

Indice

Presentación	1
Materiales de carbono a partir de Lignina	2
Reseña Tesis Doctoral: Preparación y caracterización de fibras de carbón activadas. Aplicación en la reacción de deshidrogenación oxidativa de etilbenceno a estireno.....	9
Reseña Tesis Doctoral: Almacenamiento de energía eléctrica en materiales carbonosos y materiales compuestos carbón/polímero conductor: supercondensadores y almacenamiento electroquímico de hidrógeno.....	9
Reseña. Premios de Investigación de la Real Academia de Doctores de España	10
In Memoriam: Philip L. Walker, Jr.	11
Actividades GEC. CESEP '09.....	11

Junta Directiva del GEC

Presidente:
Rosa Menéndez López

Vicepresidente:
Diego Cazorla Amorós

Secretario:
José Rodríguez Mirasol

Tesorero:
M^a Jesús Lázaro Elorri

Vocales:
Ignacio Martín Gullón
J. Angel Menéndez Díaz
Francisco Carrasco Marín
M^a Victoria López Ramón
Francisco García Labiano
Fco. Javier Narciso Romero

Edición

Dirección:
J. Angel Menéndez Díaz

Equipo Editorial:
Ignacio Martín Gullón
Ana Arenillas de la Puente

Presentación



Es un auténtico placer presentar el que constituye nuestro duodécimo boletín. Dentro de la variada temática que nos ofrece el mundo del carbón y de los materiales de carbón o de carbono, se inicia el recorrido por sus contenidos con la lignina como precursor de materiales de carbono, aportación que llega desde la Universidad de Málaga, y se termina con el desarrollo de catalizadores para la reducción de óxidos de nitrógeno, en esta ocasión desde el Instituto de Carboquímica del CSIC en Zaragoza, es decir se culmina con aspectos relacionados con la reducción del impacto medio ambiental.

Una noticia triste, de la que se ofrece una reseña, ha sido el fallecimiento del que puede ser considerado, sin lugar a duda, uno de nuestros maestros, el Profesor Philip Walker, quien deja un importante legado científico y una importante escuela. En el otro lado de la balanza está la buena noticia de la concesión del 2009 Henry H. Storch Award a un buen amigo y también excelente científico, el Profesor Akira Tomita de la Universidad de Tohoku, a quien quiero enviar mi más sincera felicitación desde estas líneas. El Profesor Tomita ha sido un ardiente promotor y divulgador a nivel internacional de la actividad de los científicos españoles en el campo del carbón y los materiales de carbono. Felicitar también a nuestra compañera Alicia Boyano, por el premio de investigación de la Real Academia de Doctores de España.

Las actividades del GEC siguen a buen ritmo. La organización del CESEP '09 en Torremolinos, que tendrá lugar del 26 al 29 de Octubre, y que están llevando de una forma impecable nuestros compañeros de la Universidad de Málaga, con la ayuda inestimable de nuestro vicepresidente (Diego Cazorla) desde la Universidad de Alicante. A parte de un extraordinario esfuerzo, supone el concentrar en nuestro país y bajo los auspicios del Grupo Español del Carbón a los más relevantes científicos del campo de los materiales de carbono para

almacenamiento energético y medio ambiente. Se han recibido un total de 171 trabajos y se espera que de su discusión surjan nuevas e importantes actuaciones de cara al futuro.

Materiales y energía son prioridades absolutas a nivel mundial para la solución de problemas graves relacionados con la garantía del suministro energético sin perjuicio del medio ambiente. Los materiales de carbono no son ajenos, están llamados a jugar un importante papel en este contexto, encontrando aplicación en el desarrollo de renovables, en la reducción del impacto derivado de la utilización de combustibles fósiles e incluso en el campo de la nuclear. Son estos temas que iremos desgranando en futuras ediciones.

Más próxima en el calendario esta la Conferencia Internacional CARBON, que este año se celebrará en Biarritz, en el mes de Junio. Será la última bajo Presidencia española, ya que corresponde convocar elecciones y el nuevo chair (spokeperson) iniciará su actividad a partir de la próxima que se celebrará el año que viene en Clemson (EEUU).

En el tiempo que resta nos queda pendiente el lanzamiento o materialización de la iniciativa de nuestros jóvenes investigadores para elaborar un "Think Tank" a través de la organización de un Workshop Internacional en 2010, presumiblemente en Málaga. El propósito de esta iniciativa es convertirse en un encuentro europeo de investigadores con objetivos comunes en cuanto a sus actividades de investigación, para unificar esfuerzos analizando el estado del arte y estableciendo cuáles deben ser las líneas de actuación de futuro en este campo. Otro de los objetivos que se persigue es la creación de un instrumento o red que permita establecer alianzas y colaboraciones entre los investigadores en el área del carbón de los distintos países europeos. Para ello se tratarán cuatro grandes ejes en torno al papel del carbón y los materiales de carbono en: i) la generación, conversión y almacenamiento de energía, ii) el tratamiento de aguas residuales, iii) el desarrollo de nuevos materiales, procesos y tecnología, y iv) la protección medioambiental.

Por último agradecer, una vez más, la inestimable labor de nuestro grupo editorial y a todos aquellos que participáis en este número por vuestras contribuciones.

Materiales de Carbono a partir de Lignina

Jorge Bedía, Juana M^a Rosas, María D. Marqués, M. Olga Guerrero-Pérez, Ramiro R. Ruiz-Rosas
Luis M. Cotoruelo, José Rodríguez-Mirasol y Tomás Cordero

Grupo TERMA (TEP-184), Departamento de Ingeniería Química.

Facultad de Ciencias y Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales
Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071-Málaga

1. Introducción

La lignina es uno de los constituyentes básicos de la madera y otras materias vegetales. El contenido en lignina de las plantas es variable según la especie; y dentro de una misma especie varía según la porción de árbol que se tome, no obstante se puede considerar que los materiales lignocelulósicos están constituidos por aproximadamente, un 25 % de lignina. Su misión fundamental es cementar las fibras de celulosa de la madera y proporcionar rigidez a las mismas. No se conoce un método de separar cuantitativamente la lignina de la madera sin alterar su estructura. De ahí que en función del método de separación empleado se obtengan ligninas con diferentes denominaciones (lignina kraft, Alcell, Klason, Björkman, etc.). La lignina puede considerarse una red polimérica tridimensional al azar formada por unidades de fenilpropano unidas entre sí en diferentes posiciones (Figura 1). En cuanto al grado de polimerización, resulta difícil de establecer correctamente, dada la ruptura hidrolítica que inevitablemente acompaña a la extracción. Lo que sí parece evidente, de todas las estructuras propuestas para las ligninas, es el gran contenido de núcleos aromáticos, lo cual, en principio, favorecería un mejor ordenamiento tras un eventual tratamiento térmico, que en el caso de otros polímeros naturales como la celulosa.

La fabricación de pastas químicas de celulosa constituye la fuente más importante de lignina. Los dos procedimientos químicos más utilizados por la industria papelera son el proceso al bisulfito y el proceso al sulfato.

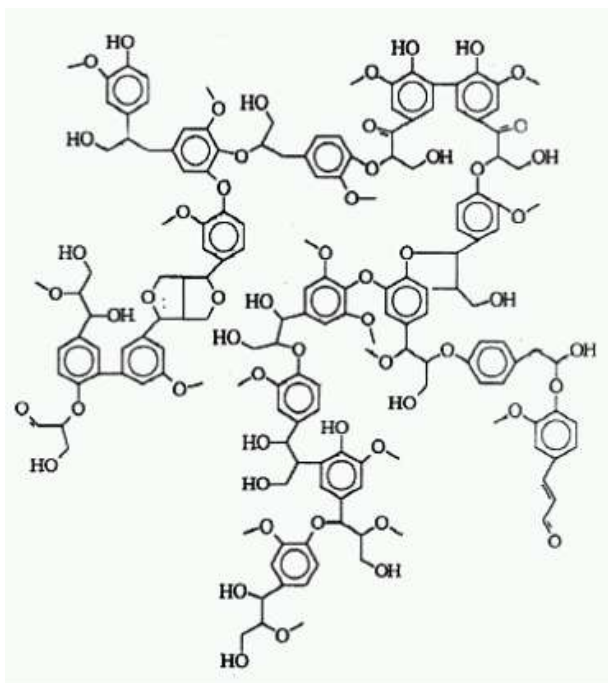


Fig 1. Estructura de la lignina de coníferas propuesta por Adler (adaptado de ref. [3]).

En este último proceso se genera la llamada pasta kraft, que es la de mayor importancia comercial dentro del sector y de la que se obtiene la denominada lignina kraft. En ambos procesos, como consecuencia de la digestión de la madera se obtiene la pasta de celulosa y una lejía negra. La lignina disuelta en la lejía negra, usualmente se quema, previa evaporación, dentro del ciclo de recuperación de reactivos, aprovechándose su poder calorífico. La posibilidad de procesar parte de estas lejías negras por métodos alternativos resulta muy interesante para estas industrias, ya que permite elevar la capacidad de producción de pasta sin necesidad de readaptar la línea de evaporación, lo que requeriría fuertes inversiones.

De acuerdo con el "International Lignin Institute", actualmente, en el mundo, se generan entre 40 y 50 millones de toneladas de lignina por año, tratándose la mayoría como un residuo no comercializable. Una posible vía de aprovechamiento es su uso como materia prima, el interés tecnológico de la lignina como materia prima radica en su abundancia natural y gran producción y en que tiene un elevado contenido en carbono (fundamentalmente como anillos aromáticos) [1,2].

En nuestro grupo de investigación se ha estudiado el posible aprovechamiento tecnológico de las ligninas vía diferentes tratamientos termoquímicos. Así, por carbonización se han obtenido materiales que tratados a altas temperaturas producen materiales carbonosos altamente ordenados [4]. Por gasificación parcial de los carbonizados se pueden obtener carbones activos [5,6,7], al igual que por pirólisis catalizada de la lignina con catalizadores tipo Friedel-Crafts como $ZnCl_2$ y H_3PO_4 [8,9]. La lignina también se ha empleado como precursor para la obtención de tamices moleculares de carbono por tratamiento a altas temperaturas o por deposición controlada de carbono pirolítico [10,11] y de nanofibras/nanotubos de carbono por la técnica de electrohilado [12].

2. Posibilidades de aprovechamiento termoquímico de la lignina.

Una posible vía de aprovechamiento de las ligninas es el empleo de procesos de transformación de naturaleza termoquímica. En este sentido se ha estudiado la pirólisis y el hidrocrackeo para la obtención de distintos productos ligeros y negro de humo. La gasificación de ligninas y lejías negras se ha estudiado también dentro de este grupo de técnicas [13,14,15]. La Figura 2 representa un esquema de las posibilidades de aprovechamiento de la lignina por vía termoquímica. Cabe destacar, por su potencial interés comercial a corto y medio plazo, la preparación de carbones activos [5,6,7,8,9] fibras de carbono [12,16,17] y carbones altamente

ordenados [4], además de materiales con posibles aplicaciones en procesos de adsorción, catálisis, separación de gases y materiales compuestos C/C.

PROCESOS TERMOQUÍMICOS

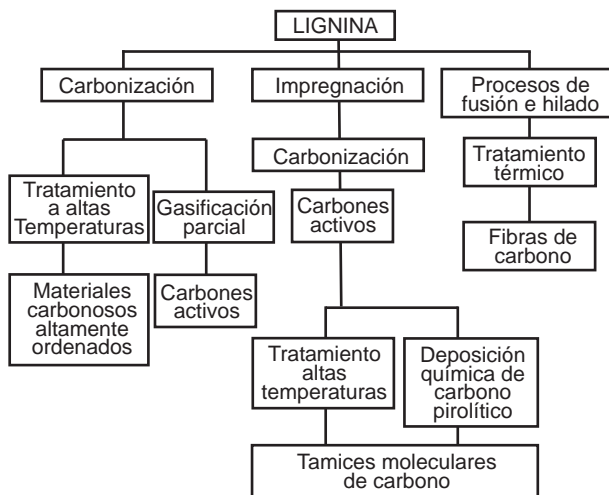


Fig 2. Posibles procesos para el aprovechamiento de lignina por vía termoquímica.

3. Proceso de Carbonización.

Durante la carbonización la mayoría de los heteroátomos presentes (principalmente hidrógeno, oxígeno y trazas de azufre y nitrógeno) se eliminan en forma gaseosa por descomposición pirolítica. Los átomos libres de carbono elemental se agrupan en formaciones cristalográficas organizadas conocidas como cristales grafiticos elementales. La unión de estos cristales es irregular, quedando intersticios libres entre ellos que se llenan o bloquean por carbono desorganizado.

Se ha estudiado la de carbonización de lignina Kraft en atmósfera inerte (N_2 150 cm^3 (STP)/min), en un horno tubular y a temperaturas finales comprendidas entre 350 y 900 °C, a una velocidad de 10 °C/min y manteniendo la temperatura final durante 2 h. La Figura 3 presenta los espectros IR de la lignina baja en cenizas (LBC), de un carbonizado a 350 °C (LBC350/3.2c) y de un carbonizado a 800 °C (I4.4c), puede observarse que las bandas asignadas a los grupos funcionales presentes en la lignina se hacen más débiles al tratarla a 350 °C y desaparecen cuando la carbonización tiene lugar a temperaturas superiores a 550 °C, así por ejemplo la muestra tratada a 800 °C presenta un espectro prácticamente plano, lo que revela una pérdida importante de grupos funcionales, que va acompañada de un aumento en la cantidad de carbono, determinado por análisis elemental, de las muestras. Los rendimientos de carbonización, los contenidos en cenizas y el análisis elemental de algunos carbonizados de lignina se presentan en la Tabla 1, como puede verse el rendimiento disminuye a medida que aumenta la temperatura de carbonización, manteniéndose constante a partir de 700 °C en torno a un 39 %. En cuanto al análisis elemental los resultados confirman el aumento del grado de carbonización, alcanzándose un valor de un 98% en C para una temperatura de 900 °C mientras que H y O caen a valores muy bajos como consecuencia de la desvolatilización y pérdida de grupos funcionales señalada.

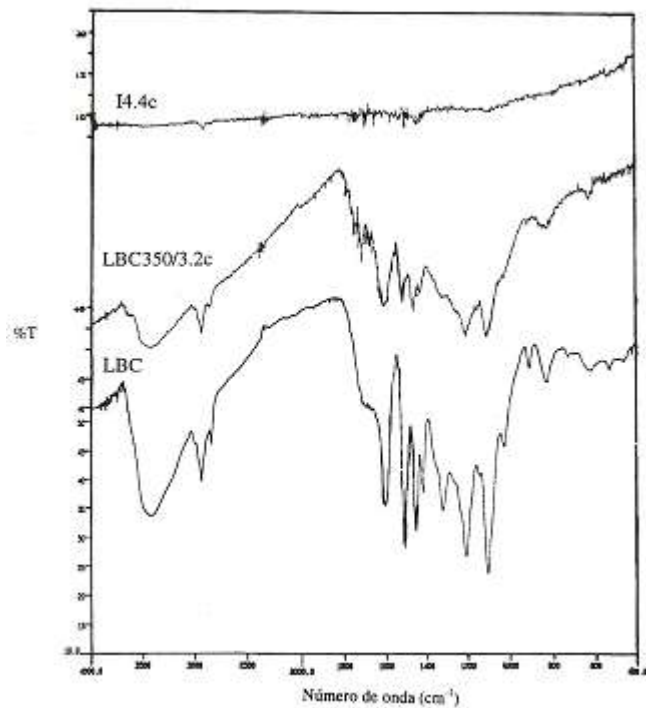


Fig 3. Espectros IR de Lignina con bajo contenido en cenizas (LBC), carbonizada a 350 °C y carbonizada a 800 °C.

Muestra	Rendimiento(%)	C(%)	H(%)	O(%)
C350	51.2	76.4	2.91	20.69
C450	47.2	80.3	2.74	16.97
C550	43.6	91.3	2.88	5.82
C650	41.3	93.9	1.87	4.23
C700	39.4	95.3	1.36	3.34
C800	39.4	97.2	0.94	1.86
C900	39.0	98.6	0.85	1.05

Tabla 1. Rendimiento y análisis elemental (ambos en % b.s.l.c.) de los carbonizados obtenidos a distintas temperaturas.

La materia mineral presente en las muestras se trata mayoritariamente de sales de sodio, debido al proceso de producción de la pasta Kraft, de cuyas leñías negras se precipita la lignina Kraft, que además, dado el procedimiento de precipitación se trata fundamentalmente de sulfato sódico. Estas sales están más o menos bien distribuidas en el carbonizado final en función del procedimiento de preparación. Dicha distribución, ya que el sodio actúa como catalizador, va a influir sobre los posteriores procesos de gasificación a los que se someta a estos carbonizados para preparar carbones activos.

Para llevar a cabo un estudio de la influencia de la materia mineral y de su dispersión sobre la preparación de carbones por distintos procedimientos, tratando previamente la lignina en un proceso de carbonización a bajas temperaturas y luego lavando y volviendo a carbonizar o lavándola al final, hasta un contenido en materia mineral determinado. La Figura 4 muestra los resultados obtenidos para dos carbonizados a 800 °C preparados a partir de lignina con alto contenido en materia inorgánica (LAC), uno por precarbonización a 350 °C y lavado con solución ácida para carbonizarlo finalmente hasta 800 °C (a) y otro (b) preparado por carbonización directa, a 800 °C y

luego lavado ácido. En ambos casos el contenido final de materia mineral es de un 4,5% (aproximadamente), sin embargo, el carbón (a) es más reactivo ante la gasificación que el (b). Esto se debe a la dispersión del sodio en la matriz carbonosa. Como puede verse en el mapping de Na de los dos carbones el color es más homogéneo en el (a), mientras que en el (b) hay zonas oscuras, sin sodio, y zonas muy claras en las que hay un alto contenido del mismo; Esto se ve claramente en las micrografías electrónicas de barrido, donde se aprecian cristales de sulfato sódico en la correspondiente al carbonizado b.

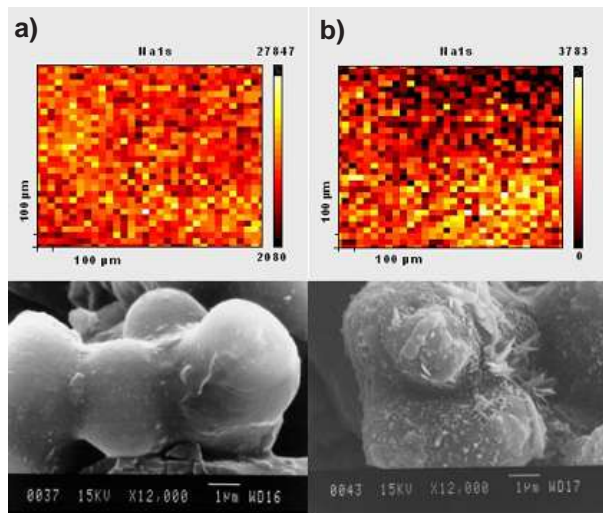


Fig 4. Mapping de Na(1s) por XPS y micrografías de barrido electrónico (SEM) de dos carbones de LAC. (a) precarbonizado a 350 °C, lavado y carbonizado a 800 °C y (b) carbonizado a 800 °C y lavado.

4. Preparación de Carbón activo.

Se han preparado carbones activos a partir de lignina tanto por activación física como por activación química.

La activación física se ha realizado por gasificación parcial con CO₂, en condiciones de presión y temperatura tales que el control del proceso ha sido la etapa química, resultando un sólido que presenta un elevado desarrollo de estructura porosa y superficial. Si por el contrario el proceso estuviese controlado por la difusión podría darse la gasificación en la superficie externa, de fuera hacia dentro sin aumentar la porosidad [5,6,7].

La activación química, se ha llevado a cabo con catalizadores como ZnCl₂ o H₃PO₄, que actúan restringiendo la formación de alquitranes, obteniéndose, así un producto de carbonización con un alto rendimiento y características de carbón activo en una sola etapa. Los catalizadores usados se eliminan por lavado, dejando libre la estructura porosa del carbón [8,9].

En la Figura 5 se muestran las isothermas de N₂ para distintos carbones activos obtenidos a partir de carbonizados de lignina, por gasificación con CO₂, a distintos grados de activación, 16, 23, 43 y 60%. Se observa la progresiva variación en la forma de la isoterma, a medida que aumenta el grado de activación, en los carbones de la serie, pasándose

de una isoterma tipo I a isothermas tipo IV. A medida que aumenta el grado de activación, se incrementa el volumen adsorbido a presiones relativas más altas, denotando una importante presencia de mesoporos y macroporos, sobre todo a altos grados de activación.

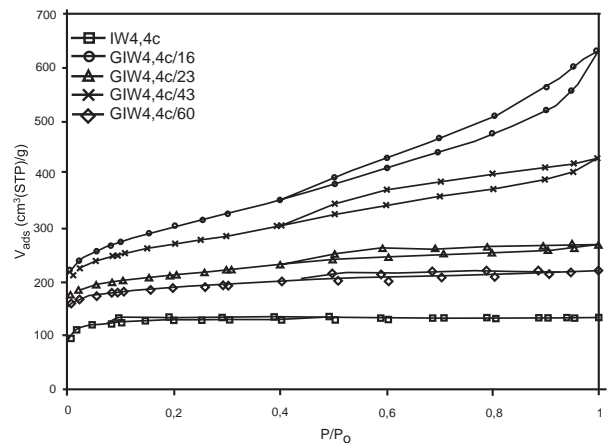


Fig 5. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K para un carbonizado (IW4,4c) y de cuatro carbones activos, con distintos grados de burn-off (16, 23, 43 y 60 %), obtenidos por gasificación parcial con CO₂.

En la Figura 6 se muestran las isothermas de N₂ para distintos carbones activos obtenidos a partir de lignina por activación química, a modo de comparación se ha presentado un carbón activo preparado por activación física y el carbonizado del cual se ha partido para la preparación de este último. Como puede observarse existen claras diferencias, el carbón activo obtenido por gasificación con H₂O(v) a partir del carbonizado C800 presenta un gran desarrollo de microporosidad, como se deduce de la cantidad de N₂ adsorbida a presiones relativas bajas, y algo de mesoporo en todo el rango. El obtenido con ZnCl₂ presenta una microporosidad más ancha, un notable desarrollo de mesoporo estrecho y sobre todo medio, en un intervalo muy delimitado, como se deduce de la histéresis que presenta su isoterma. Por último, el carbón activo obtenido mediante activación química con H₃PO₄, es el menos microporoso y el que más desarrollo de mesoporos presentaba. Esto permite concluir que se puede diseñar a partir de lignina prácticamente cualquier tipo de material poroso para cada aplicación concreta en función de las necesidades.

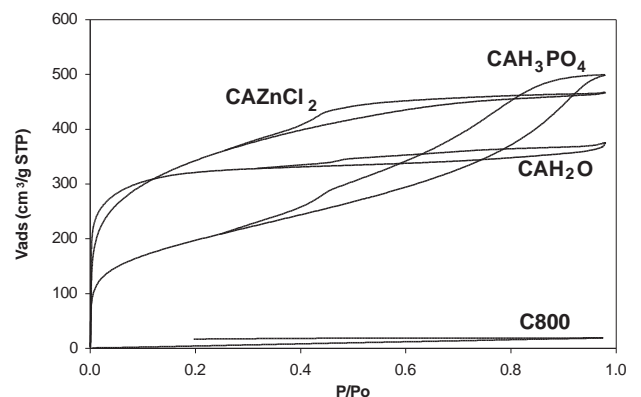


Fig 6. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K para carbones activos obtenidos por distintos procedimientos.

En el caso concreto de la activación con ácido fosfórico se obtienen carbones con una elevada acidez superficial [18] y resistencia a la oxidación [19] como consecuencia del fósforo, en forma de fosfatos, que permanece ligado de forma estable a la superficie. Esto hace que estos carbones sean muy apropiados para ciertas aplicaciones catalíticas. En el caso de la lignina se han preparado catalizadores y soportes de catalizadores carbonosos para reacciones catalíticas de oxidación y de descomposición de alcoholes [20].

En la Figura 7 se representa la evolución de la conversión y la selectividad para la descomposición de 2-propanol frente a la temperatura de reacción, empleando como catalizador un carbón activo obtenido a partir de lignina Alcell mediante activación química con ácido fosfórico [18]. Generalmente los productos de deshidrogenación (aldehídos y cetonas) se forman preferentemente sobre catalizadores básicos, mientras que los productos de deshidratación (olefinas y éteres) se favorecen cuando hay presentes sitios ácidos. En este caso el proceso de activación genera un carbón con una superficie predominantemente ácida lo que justifica que en la descomposición del 2-propanol se formen únicamente productos de deshidratación, propileno (selectivamente) por deshidratación intramolecular y diisopropil éter por deshidratación intermolecular.

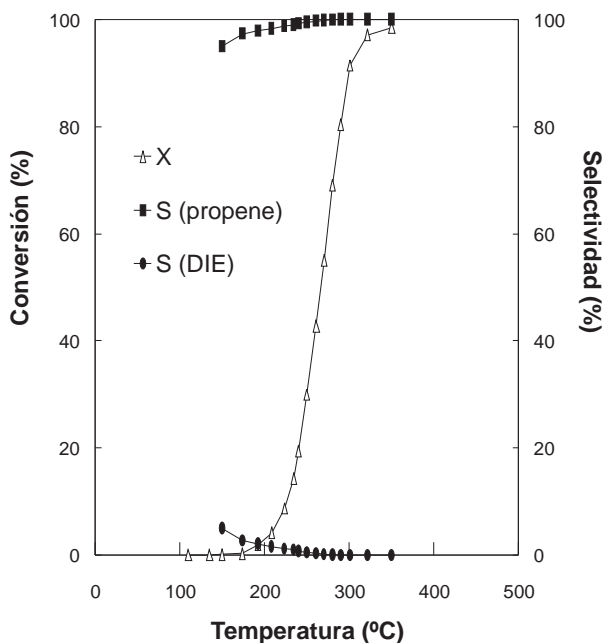


Fig 7. Conversión de 2-propanol y selectividad a propileno y diisopropil éter (DIE) con la temperatura de reacción empleando como catalizador un carbón activo obtenido a partir de lignina Alcell mediante activación química con ácido fosfórico.

5. Preparación de tamices moleculares.

A partir de lignina también se han preparado tamices moleculares de carbón. Para ello, previamente, se han obtenido carbones activos por activación química con $ZnCl_2$, como agente activante, y a partir de estos por tratamientos térmicos o por deposición química de carbono pirolítico se obtienen materiales con características de tamiz molecular. En efecto, a partir de un carbón activo con una estructura porosa determinada, por tratamiento térmico a altas temperaturas se puede contraer la estructura

obteniéndose microporos a partir de mesoporos y microporos estrechos a partir de microporos anchos, obteniéndose así un tamiz molecular. El método más elegante de preparación es vía deposición química de carbono pirolítico. Si se controla la técnica se puede llegar a depositar solo en la superficie externa y en la boca de los poros, obteniéndose estructuras con un gran volumen de poros y boca estrecha, que permite la discriminación de moléculas muy similares.

Nuestro grupo de investigación ha preparado, por ambas vías, tamices moleculares de carbono capaces de separar benceno y ciclohexano, N_2 y O_2 y CH_4 y CO_2 . En la Figura 8 se muestra, a modo de ejemplo, el efecto tamiz molecular para el CO_2 y el CH_4 , que son moléculas que tienen casi el mismo tamaño y se consiguen separar eficazmente con un tamiz molecular preparado por deposición de carbono pirolítico sobre las bocas de los poros de un carbón activo.

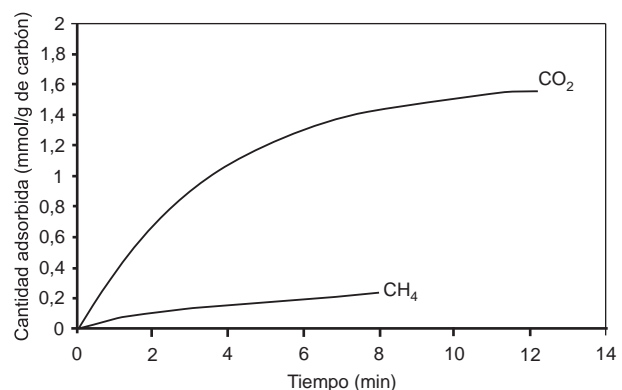


Fig 8. Curvas cinéticas de adsorción de CO_2 y CH_4 a 298 K para un Tamiz Molecular de Carbón obtenido por deposición química de carbono pirolítico sobre un carbón activo preparado por activación química con $ZnCl_2$.

6. Carbones con alto grado de ordenamiento.

Por tratamiento a altas temperaturas de carbonizados de lignina se han preparado carbones con un alto grado de ordenamiento, como se deduce de los resultados de los ensayos y análisis realizados sobre ellos [4].

La lignina, tras varias etapas de calentamiento, se trata a temperaturas de 2400-2800 °C a las que se obtienen los carbones HTC. Se ha seguido la evolución del orden estructural de los HTC resultantes mediante difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia Raman. El aumento de la temperatura en el tratamiento térmico produce un incremento en la intensidad del pico de difracción (002), observándose también una disminución de la anchura del pico a media altura, indicativo del aumento del tamaño medio de los cristales. Cuando la temperatura de tratamiento térmico aumenta, como puede verse en la Figura 9, el valor de 2θ para el pico 002 se aproxima a 26,53° que ha sido reportado en la bibliografía para el pico (002) del grafito [21]. En ella se muestran los XRD de los carbones HTC2673 y HTC3073, con Si como patrón interno y el XRD del grafito SP1 que se usa a modo de comparación.

Como puede verse en estos XRD se aprecia un alto grado de ordenamiento aunque aparecen dos tipos de carbón, por los dos picos (002). El XRD del

carbón tratado a 2673 K exhibe un hombro mientras que en el del carbón tratado a 3073 K se distinguen, claramente, dos picos. Resultados similares han sido publicados y estos picos se han atribuido a dos tipos de carbón uno más ordenado, carbón grafitico (G) y otro menos ordenado, carbón turbostratico (T).

Los espectros Raman de algunos de estos carbones se muestran en la Figura 10, de ellos puede deducirse un progresivo aumento del ordenamiento de estos carbones, con la temperatura de calentamiento. La anchura de la banda E2g disminuye y su frecuencia se desplaza desde 1600 cm^{-1} hasta valores inferiores, en las proximidades de 1582 cm^{-1} de la línea E2g del grafito. Todos los carbones HTC presentan una banda en las proximidades de 1350 cm^{-1} , que es característica de carbones desordenados, sin embargo, la relación entre la intensidad de estas bandas y las correspondientes E2g decrecen significativamente con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico. Un aumento del ordenamiento en tres dimensiones puede concluirse de la evolución de la banda de 2700 cm^{-1} , cuya anchura disminuye cuando el ordenamiento bidimensional progresa y entonces aumenta nuevamente con el calentamiento de 2673 a 3073 K. Este comportamiento es consistente con el observado para otros materiales grafitizables [22].

Debido a que este estudio se realizó con dos tipos de lignina, uno con alto contenido en materia inorgánica y otro con bajo, se han obtenido materiales con diferentes morfologías y texturas (Figura 11). Puede suponerse, entonces, que en el primer caso los carbones turbostratico (T) y grafitico (G) están mezclados (a), mientras que en las esferas el grafito está por fuera y el turbostratico por dentro o al revés (b y c). Esta suposición se comprobó realizando la

oxidación de las muestras con oxígeno puro y comparándola con la reactividad del grafito SP1. Hasta el 40% de conversión, aproximadamente, coinciden las curvas del grafito SP1 y la del HTC3073, lo que significa que el carbono grafitico está por fuera del turbostratico como se propone en el esquema de la Figura 11.

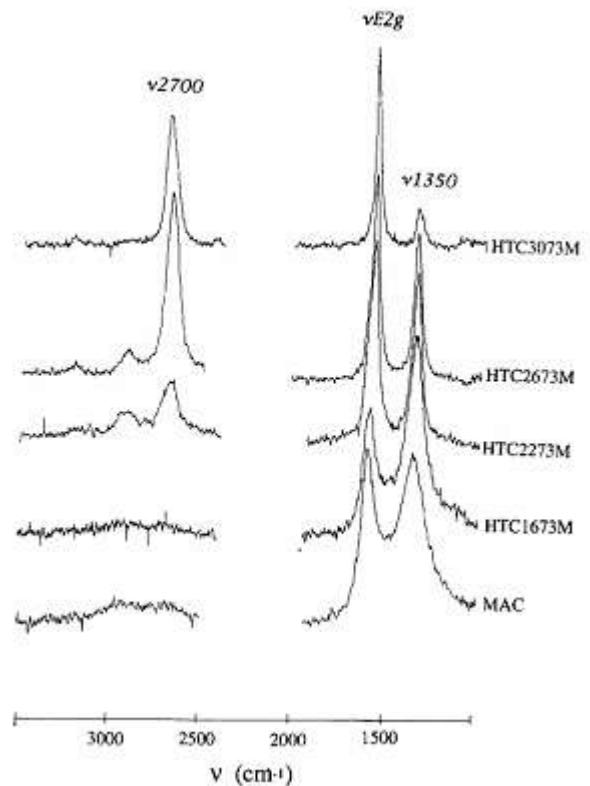


Fig 10. Espectros Raman de primer y segundo orden de los carbones HTC obtenidos a partir de lignina Kraft.

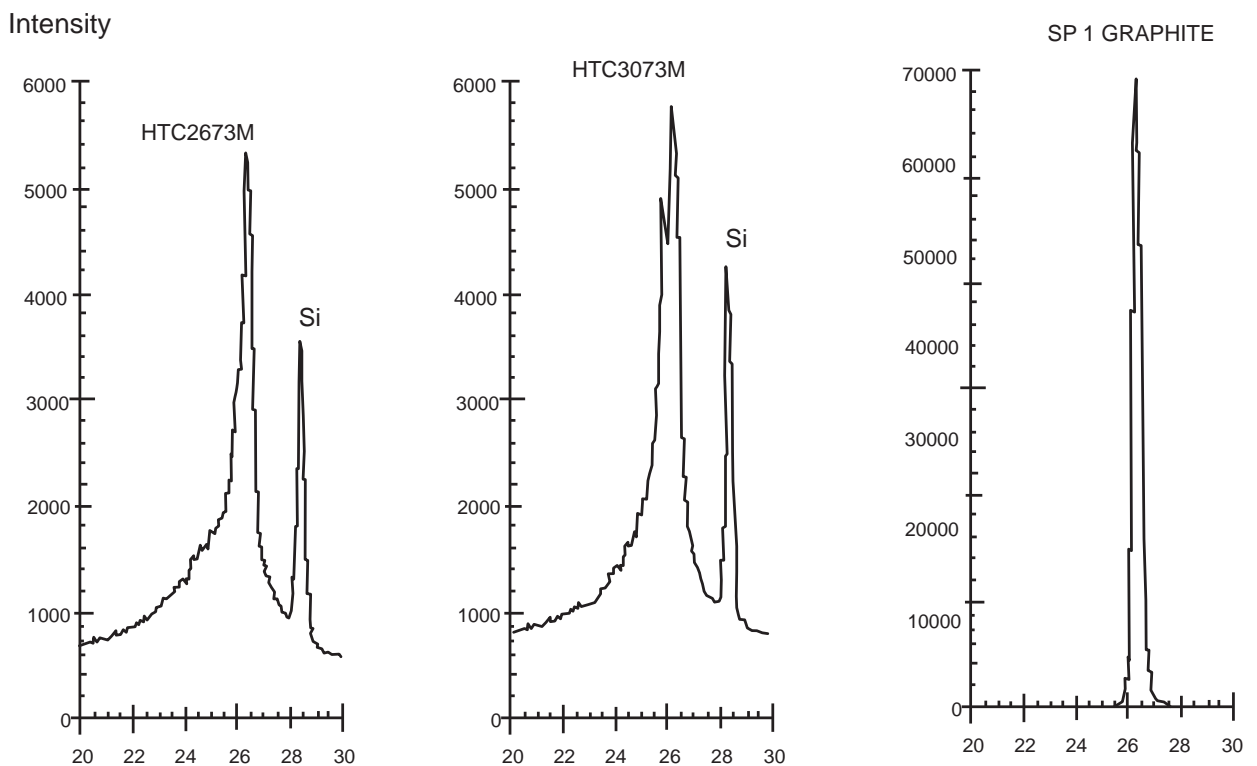


Fig 9. Difractogramas de Rayos X para HTC obtenidos a 2673 y 3073 K y para el grafito SP1.

Finalmente la Microscopía de Transmisión Electrónica ha permitido ver esta estructura cuasi-grafítica (Figura 12). Así se han obtenido este tipo de estructuras a partir de un polímero natural como es la lignina y que desde hace tiempo se había catalogado como no grafitizable

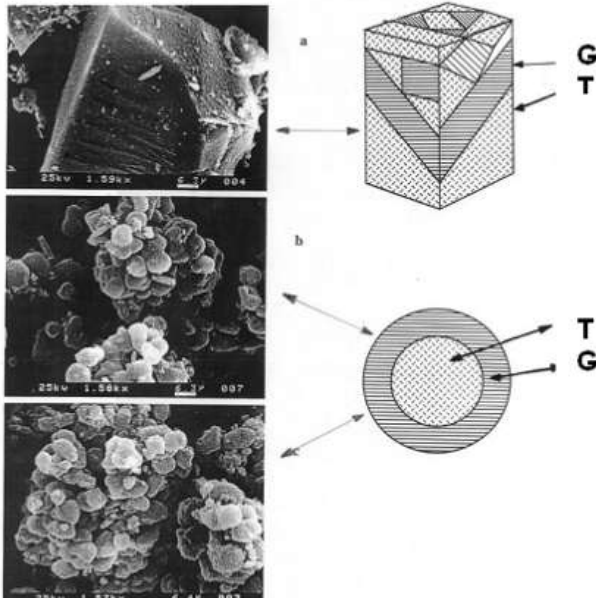


Fig 11. Micrografía de barrido electrónico de tres carbones obtenidos a partir de lignina, con distintos contenidos en materia inorgánica, por tratamientos térmicos a 3073 K; a) HTLC, b) HTCm y c) HTCH.

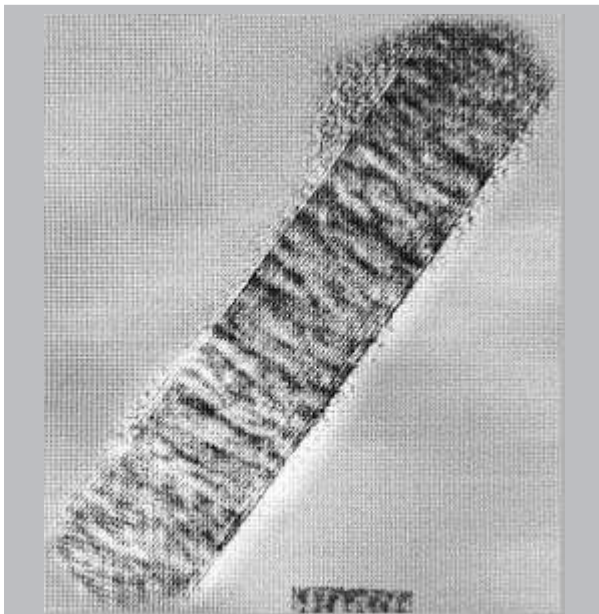


Fig 12. Micrografía de transmisión electrónica de una muestra de HTC obtenida a 3073K a partir de lignina con alto contenido en materia inorgánica.

7. Fibras y tubos de carbono por electrohilado.

Las fibras y tubos de carbono son materiales que presentan una gran importancia desde el punto de vista tecnológico e industrial, debido a sus características químicas, magnéticas, eléctricas y mecánicas. Actualmente, estas fibras se obtienen fundamentalmente a partir de poliacrilonitrilo (PAN). No obstante, también se utilizan como materia prima breas fósiles (de carbón y de petróleo) debido a su bajo coste en comparación con el poliacrilonitrilo

(PAN), aunque sus prestaciones y propiedades difieren de las anteriores. El bajo precio y la elevada disponibilidad de la lignina la convierten en un precursor muy interesante para la obtención de fibras y tubos de carbono. En este sentido, se ha estudiado el uso de la lignina para la preparación de nanofibras y nanotubos de carbono mediante la técnica de electrohilado [12].

Las fuerzas electrodinámicas (EHD) permiten obtener chorros submicrométricos de líquidos a partir de una aguja cuyo diámetro es mucho mayor que el propio chorro. El destino natural de este chorro es romperse en un spray de nanogotas cargadas denominado "electrospray", a no ser que el chorro solidifique antes de que se produzca esta ruptura. En este último caso, los procesos EHD han sido aplicados para la producción de nanofibras mediante una técnica conocida como electrohilado. Por esta técnica se han preparado fibras de carbono a partir de lignina.

La lignina presenta una temperatura de transición vítrea mucho menor que las temperaturas de carbonización, así que para evitar la pérdida de forma y la fusión de las fibras se ha de realizar un pretratamiento de estabilización. La oxidación con aire a bajas velocidades de calentamiento se considera el procedimiento más sencillo y económico para conseguir la estabilización de las fibras.

Una aplicación de las fibras de carbono es su uso como soporte de catalizadores metálicos. Se han preparado submicrofibras y nanofibras de carbono con y sin platino y submicrotubos de carbono mediante la técnica de electrohilado.

La Figura 14 a-d muestra micrografías SEM de fibras de lignina sin estabilizar, estabilizadas y carbonizadas a 600 y 900 °C, respectivamente, todas ellas con platino. El tamaño de las fibras electrohiladas (no estabilizadas) es de entre 800 nm y 3 µm. La Figura 14b confirma que la etapa de estabilización evita la fusión de las fibras sin modificar su tamaño. Sin embargo, si se observa claramente una reducción del tamaño de las fibras de carbono con la temperatura de carbonización. Los tamaños de las fibras carbonizadas a 900 °C están entre 400 nm y 1 µm. El comportamiento observado para las fibras de lignina sin platino es muy similar.

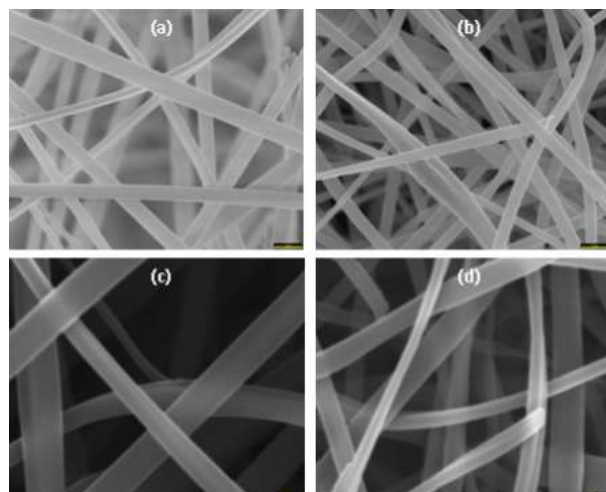


Fig 14. Micrografías SEM de fibras de lignina (a) sin estabilizar (barra: 5 µm), (b) estabilizadas (barra: 5 µm) y (c) carbonizadas a 600 (barra: 1 µm) y (d) 900 °C (barra: 1 µm), respectivamente, todas ellas con platino.

La Figura 15a y b representa las imágenes TEM de fibras de lignina carbonizadas a 900 °C sin y con platino, respectivamente. Las fibras no muestran defectos superficiales. Las fibras sin platino tienen un tamaño de unos 500 nm (Figura 15a). Las fibras con platino muestran partículas de platino bien dispersas con tamaños de entre 10 y 25 nm (Figura 15b).

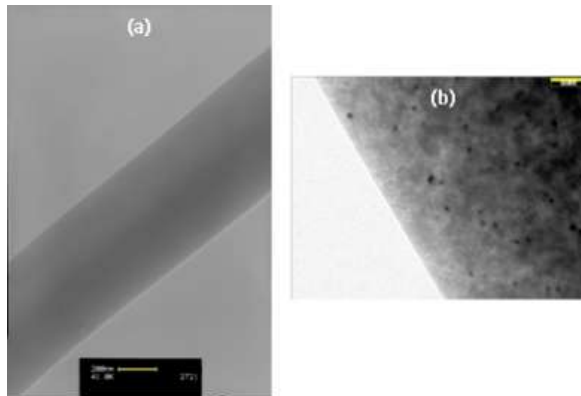


Fig 15. Micrografías TEM de fibras de carbono, a partir de lignina, (a) sin platino (barra: 200 nm) y (b) con platino (barra: 100 nm).

Por otro lado modificando la configuración del sistema de electrohilado se pueden obtener tanto fibras huecas (tubos) como fibras compuestas en un único paso. La Figura 16 muestra micrografías SEM y TEM de tubos de lignina carbonizados a 900 °C. En el caso de la micrografía SEM los tubos se han roto de forma mecánica para poder confirmar que realmente son huecos en su interior (Figura 16B).

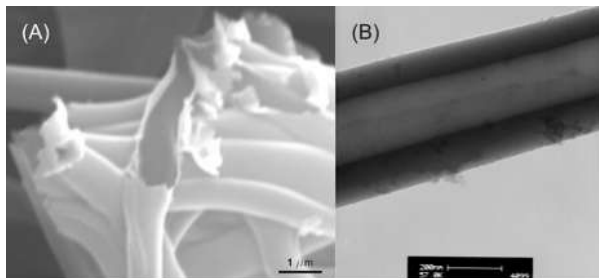


Fig 16. Micrografías SEM (A) y TEM (B) de tubos de lignina carbonizados a 900 °C.

CONCLUSIONES

La lignina constituye un precursor adecuado para la preparación de diferentes tipos de materiales carbonosos como son carbones activos, tamices moleculares, fibras y tubos de carbono, carbones con alto grado de ordenamiento o catalizadores.

Los carbones activos se han preparado por activación física y activación química, entre las aplicaciones que se han estudiado para estos materiales destacan la adsorción en fase gas y en fase líquida, la preparación de catalizadores y la preparación de tamices moleculares de carbono. La deposición química de carbono pirolítico se ha mostrado como una técnica excepcional para la preparación de tamices moleculares a partir de carbones activos. Los carbones con alto grado de ordenamiento se han obtenido por tratamiento térmico a partir de lignina (que es un polímero natural) que desde hace tiempo se había catalogado como no grafitizable. Se han obtenido nanofibras y nanotubos de lignina mediante electrohilado que posteriormente se han estabilizado y carbonizado para producir nanofibras y nanotubos de carbono.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren expresar su gratitud al Profesor Juan J. Rodríguez, bajo cuya dirección se iniciaron los trabajos sobre el aprovechamiento termoquímico de lignina, lo que constituye el germen a partir del cual han ido evolucionando las distintas líneas de investigación del grupo. Asimismo, agradecen a las empresas e instituciones que han apoyado y financiado estos trabajos (MEC, MCyT, Junta de Andalucía y ENCE, S.A.).

REFERENCIAS

- ¹ E Sjoström. *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*. Academic Press, Nueva York, 1981.
- ² WG Glaser, ES Sarkanen (Edts.). *Lignin: Properties and Materials*. American Chemical Society, Washington DC, 1989.
- ³ E Adler. Lignin chemistry - past, present and future. *Wood Sci Technol* **1977**, 11, 169-218.
- ⁴ J Rodríguez-Mirasol, T Cordero, JJ Rodríguez. High-temperature carbons from kraft lignin. *Carbon* **1995**, 34, 43.
- ⁵ J Rodríguez-Mirasol. *Estudio de la Carbonización y Activación de Lignina kraft de Eucalipto*. Tesis Doctoral, Universidad de Málaga, 1991.
- ⁶ J Rodríguez-Mirasol, T Cordero, JJ Rodríguez. Activated carbons from carbon dioxide partial gasification of eucalyptus kraft lignin. *Energy & Fuels* **1993**, 7, 133.
- ⁷ J Rodríguez-Mirasol, T Cordero, JJ Rodríguez. Preparation and characterization of activated carbons from eucalyptus kraft lignin. *Carbon* **1993**, 31, 87.
- ⁸ E González-Serrano. *Estudio de la Activación Química con ZnCl₂ de la Lignina kraft*. Tesis Doctoral, Universidad de Málaga, 1996.
- ⁹ E González-Serrano, T Cordero, J Rodríguez-Mirasol, L Cotoruelo, JJ Rodríguez. Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H₃PO₄ activation of lignin from kraft black liquors. *Water Research* **2004**, 38, 3043-3050.
- ¹⁰ C Pedrero, T Cordero, J Rodríguez-Mirasol, JJ Rodríguez. Carbon molecular sieves from lignin. *Carbon'99*, Charleston, SC, 1999.
- ¹¹ C Pedrero, T Cordero, J Rodríguez-Mirasol, JJ Rodríguez. Preparation of carbon molecular sieves by chemical vapor infiltration of lignin based microporous carbon. *Carbon'01*, Lexington, KEN, 2001.
- ¹² M Lallave, J Bedia, R Ruiz-Rosas, J Rodríguez-Mirasol, T Cordero, JC. Otero, M Marquez, A Barrero, IG Loscertales. Filled and hollow carbon nanofibers by coaxial electrospinning of alcell lignin without binder polymers. *Adv Mater* **2007**, 19, 4292-4296.
- ¹³ JA Fallavollita, MM Avedesian, AS Mujumdar. Kraft black liquor recovery in a fluidized bed: Part I - A review. *Can J Chem Eng* **1987**, 65, 812.
- ¹⁴ J Li, ARP van Heiningen. Reaction kinetics of gasification of black liquor char. *Can J Chem Eng* **1989**, 67, 693.
- ¹⁵ J Li, ARP van Heiningen. Kinetics of CO₂ gasification of fast pyrolysis black liquor char. *Ind Eng Chem Res* **1990**, 29, 1776.
- ¹⁶ JL Braun, KM Holtman, JF Kadla. Lignin-based carbon fibers: Oxidative thermostabilization of kraft lignin *Carbon* **2005**, 43, 385.
- ¹⁷ JF Kadla, S Kubo, RA Venditti, RD Gilbert, AL

Compere, W Griffith. Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications. *Carbon* **2002**, 40, 2913.

¹⁸ J Bedia, JM Rosas, J Márquez, J Rodríguez-Mirasol, T Cordero. Preparation and characterization of carbon based acid catalysts for the dehydration of 2-propanol. *Carbon* **2009**, 47, 286.

¹⁹ JM Rosas, J Bedia, J Rodríguez-Mirasol, T Cordero. HEMP-derived activated carbon fibers by chemical activation with phosphoric acid. *Fuel* **2009**, 88, 19.

²⁰ J Bedia. Catalizadores carbonosos obtenidos mediante activación química de residuos lignocelulósicos. Tesis Doctoral, Universidad de Málaga, 2008.

²¹ LE Jones, PA Thrower. Influence of boron on carbon fiber microstructure, physical properties, and oxidation behaviour. *Carbon* **1991**, 29, 251.

²² P Lespade, A Marchand, M Couzi, F Cruège. Characteristics of carbon materials by Ramanmicrospectrometry. *Carbon* **1984**, 22, 375.

Reseña Tesis Doctoral

Título: *Preparación y caracterización de fibras de carbón activadas. Aplicación en la reacción de deshidrogenación oxidativa de etilbenceno a estireno.*

Autor: Juan Antonio Maciá Agulló

Director/les de la Tesis: Diego Cazorla Amorós y Ángel Linares Solano

Dirección: Grupo de Materiales Carbonosos y Medio Ambiente. Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante. Apartado 99, E-03080, Alicante.

E-mail: Juan.Macia@ua.es

Fecha de lectura: 13 de Junio de 2008

Resumen:

La presente Tesis Doctoral se ha estructurado en dos partes. La primera parte versa sobre la preparación de fibras de carbón activadas mediante activación física con CO₂ y activación química con NaOH y KOH y, además, su caracterización mediante mSAXS (sincrotrón ESRF Grenoble, Francia). Los materiales con distinto orden estructural empleados revelan un comportamiento diferente para el KOH y NaOH. Con el KOH se obtienen rendimientos mayores que con NaOH. El KOH desarrolla más porosidad en materiales ordenados que el NaOH, y el NaOH desarrolla más porosidad que el KOH en materiales más desordenados. El K formado puede insertarse entre las láminas gráficas y aumenta la separación entre ellas, lo que favorece la activación posterior del hidróxido. El K se inserta mejor en materiales ordenados y por eso es mejor agente activante que el NaOH cuando el precursor es más ordenado. La técnica de mSAXS proporciona información sobre la distribución de la porosidad a lo largo del diámetro de la fibra y sobre el mecanismo de activación química. Tanto el KOH como el NaOH penetran hasta el centro de la fibra y son capaces de desarrollar la porosidad homogéneamente a lo largo de toda la fibra. La segunda parte trata sobre la aplicación de las fibras de carbón activadas (preparadas en la parte anterior y otras comerciales) en la reacción de deshidrogenación oxidativa de etilbenceno a estireno. Se han estudiado las distintas variables que afectan a la reacción: porosidad, química superficial, adición de K y Ca, etc. La cantidad de grupos oxigenados tipo CO (especialmente carbonilo y quinona) determina en gran medida la actividad catalítica. La adición de K o Ca evita en gran medida la desactivación que ocurre como consecuencia del depósito carbonoso que se forma. Además se han caracterizado mediante XPS-UPS cuasi in situ y XPS in situ a "alta presión" (sincrotrón BESSY II Berlín, Alemania) los cambios que se producen en la superficie del catalizador durante el transcurso de la reacción. Los resultados obtenidos confirman que el mecanismo de reacción transcurre a través de una reacción rédox entre pares carbonilo/hidroxilo y estireno/etilbenceno.

Reseña Tesis Doctoral

Título: *Almacenamiento de energía eléctrica en materiales carbonosos y materiales compuestos carbón/polímero conductor: supercondensadores y almacenamiento electroquímico de hidrógeno.*

Autor: María Jesús Bleda Martínez

Director/les de la Tesis: Diego Cazorla Amorós y Emilia Morallón Núñez

Dirección: Universidad de Alicante, Facultad de Ciencias, Departamento de Química Inorgánica y Departamento de Química Física

E-mail: mj.bleda@ua.es

Fecha de lectura: 8 de Julio de 2008

Resumen:

El objetivo de esta Tesis Doctoral es el estudio del almacenamiento de la energía eléctrica en materiales carbonosos porosos y en materiales compuestos carbón/polímero conductor. Este tipo de materiales son adecuados para el almacenamiento de energía eléctrica en todas sus formas: electrostática, farádica y electrostática y farádica combinada. La utilización de materiales carbonosos porosos para almacenar energía de forma electrostática se basa en la gran superficie específica de los mismos, que da lugar a una elevada corriente de carga como resultado de la formación de la doble capa eléctrica (supercondensadores). Se han preparado materiales con porosidades y química superficial diferente para analizar su efecto en la capacidad desarrollada. Este estudio se ha llevado a cabo tanto a corrientes bajas (para estudiar el proceso global de carga/descarga independientemente de la cinética del mismo), como a corrientes elevadas (para

determinar qué características del material carbonoso son las adecuadas para aplicaciones de alta potencia). La capacidad de la doble capa eléctrica, cuando la velocidad del proceso de carga/descarga es lenta, depende básicamente del área específica del material y del contenido en grupos oxigenados superficiales que descomponen como CO en los experimentos de desorción a temperatura programada. La cinética del proceso de carga/descarga depende fundamentalmente de la distribución de tamaños de poro del material. Una porosidad muy estrecha conlleva una pérdida de capacidad significativa al aumentar la velocidad del proceso electroquímico. Además, la textura porosa es también muy importante: las fibras de carbón activadas presentan un mejor comportamiento cinético que los carbones activados. Respecto al almacenamiento electrostático y farádico combinado, se ha analizado la contribución farádica a la capacidad de ciertas especies químicas presentes en el material carbonoso estudiado. Esta contribución se debe mayoritariamente a los grupos oxigenados superficiales mediante las reacciones de oxidación/reducción que les son propias. Paralelamente se describe el comportamiento de los materiales compuestos material carbonoso/polianilina, habiéndose polimerizado esta última tanto química como electroquímicamente sobre el material carbonoso. Se ha demostrado que, en general, los materiales compuestos carbón/polianilina presentan mejor comportamiento como supercondensadores que la suma de los componentes por separado. En el caso de la polimerización química, los electrodos se prepararon a partir de un material carbonoso de área específica elevada y utilizando dos métodos diferentes para la preparación del material compuesto: mezclado directo y polimerización sobre el carbón. En el caso de la preparación electroquímica del material compuesto, el comportamiento final depende del método de electropolimerización empleado (potenciostático o potenciodinámico). Así los métodos potencioestáticos dan lugar a materiales con elevadas capacidades y mejor comportamiento cinético, mientras que los métodos potenciodinámicos generan materiales con mayores conductividades eléctricas. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la importancia del método de preparación del material compuesto (polimerización química y electroquímica) y la influencia de la química superficial del carbón en el recubrimiento del mismo por el polímero conductor. Finalmente, se ha estudiado el comportamiento de los materiales carbonosos porosos como electrodos en una batería, es decir, mediante una reacción de oxidación/reducción que tiene lugar en los mismos. Se trata de la electrodescomposición del agua en medio alcalino en condiciones catódicas. El agua se reduce en el cátodo a hidrógeno, que es retenido en la estructura del carbón. Este proceso ha sido estudiado con anterioridad por otros autores, pero la novedad de este trabajo, es la evidencia de que el almacenamiento electroquímico de hidrógeno está favorecido por una porosidad bien desarrollada y un bajo contenido en grupos oxigenados superficiales, además de la evidencia experimental (mediante Raman in-situ) de que el hidrógeno retenido forma un enlace C-H con los sitios más reactivos de la estructura carbonosa.

Reseña. Premios de Investigación de la Real Academia de Doctores de España

La tesis titulada “**Catalizadores para la reducción selectiva catalítica de NO**” realizada por la Dra. **Alicia Boyano Larriba** en el Instituto de Carboquímica del CSIC y dirigida por los doctores María Jesús Lázaro y Rafael Moliner ha sido galardonada con el “**Premio de investigación 2008**” que concede anualmente la Real Academia de Doctores de España.

El premio se encuentra financiado por la Fundación Repsol YPF y reconoce la labor investigadora realizada en el campo de las “Energías fósiles y el Medio ambiente”. La tesis doctoral galardonada se basa en la preparación, caracterización y ensayo de diferentes catalizadores para la reducción de NO mediante la técnica de la reducción selectiva catalítica con amoníaco. En ella, se recogen catalizadores con diferentes soportes, carbonosos y alúmina, diversas fases activas, vanadio o las cenizas de un coque de petróleo y diversas formas físicas como briquetas o monolitos. Entre las aplicaciones de estos catalizadores cabe destacar las pequeñas y medianas industrias así como los vehículos con motores de diesel. Ambas aplicaciones carecen actualmente de una tecnología de reducción de los NO adaptada a sus características y sin embargo, deberán en un futuro muy cercano rebajar sus niveles de emisiones de NO.

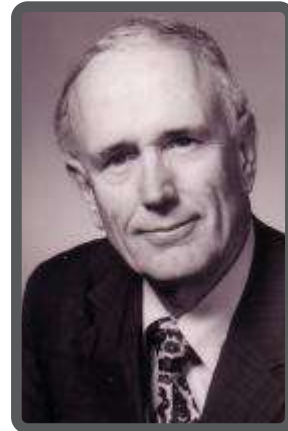
Las principales conclusiones obtenidas en la Tesis Doctoral que se leyó el pasado 10 de Marzo del 2.008 en el Departamento de Ingeniería Química de La Universidad de Zaragoza obtenido la

calificación de sobresaliente cum laude por unanimidad, muestran que los catalizadores estructurados en forma de briquetas y elaborados con carbones de bajo rango como precursor del soporte carbonoso y las cenizas de un coque de petróleo como precursor de la fase activa son altamente activos en el rango de temperaturas de los gases de escape de las pequeñas y medianas instalaciones industriales. Con el uso de estos catalizadores se obtiene un ahorro en la energía necesaria en el sistema de tratamiento de gases, ya que se evita la necesidad de recalentar los gases de escape, y una revalorización de los materiales utilizados en los dos precursores, pero especialmente de las cenizas, que son un residuo de la industria petrolera.

Por otro lado, los catalizadores estructurados en forma de monolitos y destinados principalmente a la reducción de la contaminación producida en los motores diesel mostraron ser altamente activos a bajas temperaturas, pero su actividad depende fuertemente del tratamiento de oxidación llevado a cabo durante su elaboración. En este tratamiento, no solamente es importante el agente utilizado sino también el tiempo y la temperatura a la que se lleva a cabo porque da lugar a una acidificación de la superficie completamente diferente que influye tanto en el proceso de impregnación de la fase activa posterior como en los mecanismos redox que ocurren en el transcurso de la reacción de reducción selectiva catalítica de SCR.

In Memoriam Philip L. Walker, Jr. (10 Enero 1924-22 Marzo 2009)

Aunque muchos de los investigadores más jóvenes que trabajan en el área de los materiales de carbón no han conocido personalmente a Phil Walker, es seguro que están familiarizados con su nombre por haber leído algunos de sus artículos y por conocer que fue fundador y editor de la revista Carbon y, algo más tarde, de la serie Chemistry and Physics of Carbon. Phil Walker era un hombre admirable que, con su grupo de investigación, convirtió a Pennsylvania State University en el centro mundial de excelencia en la investigación de los materiales de carbón, por el que pasaban los mejores investigadores en este campo. Además de reunir en torno a sí un elevado número de investigadores provenientes de muchos países como Alemania, Reino Unido, Francia, India, Japón, etc., los cuales trabajaban fundamentalmente como postdoctorales por un par de años, era capaz de atraer a los mejores investigadores de la especialidad para que pasaran unas semanas o meses en contacto con sus doctorandos. Estas visitas cortas solían concentrarse en los meses de verano, cuando los famosos seminarios se convertían en la oportunidad de oír a los investigadores más destacados y donde se podía aprender mucho acerca del estado del arte en el área de los materiales de carbón.



Phil Walker era el centro real de toda esa actividad en el período comprendido desde los primeros años 1960's hasta que se retiró en 1983. Aunque es verdad que algunos de sus estudiantes consideraban que era un hombre que intimidaba, por su gran conocimiento de los materiales de carbón y por su magnífica memoria, en realidad era un hombre sencillo, que no se daba la importancia que realmente le correspondía y que siempre estaba dispuesto a ayudar en todo lo que se le solicitaba. Lo que más impresionaba a los que acudían a su despacho era su capacidad para recordar algo que hubiera leído en un artículo y acabar demostrando lo ajustado de su comentario acudiendo al archivador adecuado y extraer el artículo en cuestión. Todavía más, cuando le entregaba a alguien un artículo a leer, ya incluía subrayada la parte que consideraba de interés para esa persona en particular. Su magnífica memoria se veía acompañada por una organización casi perfecta de su despacho. También es necesario destacar que, aunque era una persona que no solía visitar con frecuencia los laboratorios de su grupo, tenía una enorme capacidad para discutir y planificar los experimentos adecuados en cada caso.

Yo conocí a Phil Walker cuando estaba realizando mi estancia postdoctoral con el Profesor Everett (Bristol, Reino Unido) y me invitó a incorporarme a su equipo por un período de dos años, que se inició en enero de 1970; era el primer postdoctoral de España en su grupo. La experiencia fue tan buena para mi formación científica que, cuando volví a Granada, yo recomendaba a mis compañeros de Departamento y a mis doctorandos que defendían la tesis que pasaran un par de años con Phil. Así lo hicieron Antonio Navarrete, Angel Linares, Concha Salinas, Carlos Moreno y José Rivera. Estoy totalmente seguro que en todos los casos la experiencia fue muy positiva y ayudó a que todos ellos hayan terminado siendo unos destacados investigadores en el área de los materiales de carbón. Muchos otros investigadores españoles han tenido la oportunidad de completar su formación científica en el grupo que continuó después de la retirada de Phil, con lo que la influencia directa e indirecta en muchos de los miembros del Grupo Español del Carbón ha sido muy importante. Por todo ello estoy seguro que nuestro grupo desea expresar nuestro agradecimiento por lo que hizo por la ciencia de los materiales de carbón, y por todo lo que aprendimos de él.

Francisco Rodríguez Reinoso

Actividades GEC. CESEP'09

El Grupo Español del Carbón organiza el Congreso Internacional "Carbon for Energy Storage and Environment Protection 2009 Conference" (CESEP'09). Dicho congreso se suma a los anteriormente celebrados en Orleáns y Cracovia en 2005 y 2007 respectivamente. El congreso se celebrará en el hotel Amargueta en Torremolinos (Málaga), del 25 al 29 de Octubre de 2009.

Más información sobre el evento en: www.cesep09.com

Topical Areas:

- Synthesis of new forms of carbons, with special attention paid to techniques allowing to modulate the structural organization, (nanocasting routes), or the surface functionalization (electrochemical modification, catalyst nanoparticles, etc).
- Structural and nanotextural characterization
- Gas separation and gas storage
- Solar energy conversion and use
- Carbon as catalyst and catalyst support
- Adsorption of gas-phase pollutants
- Carbon for water production and remediation
- Supercapacitors
- Lithium batteries and other advanced batteries
- Fuel cells
- In-situ techniques for the analysis of insertion phenomena
- Demonstration systems, problems of dynamic conditions
- Socioeconomic impact

PLENARY LECTURES

- Léger J.M. Université de Poitiers, France (Fuel Cells)
- Rodríguez J.J. University Autónoma of Madrid, Spain (Abatement of water pollutants with carbon-supported catalysts)

KEYNOTES

- Aurbach D. Bar-Ilan University, Israel (Carbon Materials for Energy Storage/Conversion)
- Calo J.M. Brown University, USA, (Carbons for Water Remediation)
- Cheng H.M. Chinese Academy of Sciences, China (Carbon Materials for Energy Storage/Conversion)
- Crittenden B.D. Bath University, UK, (Adsorption of Gas-phase Pollutants/Adsorbent Regeneration)
- Kyotani T. Tohoku University, Japan (Synthesis of New Forms of Carbons)
- Morallon E. University of Alicante, Spain (Fuel Cells)
- Rivera J. University of Granada, Spain (Carbons for Water Remediation)
- Santamaría R. INCAR-CSIC, Spain (Supercapacitors)
- Shiraishi S. Gunma University, Japan (Supercapacitors)
- Wolak E. AGH University of Science and Technology, Poland, (Gas Separation and Gas Storage)