the synthesis of *N*-1-heptenyl-2-pyrrolidinone derivatives. The product obtained, *N*-substituted- γ -lactam, is used in the synthesis of important neuroexcitatory pharmaceuticals. The substantial enhancing effect in the yield provoked by combination of both microwave irradiation and AC catalysts can generalize for the production of similar fine chemicals. In addition, although a large number of works deals with microwaves activation, only a relatively small number of papers reports the influence of the reaction conditions on the rate and yields of chemical reactions. However, it is important that those parameters are well tuned and controlled

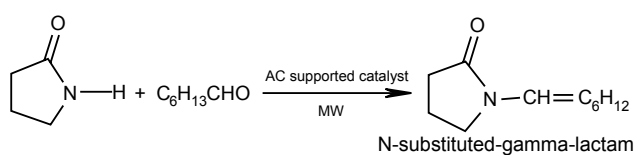
to maximize the microwave effects. In particular, we have found that among all the experimental procedures induced by heterogeneous media employed for the synthesis of numerous chemical compounds, the combination of microwave irradiation with AC catalysts offers interesting prospects and excellent yields under very mild conditions.

3. Ultrasound-assisted organic reactions catalyzed by AC supported catalysts

The ultrasonic activation is possible to apply in the preparation of fine chemical intermediates, which serve as precursors in many industrial processes. ACs have been employed as selective catalysts in the sonochemical activation of this type of reactions [20] since their microporous structure, high degree of surface reactivity, extended surface area and separation make them suitable catalysts to carry out this type of reactions [21]. In addition, the presence of alkaline promoters on the surface of the ACs results in the generation of basic sites on their structures [22] promoting in particular base catalyzed reactions. The combination of activated carbon catalysts and ultrasounds has proved to be very useful in the synthesis of important fine chemical intermediates as the following.

In our group we have synthesized α,β -unsaturated nitriles by sonochemical activation of carbonylic compounds with malononitrile using two basic carbons as catalysts (Na^+ - and Cs^+ -Norit) (Scheme 2). A substantial enhancing effect in yields and selectivities was observed when the basic AC catalysts were activated under ultrasonic waves. This work was the first, reported in literature, in using ACs as catalysts in combination with ultrasounds. As we commented previously, in the sonochemical phenomena, the ultrasonic irradiation has several additional enhancement effects when one of the phases is a solid and especially when this solid acts as catalyst. The microjets of liquid formed under cavitation, bombard the solid surface of the AC catalyst. This fact causes the exposition of unreacted surfaces of the carbon, increasing the interphase surface able to react. Thus, the ultrasound activation shows a positive effect in the reactivity of a chemical reaction, improving the conversion values if compared with those obtained under conventional thermal activation (batch reactor) [23].

We have also proved that nitrogen alkylation occurs easily under sonochemical conditions over alkaline-



Scheme 1. Microwave-assisted synthesis of N-substituted-gamma-lactams using alkaline activated carbon supported catalysts.

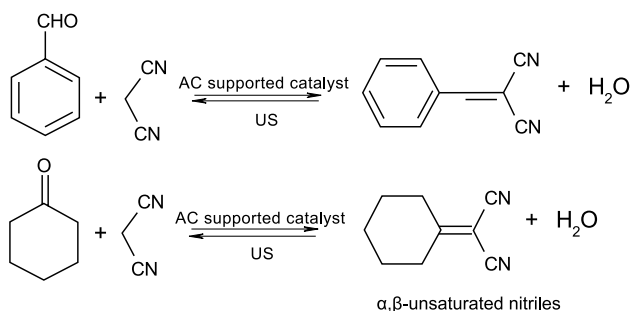
Esquema 1. Activación por microondas de la síntesis de gamma lactamas N-sustituidas utilizando catalizadores alcalinos de carbón activado soportados.

promoted carbon catalysts [24-26]. We reported the alkylation of imidazole with 1-bromobutane under ultrasound activation over alkaline ACs. The main products *N*-alkylimidazoles are important intermediates in the synthesis of antiviral pharmaceuticals. In the case of the bimetallic basic AC catalysts (NaK-Norit, NaCs-Norit and KCs-Norit), prepared by impregnation of a Norit AC with the correspondent binary combination of Na, K and Cs salts, an important enhancing effect was found; 73.3% yield in 60min at room temperature compared to around 30% under conventional thermal activation in an oil bath [27]. It could be observed that imidazole conversion increases in parallel with increasing the basicity of the catalyst.

On the other hand, chalcones are very common chemicals in natural products chemistry and its synthesis is typically carried out via Claisen-Schmidt condensation of aromatic aldehydes with acetophenone under conventional thermal activation. However, several problems are always present due to the long reaction times, the cost of expensive catalysts or difficult work-up. In this context, sonochemistry is presented as a good alternative as offers shorter reaction times and easier work-up procedures to obtain chalcones with higher yields. Our group carried out successfully the synthesis of chalcones with antibacterial activity over alkaline-doped carbons (Na-Norit and Cs-Norit) in absence of any solvent *via* Claisen-Schmidt condensation between benzaldehyde and acetophenone under ultrasound activation [28]. In this green procedure (organic solvent free), chalcones were selectively produced in very high yields (up to 90%). Under these experimental conditions, the formation of environmental hazardous residues is avoided. These solid catalysts can compete with the traditionally used NaOH.

4. Conclusions

The potential of alternative sources of energy (microwave and ultrasound) as tools for process intensification appears to be very promising as it leads to intensification of many processing steps including mass transfer, heat transfer, chemical reaction and separation processes. The present work concentrates in the synthesis of fine chemical intermediates using microwave and ultrasound as method of activation of these chemical reactions. We summarize the degree of process intensification



Scheme 2. Condensation of malononitrile with benzaldehyde (top) or cyclohexanone (bottom) to synthesize α,β -unsaturated nitriles under ultrasound activation over basic activated carbon supported catalysts.

Esquema 2. Condensación de malonitrilo con benzaldehído (arriba) o ciclohexanona (abajo) para sintetizar nitrilos α,β -insaturados bajo activación ultrasónica utilizando catalizadores de carbón activado soportados con propiedades básicas.

achieved in several chemical transformations under these reaction conditions when compared with the conventional approach. In addition, we studied the influence of using a solid catalyst under these activation conditions, and in particular, an activated carbon supported catalyst. Different external parameters related with microwave and sonochemistry have to be well tuned and controlled, to maximize the microwave and sonochemical effects on chemical reactions. In this way, a significant enhancement in the yields of the desired product can be achieved under mild reaction conditions.

5. Acknowledgements

Vanesa Calvino-Casilda acknowledges UNED for the award of a postdoctoral contract (BICI N°38, 15/07/2013). This work has been supported by MICINN (project CTQ2011-27935).

6. References

- [1] Sheldon RA, Arends I, Hanefeld U. Green chemistry and catalysis, Wiley 2007.
- [2] Bartholomew CH, Farrauto RJ. Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, Wiley 2011.
- [3] Rodríguez-Reinoso, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon* 1998; 36: 159-175.
- [4] Marsh, H, Rodríguez Reinoso, F. Activated Carbon, Elsevier 2006.
- [5] Calvino-Casilda V, López-Peinado AJ, Durán-Valle CJ, Martín-Aranda RM. Last Decade of Research on Activated Carbons as Catalytic Support in Chemical Processes *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 2010; 52: 325-380.
- [6] Kappe CO. *Angew. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. Chem. Int. Ed.* 2004; 43: 6250-6284.
- [7] Kappe CO, Stadler A. *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*, Wiley-VCH, 2005.
- [8] Miethchen R. Selected applications of sonochemistry in organic chemistry. *Ultrasonics* 1992; 30: 173-179.
- [9] Mason TJ, in: T.J. Mason (Ed.), *Chemistry with Ultrasound*, Elsevier, London, 1990.
- [10] Margulis MA. Fundamental aspects of sonochemistry. *Ultrasonics* 1992; 30: 152-155.
- [11] Peters D. Ultrasound in materials chemistry. *J. Mater. Chem.* 1996; 6: 1605-1618.
- [12] Toukoniitty B, Mikkola JP, Murzin DY, Salmi T. Utilization of electromagnetic and acoustic irradiation in enhancing heterogeneous catalytic reactions. *Appl. Catal. A: Gen.* 2005; 279:1-22.
- [13] Calvino-Casilda V, Martín-Aranda RM, López-Peinado AJ, Bejblová M, Cejka J. Sonocatalysis and zeolites: An efficient route to prepare N-alkylimidazoles Kinetic aspects. *Appl. Catal. A: Gen.* 2008; 338: 130-5.
- [14] Ferrera-Escudero S, Perozo-Rondón E, Calvino-Casilda V, Casal B, Martín-Aranda RM, López-Peinado AJ, Durán-Valle CJ. The effect of ultrasound on the N-alkylation of imidazole over alkaline carbons: Kinetic aspects, *Appl. Catal. A: Gen.* 2010; 378: 26[15] Thompson LH, Doraiswamy LK. *Sonochemistry: Science and Engineering. Ind Eng Chem Res* 1999; 38: 1215-49.
- [16] Calvino-Casilda V, Martín-Aranda RM, López-Peinado AJ. Microwave assisted green synthesis of long-chain 1-alkylimidazoles and medium-chain 1-alkyl-2-methylimidazoles with antiviral properties catalyzed by basic carbons, *Catal. Lett.* 2009, 129, 281-286.
- [17] Calvino-Casilda V, Martín-Aranda RM, López-Peinado AJ. Green and fast procedure to obtain N-alkylbenzimidazole derivatives under microwave activation, *Environ. Progress & Sust. Energy* 2011, 30 (3), 469-475.
- [18] Calvino-Casilda V, López-Peinado AJ, Fierro JLG, Martín-Aranda RM. Microwave assisted N-propargylation of imidazole using alkaline promoted carbons, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2003; 240: 287-293.
- [19] Calvino-Casilda V, Martín-Aranda RM, López-Peinado AJ. Alkaline carbons as effective catalysts for the microwave-assisted synthesis of N-substituted-gammlactams, *Appl. Catal. A: Gen.* 2011; 398:73-81.
- [20] Rubio-Gómez J, Martín-Aranda RM, Rojas-Cervantes ML, López-González JD, Fierro JLG. Ultrasound enhanced reactions involving activated carbons as catalysts: synthesis of α,β -unsaturated nitriles. *Carbon* 1999; 37: 213-219.
- [21] Radovic LR, Rodríguez-Reinoso F, in: P.A. Throver (Ed.), *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 25, Marcel Dekker, New York, 1997, p. 243.
- [22] Martín-Aranda RM, Rojas-Cervantes ML, López-Peinado AJ, López-González JD. Alkaline carbons as base catalysts: alkylation of imidazole with alkyl halides. *J. Mol. Catal.* 1993; 85: 253-264.
- [23] Rubio-Gómez J, Martín-Aranda RM, Rojas-Cervantes ML, López-González JD, Fierro JLG. Ultrasound enhanced reactions involving activated carbons as catalysts: synthesis of α,β -unsaturated nitriles. *Carbon* 1999; 37: 213-219.
- [24] López-Pestaña JM, Ávila-Rey MJ, Martín-Aranda RM. Ultrasound-promoted N-alkylation of imidazole by solid-base, alkalimetal doped carbons. *Green Chem.*, 2002; 4: 628-630.
- [25] Durán-Valle CJ, Ferrera-Escudero S, Calvino-Casilda V, Díaz-Terán J, Martín-Aranda, RM. The effect of ultrasound on the catalytic activity of alkaline carbons: preparation of N-alkyl imidazoles. *Appl. Surf. Sci.*, 2004; 238: 97-100.
- [26] Ferrera-Escudero S, Perozo-Rondón E, Calvino-Casilda V, Casal B, Martín-Aranda RM, López-Peinado AJ, Durán-Valle CJ, *Appl. Catal. A: Gen.* 2010; 378: 26-32.
- [27] Costarrosa L, Calvino-Casilda V, Ferrera-Escudero S, Duran-Valle CJ, Martín-Aranda RM. Alkylation of imidazole under ultrasound irradiation over alkaline carbons. *Appl Surf Sci* 2006; 252: 6089-92.
- [28] Duran-Valle CJ, Fonseca IM, Calvino-Casilda V, Picallo M, López-Peinado AJ, Martín-Aranda RM. Sonocatalysis and alkaline doped carbons: An efficient method for the synthesis of chalcones in heterogeneous media. *Catal. Today* 2005; 107-8: 500-6.

Methane storage in porous solids: From Activated Carbons to Metal Organic Frameworks

Almacenamiento de metano en sólidos porosos: de Carbones Activados a MOFs

E. V. Ramos-Fernández

Laboratorio de Materiales Avanzados, Departamento de Química Inorgánica-Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080 Alicante, Spain.

*Corresponding author: enrique.ramos@ua.es

Abstract

This paper reviews the most promising Metal Organic frameworks for storing natural gas. I discuss the features that make these materials promising for the application. Furthermore, it also indicates how these materials are evaluated and what requirements need to fulfil for being finally applied.

Resumen

Este artículo pretende resumir qué materiales MOFs son los más prometedores para el almacenamiento de gas natural, cuales son las particularidades que los hacen interesantes para esta aplicación y cómo son evaluadas, en conclusión, qué requerimientos necesitan cumplir para ser aplicados.

1. Introducción

Debido a los descubrimientos de nuevos yacimientos de gas natural (NG) como son los del gas absorbido en la pizarra "shale gas" o los hidratos de metano, el NG puede estar en disposición de reemplazar el petróleo como principal fuente de combustible para el sector del transporte. El NG está principalmente compuesto por metano (CH_4), que es el hidrocarburo con mayor relación H/C, lo cual hace que su combustión produzca una menor cantidad de CO_2 por unidad de energía generada. Además de las ya mencionadas el NG presenta otra atractiva ventaja, y es que la mayoría de países desarrollados ya tienen una red de tuberías que suministran NG en hogares e industrias, la cual se puede usar para el suministro de los vehículos [1-5].

A pesar de las claras ventajas de utilizar NG en lugar de otros hidrocarburos, su uso en vehículos es todavía muy limitado. Esto se debe a una serie de limitaciones tecnológicas que necesitan ser resueltas. La principal es su poca capacidad energética por unidad de volumen (VED) a temperatura y presión ambiente (0.04 MJ L^{-1}) si lo comparamos con la gasolina (32.4 MJ L^{-1}). Lo que en la práctica significa una muy baja autonomía de los vehículos alimentados con metano. La VED se puede incrementar significativamente (hasta 22 MJ L^{-1}) cuando el NG se licúa por presurizado a baja temperatura ($-161.5 \text{ }^\circ\text{C}$). Este procedimiento requiere de tanques criogénicos y hace que su aplicación en vehículos no sea viable. Otra alternativa es la compresión del gas a 200-300 bar a temperatura ambiente. Esto hace que la VED se incremente a 9.2 MJ L^{-1} , sin embargo la necesidad de tanques con paredes muy gruesas y pesadas, así como equipos de compresión multi-etapa hacen también esta opción poco viable para vehículos [4, 6-8].

Debido a la ineficiencia de la licuefacción y compresión del NG, se han propuesto otras

alternativas. La utilización de adsorbentes (sólidos porosos) que puedan almacenar NG a temperatura ambiente y a presiones moderadas fue ya propuesta en los años 70 [9-16]. Así se necesitan adsorbentes que trabajen a temperatura ambiente y bajas presiones permitiendo de esta manera usar tanques ligeros y una sola etapa de compresión. Esto haría el rellanado de los tanques y la utilización del metano mucho más barata y sencilla.

Sin duda alguna, los materiales más estudiados para almacenamiento de gas natural son los carbones activados, dada una serie de razones que todos los lectores de este boletín conocen: alta superficie específica, son baratos, etc. La mayoría de los estudios se centran en la relación que existe entre las propiedades texturales (área superficial, el tamaño y forma del poro) con la capacidad de almacenamiento. Estudios anteriores [2, 12-17] concluyeron que la capacidad de almacenamiento a temperatura ambiente y 35 Bar se maximiza en poros con forma de rendija con un tamaño medio de 7.5 Å. Estos materiales adsorbentes se evalúan a 35 Bar porque es la presión que se puede alcanzar con un compresor de una sola etapa, abaratando el proceso.

Grupos como el del profesor D. Francisco Rodríguez-Reinoso de la Universidad de Alicante han focalizado su investigación no sólo en la producción de carbones activados con las propiedades texturales deseadas, si no en su conformación en forma de monolito, lo cual aumenta el empaquetado del material adsorbente en el interior del tanque, minimizando así, el espacio y consecuentemente aumentando la capacidad volumétrica de dichos materiales. Esto ha hecho que los carbones activados se sitúen muy cerca de su aplicación real [10-16].

Sin embargo, en 2012 el departamento americano de la energía aumentó los requerimientos para el ANG $350 \text{ cm}^3_{\text{STP}} \text{ cm}^{-3}_{\text{Adsorbente}} \text{ (v/v)}$ que es aproximadamente unos VED 12.5 MJ L^{-1} [18, 19]. Estos nuevos requerimientos alejan un poco los carbones activados de estas aplicaciones, ya que la mayor capacidad volumétrica encontrada en carbones activos es de 170 (v/v) [19] y algunos estudios teóricos indican que la mayor capacidad volumétrica teórica para carbones activados es de 198 v/v at 35 bar y temperatura ambiente [20]. Esto no significa que los carbones activados no vayan a jugar un papel importante en ANG, sólo indica que será muy difícil encontrar un material de carbón con esas capacidades. Sin embargo, los carbones activados o en general, los materiales de carbón, poseen otras propiedades como alta conductividad térmica, estabilidad o bajo precio, que hacen que no se puedan descartar para esta aplicación.

En los últimos años ha surgido una nueva clase de materiales como alternativa para el almacenamiento de metano, los llamados *Metal Organic Frameworks* (MOFs). Son materiales cristalinos constituidos por una parte inorgánica (iones metálicos) y una parte orgánica (ligandos orgánicos). Los iones metálicos y los ligandos polimerizan formando cristales que poseen porosidad intrínseca, como se muestra en la Figura 1. La combinación de diferentes iones metálicos que poseen diferente coordinación y con la inmensa cantidad de ligandos orgánicos existentes, hace que esta familia de materiales tenga alrededor de 10.000 miembros [21-42]. Algunas de estas estructuras han mostrado una gran capacidad de adsorción volumétrica, en algunos casos mucho mayor que la alcanzada por el mejor carbón activado. Sin embargo, es importante reseñar que existen muchas discrepancias en la literatura sobre los valores publicados. De hecho el mismo material presenta valores de adsorción volumétrica muy diferentes dependiendo de la publicación en que lo encuentres. Estas inconsistencias se deben principalmente a la falta de rigurosidad en las medidas o a la mala interpretación de los resultados. Un gran número de los grupos que trabajan en el diseño y síntesis de nuevos MOFs, no son expertos en adsorción y generalmente utilizan los resultados de adsorción como prueba de concepto y no realizan un estudio riguroso de los mismos. Obviamente, esta última frase no se puede aplicar a todo el mundo, de ahí la discrepancia en resultados.

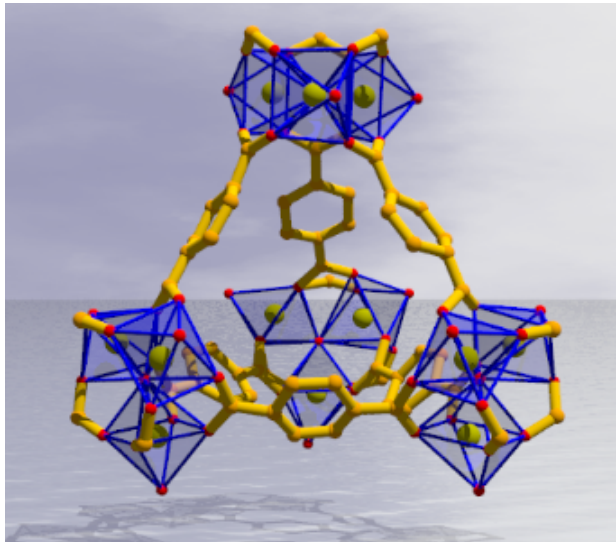


Figure 1. Shows a MOF's supertetrahedra that is the building unit for MIL-101, one of the most stable and utilized MOF.

Figura 1. Muestra un supertetrahedro que son las unidades con las que se construye el MIL-101 unos de los MOF más estables y utilizados.

Este artículo pretende mostrar cuales son los MOFs más prometedores encontrados para almacenamiento de metano así como revisar los métodos de evaluación y los requerimientos para que se puedan aplicar de forma viable.

2. Isotermas de alta presión

La obtención de las isotermas de alta presión conlleva una serie de dificultades experimentales debido a que el gran rango de presiones estudiado, esto hace que nos alejemos de la idealidad de los gases. Por tanto las isotermas a altas presiones sean mucho más difíciles de medir que las isotermas

a bajas presiones. La mayoría de los equipos comerciales que realizan isotermas de alta presión operan usando técnicas gravimétricas o volumétricas (manométricas). Así, como su nombre indica las gravimétricas miden el incremento de masa de la muestra tras la adsorción de metano, mientras que las volumétricas (manométricas) miden los cambios de presión cuando se dosifica metano desde un volumen conocido. En ambos casos debemos estar alerta de los problemas que ambas técnicas tienen y como eso puede afectar a la calidad de los resultados.

Tanto en modo gravimétrico como volumétrico es importante calcular el volumen ocupado por el sólido a analizar. Para ello se utiliza He, estas medidas son importantes para corregir el efecto de flotabilidad (empuje) o el volumen muerto en experimentos gravimétricos y volumétricos, respectivamente. Es importante reseñar que los errores en estas medidas conllevan a un error muy significativo en la isoterma [43-46]. Además de estos efectos, existen otras múltiples fuentes de error, tanto instrumental, asociado a los termopares, medidores de presión, etc, como propiamente experimental: gradientes de temperaturas, etc. Por eso es siempre recomendable hacer un experimento con una celda vacía o con un material no poroso, así se puede comprobar que no existe error en la calibración del equipo. También es importante resaltar que en caso de análisis gravimétrico es muy importante usar metano de alta pureza, ya que pequeñas impurezas de gases que se adsorban más fuertemente introducen un gran error en la medida.

2.1 Adsorción de exceso, absoluta y total

Cuando se realiza una isoterma de adsorción de metano a alta presión, los valores que se obtienen son la *adsorción de exceso*. Esto se define como la diferencia entre la cantidad de adsorbato almacenado en el volumen del sólido poroso (*adsorción absoluta*) y la cantidad que habría en el mismo volumen si no existieran interacción gas-sólido para una presión y temperatura determinada. Este tipo de isotermas presentan un máximo. Esto se debe a que cuando la presión se va incrementado la densidad de la fase adsorbida se incrementa más lentamente que la densidad de la fase no adsorbida (*bulk gas*) puesto que el material empieza a saturarse y el gas se comprime en la fase no adsorbida [43-46].

La *adsorción absoluta* es la cantidad de metano en la fase adsorbida. Este valor es sólo relevante para estudios de modelado o termodinámicos, pero a la hora de encontrar un buen material no es importante, ya que en la práctica también se tiene que tener en cuenta la cantidad de gas en la fase no adsorbida. Por eso normalmente los valores de *adsorción total* son los recomendables para evaluar la capacidad de un material para el almacenamiento de metano.

Los valores de *adsorción total* n_{tot} se pueden calcular con la ecuación: $n_{tot} = n_{exc} + V_p \rho_{gas}(P,T)$ donde, V_p es el volumen de poro y, ρ_{gas} es la densidad del metano a determinada temperatura y presión. La determinación V_p genera un gran error en la interpretación de los datos y hace que sea difícil comparar materiales. En el caso de los carbones activados la determinación de V_p no es sencilla. Durante muchos años se han desarrollado métodos aplicables a las isotermas de adsorción de N_2 a

77K determinadas experimentalmente [47]. En el caso de los MOFs, la determinación de V_p debería ser incluso más sencilla, debido a su naturaleza cristalina. Sin embargo, una parte de la comunidad científica no determina experimentalmente este valor usando isoterma de adsorción de N_2 , sino que se realiza usando el volumen cristalográfico [48, 49]. Esto lleva a discrepancias en los resultados ya que ambos volúmenes pueden ser muy diferentes. Es todavía más sorprendente que muchos trabajos en los que se utilizan MOFs para adsorción de metano, no distinguen entre los diferentes tipos de adsorción; total, absoluta o exceso, lo cual hace muy difícil de interpretar. Esto se debe, como se ha comentado antes, a que mucha gente que trabaja en MOFs (no todos) no tienen el conocimiento necesario para analizar los datos de las isothermas adecuadamente. Es muy recomendable seguir una serie de consejos para unificar y evaluar adecuadamente la ANG en MOFs:

- Incluir la isoterma de adsorción de metano con la celda vacía en la información suplementaria de los artículos científicos [43].
- Indicar si la isoterma esta representada en términos de adsorción de exceso, absoluta o total e indicar que tipo de volumen es usado para calcular la adsorción total [43].
- Cuando se representa la capacidad volumétrica del material se debe indicar como se calculó la densidad del sólido. Si se ha utilizado la densidad cristalográfica, si se ha hecho un *pellet* o la densidad calculada por empaquetamiento (*tap density*). También es importante indicar si el MOF presenta flexibilidad, ya que la densidad del MOF en la fase cerrada es muy diferente a la fase abierta [50-52].

- Cuando se represente los calores iniciales isoestéricos de adsorción es importante describir como se han calculado. Es importante reseñar que la relación Clausius-Clapeyron sólo es aplicable si se describe que método se ha utilizado para interpolar los datos.

2.2 Resumen de los mejores MOFs para almacenamiento de metano

La Tabla 1 muestra los valores de adsorción de metano para diferentes tipos de MOFs. Como se puede ver hay discrepancias entre los valores de adsorción publicados incluso para el mismo material. Así, los valores de adsorción volumétrica publicados para HKUST-1 van desde 184 a 220 v/v a temperatura ambiente y 35 bar. La comparación entre diferentes materiales se hace un poco complicada, pero teniendo en cuenta la gran cantidad de MOFs evaluada en esta Tabla 1, alguna correlación se puede encontrar.

Así, la mayor capacidad gravimétrica a 25 °C y 35 bar está relacionada con la superficie específica (gravimétrica), de esta manera podemos ver que DUT-49 tiene una capacidad gravimétrica de 0.26 $g_{CH_4} g^{-1}$ y una superficie específica de 5476 $m^2 g^{-1}$, NU-111 una capacidad gravimétrica de 0.24 $g_{CH_4} g^{-1}$ y una superficie específica de 4930 $m^2 g^{-1}$ o PCN-68 una capacidad gravimétrica de 0.24 $g_{CH_4} g^{-1}$ y una superficie específica de 5109 $m^2 g^{-1}$. Esta relación de capacidad gravimétrica con superficie específica ha sido también encontrada de forma general para otro tipo de sólidos porosos como carbones activados.

Sin embargo, la capacidad volumétrica de almacenamiento de metano en MOFs no presenta una relación directa con sus propiedades texturales,

Table 1. Crystallographic density, pore volume, surface area and total CH₄ adsorption at 35 bar and near ambient temperature for MOFs.

Tabla 1. Densidad cristalográfica, volumen de poros, área superficial and volumen total de adsorción de CH₄ a 35 bar y temperatura ambiente para MOFs.

Fórmula Química	Nombre común	Densidad cristalográfica (cm ³ /g)	Volumen de Poros (cm ³ /g)	S _{BET} (m ² /g)	S _{Langmuir} (m ² /g)	Adsorción total de CH ₄ (cm ³ /cm ³)	Adsorción total de CH ₄ (cm ³ /g)	Q _{st} a bajo cubrimiento (kJ/mol)	P (bar)	T (°C)	Referencias
Ni ₂ (dobdc)	CPO-27(Ni)	1.195	0.56	-	1593	230	193	-	35	25	[53]
		1.195	0.47	1218	-	214	179	21.4	35	25	[54]
		1.195	0.44	1027	-	206	172	20.2	35	25	[55]
Cu ₃ (btc) ₂	HKUST-1	0.881	0.77	-	2203	225	255	-	35	25	[53]
		0.881	0.75	1663	-	220	250	16.2	35	22	[56]
		0.881	0.67	1850	-	217	246	-	35	30	[56]
		0.881	0.72	-	-	184	209	-	35	30	[57]
Cu ₃ (btc) ₂ + 2% Alox C, 3% grafito	HKUST-1 tablet (3 x 3 mm)	0.582	-	-	-	94	162	-	35	30	[58]
Co ₂ (dobdc)	Co-MOF-74	1.173	0.51	-	1433	221	188	-	35	25	[53]
		1.173	0.48	1056	-	194	165	19.6	35	25	[55]
Cu ₂ (adip)	PCN-14	0.829	0.83	1984	2360	202	244	-	35	25	[53]
		0.829	0.87	1753	2176	235	283	30	35	17	[59]
Mg ₂ (dobdc)	Mg-MOF-74	0.909	0.69	-	1957	200	220	-	35	25	[53]
		0.909	0.61	1332	-	168	184	18.5	35	25	[55]
Mn ₂ (dobdc)	Mn-MOF-74	1.084	0.5	1102	-	176	163	19.1	35	25	[60]
Cu ₃ (tcepbb)	NU-111	0.409	2.09	4930	-	136	333	15	35	25	[61]
Cu ₃ (ptei)	PCN-68	0.38	2.13	5109	6033	126	332	-	35	25	[22]
Cu ₂ (bbcdc)	DUT-49	0.311	2.91	5476	-	113	363	-	35	25	[62]
		AX-21 carbon activado	0.49	1.64	-	4880	154	315	-	35	25

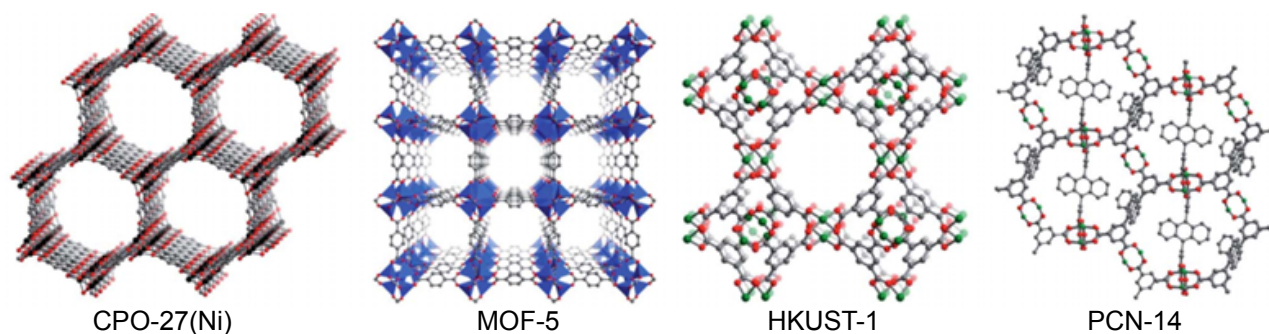


Figure 2. Shows four MOF that are commonly studied in methane storage.

Figura 2. Muestra una serie de MOF que se han estudiado para almacenamiento de metano.

como pudiera ocurrir con carbones activados, es decir, tamaño o forma del poro, etc. Así, los 3 materiales con mayor capacidad volumétrica (HKUST-1, CPO-27 (Ni), PCN-14 mostrados en la Figura 2) tienen una moderada superficie específica $1500 - 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, pero su topología es muy diferente en términos de estructura porosa. El único aspecto común es la presencia de centros de coordinación que no están coordinados con ningún ligando. Estos centros no coordinados tienen cierta afinidad por una molécula tan inerte químicamente como el metano. Se ha demostrado que parte de la adsorción ocurre en esos centros y por tanto, hace pensar que la densidad y fortaleza de estos centros no coordinados es de vital importancia para altas capacidades volumétricas de adsorción [53,59].

Si comparamos los dos materiales con mayor capacidad volumétrica: CPO-27-(Ni) y HKUST-1 (Figura 3), podemos ver que sus superficies específicas son muy diferentes así como sus capacidades gravimétricas de adsorción de metano. Sin embargo, sus capacidades volumétricas de adsorción son muy similares. Para entender estos resultados hay que analizar la cantidad de sitios no coordinados, es decir, la cantidad de Ni^{2+} o Cu^{2+} no-coordinados en la estructura. Si asumimos que cada sitio no-coordinado adsorbe o interacciona con una sola molécula de CH_4 , podemos calcular que capacidad volumétrica tiene cada material debido a los centros de adsorción fuertes. Así, podemos ver que HKUST-1 posee una capacidad volumétrica de 163 v/v debida a los sitios no coordinados mientras que para el CPO-27(Ni) esa capacidad de adsorción es de 172 v/v. El hecho de que HKUST-1 tenga una capacidad gravimétrica mayor está relacionado con su mayor superficie específica, pero la capacidad volumétrica parece estar afectada en mayor medida por las interacciones con los centros no coordinados. Es bien conocido que la fuerza y densidad de centros no coordinados en CPO-27(Ni) es mucho mayor que en HKUST-1, lo que hace que incluso teniendo menor superficie específica (consecuentemente más densidad) las moléculas de metano se puedan empaquetar mejor en este sólido. Esto también se refleja en la pendiente de la isoterma para la muestra CPO-27(Ni), la cual es mucho más acentuada a bajas presiones, indicando una fuerte interacción del metano con el Ni^{2+} [50, 57, 63-65]. Es importante resaltar que en estos MOFs la capacidad volumétrica se ha determinado usando datos cristalográficos. De esta manera el tamaño de cristal y el empaquetamiento del MOF no influyen.

A diferencia de lo que ocurre con sólidos porosos inertes como son los carbones activados, los MOFs

presentan interacciones fuertes con el adsorbato que en muchos casos son tan importantes como la estructura porosa. De esta manera, los MOFs nos dan la posibilidad de no sólo jugar con la estructura porosa del material sino también con los centros no coordinados donde el metano se puede adsorber y empaquetar de forma más eficiente.

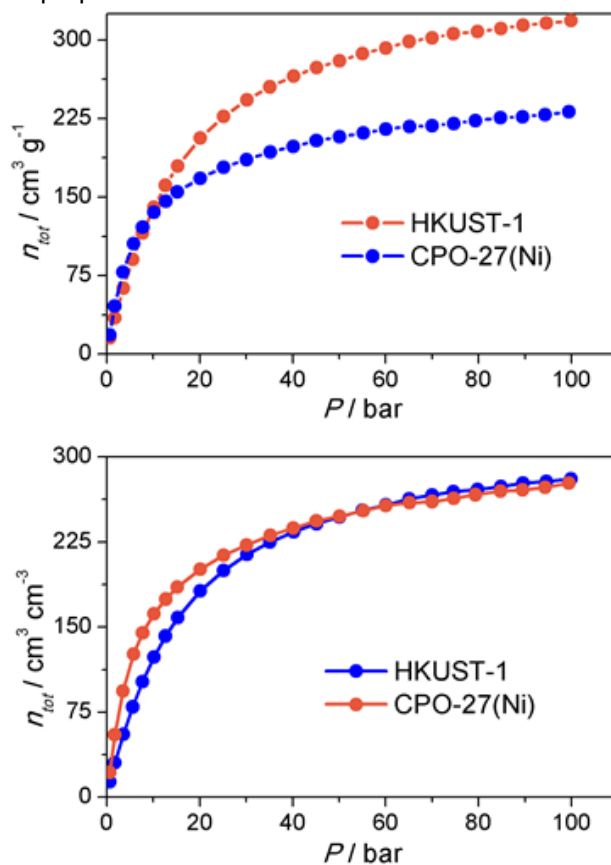


Figure 3. The top graph shows the gravimetric uptake of methane for HKUST-1 and CPO-27(Ni) at room temperature. While the bottom one shows the volumetric uptake. These results are taken for the reference [53].

Figura 3. La grafica superior muestra la capacidad gravimétrica de metano adsorbido en los HKUST-1 y CPO-27(Ni) a temperatura ambiente. Mientras que la gráfica inferior muestra los resultados de adsorción volumétrica. Estos resultados son obtenidos de la referencia [53].

2.3 Requerimientos necesarios para que los sólidos porosos y en particular los MOFs puedan ser aplicados en adsorción de metano

La mayoría de los trabajos publicados hasta ahora están centrados en desarrollar una nueva generación de materiales que tengan altas capacidades de adsorción volumétrica y gravimétrica. Sin embargo este no es el único factor importante para su aplicación final. Hay otros parámetros que están

relacionados con el modo de carga y descarga del tanque, la manera de disipar el calor generado en la adsorción, cómo afectan la impurezas del gas natural al adsorbente, etc., que también son muy importantes [66]. Una primera evaluación de estos problemas parece indicar que son problemas ingenieriles, sin embargo una evaluación más exhaustiva hace pensar que estos problemas no solo son de ingeniería sino que son también intrínsecos al material, por lo tanto deben ser incluidos en el diseño de los nuevos materiales.

2.4 Propiedades térmicas

Es de todos sabido que la adsorción de un gas en un sólido es un proceso exotérmico mientras que la desorción es endotérmica. Esto a nivel de laboratorio no es, en general, un problema importante. Sin embargo, cuando pensamos en el tanque de un coche que necesita adsorber una gran cantidad de metano en un tiempo muy limitado (no queremos estar horas llenando el tanque de nuestro coche) esto empieza a ser problemático. Así se ha encontrado que durante la carga de un tanque relleno con carbón activado, la temperatura se incrementa hasta 80 K [5], como es de esperar la cantidad de metano que se puede adsorber decrece a alta temperatura. También se ha demostrado que tanques rellenos con carbón activado se enfrían hasta 37 K a una velocidad de conducción normal, esto hace que 20 % del gas adsorbido en el tanque no se pueda desorber [67].

Como se puede ver, tanto la adsorción como la desorción producen un remarcable efecto en la capacidad de adsorción y en la cantidad de gas disponible. Desde el punto de vista de la ingeniería se han hecho muchos esfuerzos, como introducir intercambiadores de calor en los tanques, cambiar la geometría de tanque o incluso el material. Todos estos esfuerzos son apropiados para disipar el calor, sin embargo van en contra del precio del tanque, que se incrementa de forma considerable [19, 57].

Desde el punto de vista del material hay dos parámetros con los que se puede jugar para conseguir unos buenos flujos de calor dentro del tanque: capacidad calorífica y conductividad térmica. Altas capacidades caloríficas minimizan la magnitud del cambio de temperatura en el proceso de adsorción-desorción, mientras que altas conductividades térmicas favorecen la disipación de calor durante el proceso de adsorción.

Aunque hay algunos estudios sobre la capacidad calorífica de MOFs, su conductividad térmica ha sido muy poco estudiada. Solo mencionar que los valores que se han encontrado para ambos parámetros son comparables a los valores encontrados para otros sólidos porosos, es decir, muy bajos. Así, las propiedades térmicas de los MOFs no son suficientemente buenas para ser aplicados en ANG. Hay todavía mucho que estudiar y son necesarias soluciones imaginativas [68-70].

2.5 Propiedades mecánicas

Como ya se ha mencionado antes, los estudios que presentan capacidades volumétricas calculan la densidad del MOF usando datos cristalográficos. Desafortunadamente, los MOFs sintetizados son un polvo fino que cuando rellenan un tanque contienen un gran volumen de espacio vacío entre

partículas. Este espacio vacío hace que la densidad de empaquetado (*tap density*) sea sustancialmente más baja que la cristalográfica. Así, la densidad de empaquetado del MOF-5 es de 0.13 g cm^{-3} , 79% más baja que la densidad cristalográfica. Esta baja densidad de empaquetamiento también afecta a la conductividad térmica [71].

Este problema también se presenta en carbones activados, aunque estos son más fáciles de conformar o comprimir sin que su capacidad de almacenamiento decrezca en demasía. Cuando se pretende usar la misma estrategia con MOFs los resultados son muy diferentes y la capacidad de adsorción decrece considerablemente. Por ejemplo, cuando HKUST-1 es compactado se pierde hasta un 66% de la capacidad volumétrica con respecto a su capacidad volumétrica cristalográfica [72, 73]. Algo parecido ocurre con otro de los MOFs que mayor capacidad volumétrica presenta: el CPO-27(Ni) pierde alrededor del 50% de su capacidad [72]. Está claro que el conformado de MOF es todavía un problema muy considerable y que necesita un desarrollo.

3. Conclusiones

Los materiales MOF han demostrado tener un gran potencial para el almacenamiento de metano en términos de capacidades de adsorción. Sin embargo todavía existen una serie de limitaciones que alejan su uso. Desde el punto de vista de capacidad se necesitan desarrollar materiales con un alto número de sitios no coordinados, que además tengan un gran poder para polarizar y atraer varias moléculas de metano. Esto incrementaría aún más su capacidad volumétrica.

Para que los MOFs pasen del laboratorio a las aplicaciones reales, deben mejorar algunas de sus propiedades como capacidad calorífica, conductividad térmica y estabilidad. La opinión de este autor es que los MOFs o carbones activados por sí solos no van cumplir todos estos requisitos. Sin embargo, diseño de materiales compuestos que puedan combinar las ventajas de cada componente, hará que tanto los carbones activados como los MOFs se acerquen a su aplicación.

4. Agradecimientos

EVRF agradece al ministerio de economía y competitividad su Ramón y Cajal 2012.

5. Referencias

- [1] Celzard A, Fierro V. Preparing a suitable material designed for methane storage: A comprehensive report. *Energy Fuels*. 2005;19(2):573-83.
- [2] Lozano-Castello D, Alcaniz-Monge J, De La Casa-Lillo MA, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A. Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials. *Fuel*. 2002;81(14):1777-803.
- [3] Blazek CF, Grimes J, Freman P, Bailey BK, Colucci C. Prepr Pap - Am Chem Soc, Div Fuel Chem. 1994;39:476.
- [4] note 4. International Energy Agency, World Energy Outlook 2011: Are We Entering a Golden Age of Gas, <http://www.worldenergyoutlook.org>.
- [5] Talu O. Proc IVth Int Conf on Fundamentals of Adsorption. 1992.
- [6] Yeh S. An empirical analysis on the adoption of alternative fuel vehicles: The case of natural gas vehicles. *Energy*

Policy. 2007;35(11):5865-75.

[7] note 5. Alternative Fuels Data Center – Fuel Properties Comparison, 2013, http://www.afdc.energy.gov/fuels/fuel_comparison_chart.pdf.

[8] Whyatt G. Issues Affecting Adoption of Natural Gas Fuel in Light- and Heavy-Duty Vehicles. 2010.

[9] Munson RA, Clifton RA. Natural Gas Storage with Zeolites. 1971.

[10] Hashimoto S, Fujimori T, Tanaka H, Urita K, Ohba T, Kanoh H, et al. Anomaly of CH₄ molecular assembly confined in single-wall carbon nanohorn spaces. *J Am Chem Soc.* 2011;133(7):2022-4.

[11] Marsh H, Rodriguez-Reinoso F. Activated Carbon: Elsevier Ltd; 2006.

[12] Molina-Sabio M, Almansa C, Rodriguez-Reinoso F. Phosphoric acid activated carbon discs for methane adsorption. *Carbon.* 2003;41(11):2113-9.

[13] Molina-Sabio M, Rodriguez-Reinoso F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids Surf, A.* 2004;241(1-3):15-25.

[14] Prauchner MJ, Rodriguez-Reinoso F. Preparation of granular activated carbons for adsorption of natural gas. *Microporous Mesoporous Mater.* 2008;109(1-3):581-4.

[15] Ramos-Fernandez JM, Martinez-Escandell M, Rodriguez-Reinoso F. Production of binderless activated carbon monoliths by KOH activation of carbon mesophase materials. *Carbon.* 2008;46(2):384-6.

[16] Rodriguez-Reinoso F, Nakagawa Y, Silvestre-Albero J, Jurez-Galan JM, Molina-Sabio M. Correlation of methane uptake with microporosity and surface area of chemically activated carbons. *Microporous Mesoporous Mater.* 2008;115(3):603-8.

[17] Alcañiz-Monge J, Trautwein G, P^orez-Cadenas M, Rom^o n-Mart^o nez MC. Effects of compression on the textural properties of porous solids. *Microporous Mesoporous Mater.* 2009;126(3):291-301.

[18] NOTE 19. Methane Opportunities for Vehicular Energy, Advanced Research Project Agency – Energy, US Dept of Energy, Funding Opportunity no DE-FOA-0000672. 2012.

[19] Cook TL, Komodromos C, Quinn DF, Ragan S. Carbon Materials for Advanced Technologies. 1999.

[20] Matranga KR, Myers AL, Glandt ED. *Chem Eng Sci.* 1992;47:569.

[21] Wu H, Yildirim T, Zhou W. Exceptional mechanical stability of highly porous zirconium metal-organic framework UiO-66 and its important implications. *J Phys Chem Lett.* 2013;4(6):925-30.

[22] Wilmer CE, Farha OK, Yildirim T, Eryazici I, Krungleviciute V, Sarjeant AA, et al. Gram-scale, high-yield synthesis of a robust metal-organic framework for storing methane and other gases. *Energy Environ Sci.* 2013;6(4):1158-63.

[23] Rao X, Cai J, Yu J, He Y, Wu C, Zhou W, et al. A microporous metal-organic framework with both open metal and Lewis basic pyridyl sites for high C₂H₂ and CH₄ storage at room temperature. *Chem Commun.* 2013;49(60):6719-21.

[24] Duan X, Yu J, Cai J, He Y, Wu C, Zhou W, et al. A microporous metal-organic framework of a rare sty topology for high CH₄ storage at room temperature. *Chem Commun.* 2013;49(20):2043-5.

[25] Zhou HC, Long JR, Yaghi OM. Introduction to metal-organic frameworks. *Chem Rev.* 2012;112(2):673-4.

[26] Yilmaz B, Trukhan N, Muller U. Industrial outlook on zeolites and metal organic frameworks. *Chin J Catal.* 2012;33(1):3-10.

[27] Wilmer CE, Leaf M, Lee CY, Farha OK, Hauser BG, Hupp JT, et al. Large-scale screening of hypothetical metal-organic frameworks. *Nat Chem.* 2012;4(2):83-9.

[28] He Y, Zhou W, Krishna R, Chen B. Microporous metal-organic frameworks for storage and separation of small

hydrocarbons. *Chem Commun.* 2012;48(97):11813-31.

[29] Moellmer J, Moeller A, Dreisbach F, Glaeser R, Staudt R. High pressure adsorption of hydrogen, nitrogen, carbon dioxide and methane on the metal-organic framework HKUST-1. *Microporous Mesoporous Mater.* 2011;138(1-3):140-8.

[30] Herm ZR, Swisher JA, Smit B, Krishna R, Long JR. Metal-organic frameworks as adsorbents for hydrogen purification and precombustion carbon dioxide capture. *J Am Chem Soc.* 2011;133(15):5664-7.

[31] Han D, Jiang FL, Wu MY, Chen L, Chen QH, Hong MC. A non-interpenetrated porous metal-organic framework with high gas-uptake capacity. *Chem Commun.* 2011;47(35):9861-3.

[32] Guo Z, Wu H, Srinivas G, Zhou Y, Xiang S, Chen Z, et al. A metal-organic framework with optimized open metal sites and pore spaces for high methane storage at room temperature. *Angew Chem, Int Ed Engl.* 2011;50(14):3178-81.

[33] Grunker R, Senkovska I, Biedermann R, Klein N, Lohé MR, Müller P, et al. A highly porous flexible Metal-Organic Framework with corundum topology. *Chem Commun.* 2011;47(1):490-2.

[34] Juan-Alcaniz J, Gielisse R, Lago AB, Ramos-Fernandez EV, Serra-Crespo P, Devic T, et al. Towards acid MOFs - catalytic performance of sulfonic acid functionalized architectures. *Catal Sci Technol.* 2013;3(9):2311-8.

[35] Serra-Crespo P, Gobechiya E, Ramos-Fernandez EV, Juan-Alcaniz J, Martinez-Joaristi A, Stavitski E, et al. Interplay of Metal Node and Amine Functionality in NH₂-MIL-53: Modulating Breathing Behavior through Intra-framework Interactions. *Langmuir.* 2012;28(35):12916-22.

[36] Ramos-Fernandez EV, Pieters C, van der Linden B, Juan-Alcaniz J, Serra-Crespo P, Verhoeven MWGM, et al. Highly dispersed platinum in metal organic framework NH₂-MIL-101(Al) containing phosphotungstic acid - Characterization and catalytic performance. *J Catal.* 2012;289:42-52.

[37] Juan-Alcaniz J, Goesten MG, Ramos-Fernandez EV, Gascon J, Kapteijn F. Towards efficient polyoxometalate encapsulation in MIL-100(Cr): influence of synthesis conditions. *New J Chem.* 2012;36(4):977-87.

[38] Goesten MG, Gupta KBSS, Ramos-Fernandez EV, Khajavi H, Gascon J, Kapteijn F. Chloromethylation as a functionalisation pathway for metal-organic frameworks. *Crystengcomm.* 2012;14(12):4109-11.

[39] Goesten MG, Juan-Alcaniz J, Ramos-Fernandez EV, Gupta KBSS, Stavitski E, van Bekkum H, et al. Sulfation of metal-organic frameworks: Opportunities for acid catalysis and proton conductivity. *J Catal.* 2011;281(1):177-87.

[40] Serra-Crespo P, Ramos-Fernandez EV, Gascon J, Kapteijn F. Synthesis and Characterization of an Amino Functionalized MIL-101(Al): Separation and Catalytic Properties. *Chem Mater.* 2011;23(10):2565-72.

[41] Ramos-Fernandez EV, Garcia-Domingos M, Juan-Alcaniz J, Gascon J, Kapteijn F. MOFs meet monoliths: Hierarchical structuring metal organic framework catalysts. *Appl Catal a-Gen.* 2011;391(1-2):261-7.

[42] Juan-Alcaniz J, Ramos-Fernandez EV, Lafont U, Gascon J, Kapteijn F. Building MOF bottles around phosphotungstic acid ships: One-pot synthesis of bifunctional polyoxometalate-MIL-101 catalysts. *J Catal.* 2010;269(1):229-41.

[43] Gross KJ, Carrington KR, Barcelo S, Karkamkar A, Purewal J, Ma S. Recommended Best Practices for the Characterization of Storage Properties of Hydrogen Storage Materials. 2010.

[44] Sircar S. Gibbsian surface excess for gas adsorption - Revisited. *Ind Eng Chem Res.* 1999;38(10):3670-82.

[45] Murata K, El-Merraoui M, Kaneko K. A new determination method of absolute adsorption isotherm of supercritical gases under high pressure with a special relevance to density-functional theory study. *J Chem Phys.* 2001;114(9):4196-205.

- [46] Gumma S, Talu O. Net adsorption: A thermodynamic framework for supercritical gas adsorption and storage in porous solids. *Langmuir*. 2010;26(22):17013-23.
- [47] Gurvitsch L. *J Phys Chem Soc Russ*. 1915;47.
- [48] Poirier E, Dailly A. Investigation of the hydrogen state in IRMOF-1 from measurements and modeling of adsorption isotherms at high gas densities. *J Phys Chem C*. 2008;112(33):13047-52.
- [49] Kitagawa S, Kitaura R, Noro SI. Functional porous coordination polymers. *Angew Chem, Int Ed Engl*. 2004;43(18):2334-75.
- [50] Zhou W, Wu H, Yildirim T. Enhanced H₂ adsorption in isostructural metal-organic frameworks with open metal sites: Strong dependence of the binding strength on metal ions. *J Am Chem Soc*. 2008;130(46):15268-9.
- [51] Zhou W, Wu H, Hartman MR, Yildirim T. Hydrogen and methane adsorption in metal-organic frameworks: A high-pressure volumetric study. *J Phys Chem C*. 2007;111(44):16131-7.
- [52] Zhou W. Methane storage in porous metal-organic frameworks: Current records and future perspectives. *Chem Rec*. 2010;10(3):200-4.
- [53] Mason JA, Veenstra M, Long JR. Evaluating metal-organic frameworks for natural gas storage. *Chem Sci*. 2014;5(1):32-51.
- [54] Dietzel PDC, Besikiotis V, Blom R. Application of metal-organic frameworks with coordinatively unsaturated metal sites in storage and separation of methane and carbon dioxide. *J Mater Chem*. 2009;19(39):7362-70.
- [55] Wu H, Zhou W, Yildirim T. High-capacity methane storage in metal-organic frameworks M₂(dhtp): The important role of open metal sites. *J Am Chem Soc*. 2009;131(13):4995-5000.
- [56] Wiersum AD, Chang JS, Serre C, Llewellyn PL. An adsorbent performance indicator as a first step evaluation of novel sorbents for gas separations: Application to metal-organic frameworks. *Langmuir*. 2013;29(10):3301-9.
- [57] Getzschmann J, Senkowska I, Wallacher D, Tovar M, Fairen-Jimenez D, Dören T, et al. Methane storage mechanism in the metal-organic framework Cu₃(btc)₂: An in situ neutron diffraction study. *Microporous Mesoporous Mater*. 2010;136(1-3):50-8.
- [58] Sillar K, Sauer J. Ab initio prediction of adsorption isotherms for small molecules in metal-organic frameworks: The effect of lateral interactions for methane/CPO-27-Mg. *J Am Chem Soc*. 2012;134(44):18354-65.
- [59] Ma S, Sun D, Simmons JM, Collier CD, Yuan D, Zhou HC. Metal-organic framework from an anthracene derivative containing nanoscopic cages exhibiting high methane uptake. *J Am Chem Soc*. 2008;130(3):1012-6.
- [60] Wu H, Simmons JM, Liu Y, Brown CM, Wang XS, Shengqian M, et al. Metal-organic frameworks with exceptionally high methane uptake: Where and how is methane stored? *Chem - Eur J*. 2010;16(17):5205-14.
- [61] Peng Y, Srinivas G, Wilmer CE, Eryazici I, Snurr RQ, Hupp JT, et al. Simultaneously high gravimetric and volumetric methane uptake characteristics of the metal-organic framework NU-111. *Chem Commun*. 2013;49(29):2992-4.
- [62] Morris RE, Wheatley PS. Gas storage in nanoporous materials. *Angew Chem, Int Ed Engl*. 2008;47(27):4966-81.
- [63] Wu H, Simmons JM, Srinivas G, Zhou W, Yildirim T. Adsorption sites and binding nature of CO₂ in prototypical metal-organic frameworks: A combined neutron diffraction and first-principles study. *J Phys Chem Lett*. 2010;1(13):1946-51.
- [64] Chowdhury P, Mekala S, Dreisbach F, Gumma S. Adsorption of CO, CO₂ and CH₄ on Cu-BTC and MIL-101 metal organic frameworks: Effect of open metal sites and adsorbate polarity. *Microporous Mesoporous Mater*. 2012;152:246-52.
- [65] Dietzel PDC, Johnsen RE, Fjellvog H, Bordiga S, Groppo E, Chavan S, et al. Adsorption properties and structure of CO₂ adsorbed on open coordination sites of metal-organic framework Ni₂(dhtp) from gas adsorption, IR spectroscopy and X-ray diffraction. *Chem Commun*. 2008(41):5125-7.
- [66] Mota JPB. Impact of gas composition on natural gas storage by adsorption. *AIChE Journal*. 1999;45(5):986-96.
- [67] Chang KJ, Talu O. Behavior and performance of adsorptive natural gas storage cylinders during discharge. *Appl Therm Eng*. 1996;16(5 SPEC. ISS.):359-74.
- [68] Mu B, Walton KS. Thermal analysis and heat capacity study of metal-organic frameworks. *J Phys Chem C*. 2011;115(46):22748-54.
- [69] Liu D, Purewal JJ, Yang J, Sudik A, Maurer S, Mueller U, et al. MOF-5 composites exhibiting improved thermal conductivity. *Int J Hydrogen Energy*. 2012;37(7):6109-17.
- [70] Huang BL, Ni Z, Millward A, McGaughey AJH, Uher C, Kaviani M, et al. Thermal conductivity of a metal-organic framework (MOF-5): Part II. Measurement. *Int J Heat Mass Transfer*. 2007;50(3-4):405-11.
- [71] Purewal JJ, Liu D, Yang J, Sudik A, Siegel DJ, Maurer S, et al. Increased volumetric hydrogen uptake of MOF-5 by powder densification. *Int J Hydrogen Energy*. 2012;37(3):2723-7.
- [72] Tagliabue M, Rizzo C, Millini R, Dietzel PDC, Blom R, Zanardi S. *J Porous Mater*. 2011;18:289-96.
- [73] Cavenati S, Grande CA, Rodrigues AE, Kiener C, Muller U. Metal organic framework adsorbent for biogas upgrading. *Ind Eng Chem Res*. 2008;47(16):6333-5.

RESEÑA. XII Reunión del Grupo Español del Carbón. Madrid, 20 a 23 de Octubre de 2013

Francisco Heras y Juan J. Rodríguez

S.D. de Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Madrid

Como muchos de vosotros sabéis, del 20 al 23 del pasado mes de Octubre de 2013, tuvo lugar la XII Reunión del Grupo Español del Carbón. Esta edición estuvo organizada por la Sección de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Madrid y la Escuela de Ingenieros de Minas de la Universidad Politécnica de Madrid, cuyo magnífico edificio histórico sirvió de sede para la Reunión. Los resultados de participación no pudieron ser mejores, confirmando que, pese a la difícil situación económica que atraviesa la investigación en nuestro país, todos los que formamos parte de esta gran familia seguimos creyendo en las Reuniones bianuales del GEC como el valioso foro de encuentro humano y científico que desde sus comienzos ha sido, con la mirada especialmente dirigida a los más jóvenes.

En Madrid tuvimos el placer de contar con en torno a 150 asistentes, pertenecientes a más de 30 grupos de investigación procedentes de toda la geografía española, así como de otros países, como Portugal o México. Las representaciones más numerosas procedieron de los Institutos Nacional del Carbón y Carboquímica del CSIC y de las Universidades de Alicante, Extremadura, Granada, Málaga y Madrid. Se presentaron 54 comunicaciones orales (5 de ellas como "keynotes") y más de 100 en formato póster.

La distribución fue bastante homogénea por temas científicos, si bien fueron "Preparación y caracterización de materiales carbonosos", "Adsorción y almacenamiento de gases" y "Nanomateriales, grafenos y otros materiales avanzados" los temas sobre los que se presentaron más contribuciones orales, en torno al 55% del total, seguidos por "Aplicaciones catalíticas y Tecnologías para el uso sostenible del carbón", con un 33% de las comunicaciones orales, dedicándose el resto a "Aplicaciones energéticas" y "Otros temas". Además, tuvimos la suerte de poder disfrutar de dos excelentes conferencias plenarias, a cargo de Juan Adánez (Instituto de Carboquímica - CSIC), quien nos habló de la situación actual y futura de la tecnología de combustión con transportadores de oxígeno sólidos ("chemical looping combustión") y de Mauricio Terrones (Penn St. University), de cuya mano pudimos conocer los últimos avances sobre modificación de crecimiento de nanotubos de carbono y otros nanomateriales mediante elementos dopantes.

Por último (mera cuestión cronológica, no por menos importante) queremos destacar la indiscutible calidad científica de todos los trabajos presentados al Premio Jóvenes Investigadores, especialmente los finalistas, todos ellos merecedores sin duda del Premio. Demuestra el enorme potencial investigador de nuestro país, que constituye quizá el más valioso "recurso natural", aunque haya quienes muestren más querencia por otros proyectos de inversión. Y como no sólo de carbón vive el hombre (y la mujer, entiéndase el término en epiceno), tras las

intensas jornadas de sesiones científicas tuvimos la oportunidad de disfrutar de lo que, quizá, es lo mejor que Madrid ofrece a sus visitantes: su historia y sus tradiciones (y pocas más gratificantes que esa del "tapeo").

Por todo ello, los que sufrimos y disfrutamos a la par la organización de la Reunión queremos expresar nuestro más sincero agradecimiento a todos los participantes, incluyendo a los que quisieron pero no pudieron estar, así como a las Universidades Autónoma y Politécnica de Madrid, por el apoyo recibido para la realización del evento.

Finalmente nos batimos, y el éxito se debe a todos vosotros. Muchas gracias.



Foto de grupo en el Salón de Actos del Edificio Histórico de la Escuela de Minas de la UPM, donde se desarrollaron las sesiones orales.

Socios protectores del Grupo Español del carbón