

## Indice

Editorial .....	1
Nuevos materiales de carbón para la captura de CO <sub>2</sub> .....	2
A new Star(ch) is born: Starbons® as biomass-derived mesoporous carbonaceous materials .....	7
El proceso siderúrgico como vía de reciclado de residuos plásticos .....	12
<b>Thesis Review.</b> Integration of single-walled carbon nanotubes in polymeric matrices through tailored functionalization .....	19
<b>Thesis Review.</b> Chemical-looping combustion of coal using ilmenite as oxygen-carrier .....	21
<b>Thesis Review.</b> Modeling adsorption rate and advance oxidation processes for removal of organic pollutants from aqueous solution .....	23
<b>Reseña.</b> XII Congreso Nacional de Materiales y XII Congreso Iberoamericano de Materiales...	25

Editor Jefe:

**J. Angel Menéndez**  
INCAR-CSIC. Oviedo

Editores:

**Ana Arenillas**  
INCAR-CSIC. Oviedo

**Jorge Bedia**  
Universidad Autónoma. Madrid

**M. Angeles Lillo-Ródenas**  
Universidad de Alicante

**Manuel Sanchez-Polo**  
Universidad de Granada

**Isabel Suelves**  
ICB-CSIC. Zaragoza

## Editorial

Hace unas semanas, y con objeto de dar más visibilidad a nuestro Boletín, se nos ocurrió a los editores escribir una entrada en la versión en Español de la Wikipedia. La idea surgió debido a que, en la versión de esta enciclopedia en Inglés, se pueden encontrar referencias a la práctica totalidad de revistas científicas. Así pues, nos pusimos a manos a la obra y creamos la entrada correspondiente. La cosa duro apenas una hora ya que al cabo de este tiempo había sido eliminada por uno de los moderadores o editores o vigilantes del conocimiento enciclopédico wikipédico hispano o como se llamen, aduciendo que "carecía de interés enciclopédico". Lo interesante del caso es que en esta Wikipedia en Español podemos encontrar referencias de la práctica totalidad de las revistas que se encuadran dentro del género conocido como prensa rosa; las cuales, por lo visto, sí tienen "interés enciclopédico". Finalmente, y tras aducir éste y otros argumentos, nos admitieron la entrada del Boletín. Sin embargo, este hecho hace reflexionar que quizá el censor no careciese de cierta o toda la razón; y para desgracia de los que nos dedicamos a la I+D+I, la prensa del corazón sea mucho más relevante para nuestra sociedad que las publicaciones que tienen que ver con ciencia y tecnología.

En la misma línea, hay muchos otros ejemplos de la poca importancia que se le da a algo que se me antoja imprescindible para el desarrollo de un país.

Recientemente, ha sido noticia la Sociedad General de Autores y Editores (SGAE) y los derechos de autor que algunos de ellos cobran por su trabajo. Uno de los trabajos que, parece ser, ha batido todos los récords dice algo así como: "*Dale a tu cuerpo alegría Macarena [...] oh ah*", lo cual, sin dejar de ser un interesante consejo, se me antoja de una utilidad bastante limitada. Obviamente, las comparaciones son odiosas, pero uno no puede evitar pensar: ¿en cuanto se valoran los derechos de autor de las personas que generan conocimiento y tecnología como consecuencia de su trabajo como investigadores?

Desde hace muchos años en España, y en otros países, se han invertido ingentes sumas de dinero para atraer a los mejores futbolistas profesionales extranjeros y remunerar también a los nacionales con elevados estipendios. Como resultado, en estos momentos, tenemos quizá, el mejor fútbol del mundo en nuestro país. De hecho, somos los ¡campeones del mundo! (oe, oe, oe). Un ejemplo de que, en la mayoría de los casos, las inversiones, del tipo que sean, suelen acabar dando su fruto. Así pues, nuevamente podríamos fantasear con la idea de: ¿qué hubiese sucedido si estas inversiones se hubiesen hecho en ciencia y tecnología? ¿Seríamos también ahora un país puntero en este terreno?

No son tiempos para lamentarse pidiendo y sí para actuar viendo que podemos aportar. Tenemos la gran suerte de trabajar en temas tan apasionantes como los materiales de carbono con los que se construirán los ingenios tecnológicos de futuro. Verbigracia, las pantallas flexibles hechas de grafeno. Investigamos en formas de generar energía más limpia o de mejorar los sistemas para almacenarla. Desarrollamos materiales capaces de purificar el aire o el agua. Sabemos como hacer estas cosas. Prueba de ello son muchos de los artículos y reseñas que publicamos en este mismo Boletín. Sin embargo, en la mayoría de los casos son otros, en otros países, los que dan el paso para transformar este conocimiento en empresas generadoras de riqueza. ¿Qué es lo que falla? ¿Es culpa nuestra o de la falta de interés de otros? ¿Qué parte de responsabilidad tenemos en ello? Quizá nosotros, como Grupo Español del Carbón, tengamos algo que aportar en estos tiempos de crisis y que, por múltiples razones, no podemos, no sabemos, o no nos dejan hacerlo.

Se admiten sugerencias.

# Nuevos materiales de carbón para la captura de CO<sub>2</sub>

## Novel carbon materials for CO<sub>2</sub> capture

J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso

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

Email autor correspondencia: joaquin.silvestre@ua.es

### Abstract

The design of porous materials with improved properties in the selective capture of CO<sub>2</sub> is a challenging task in environmental chemistry. Among the different porous solids, carbon materials are proposed as promising candidates both in terms of adsorption capacity and selectivity towards CO<sub>2</sub> against other molecules of similar molecular dimensions. Both the porous structure and the surface chemistry are critical factors defining the adsorption/separation properties. The presence of a well-defined and highly developed porous structure, mainly in the microporous range, together with the presence of surface groups with basic character (nitrogen groups) allow the development of carbon materials with promising properties in the aforementioned application.

### Resumen

El diseño de materiales porosos adecuados para la captura selectiva de CO<sub>2</sub> es uno de los retos más importantes en química medioambiental. De los diferentes materiales adsorbentes disponibles, los materiales de carbón muestran buenos resultados tanto en términos de capacidad de adsorción como selectividad hacia la adsorción preferencial de CO<sub>2</sub> frente a moléculas de dimensiones similares. Tanto la estructura porosa como la química superficial son factores clave a la hora de definir las propiedades de adsorción/separación de estos materiales. La presencia de una estructura porosa bien definida y bien desarrollada, principalmente microporosa, así como la presencia de grupos superficiales con carácter básico (grupos nitrogenados) permite obtener materiales de carbón con propiedades muy prometedoras para esta aplicación.

### 1. Introducción

El creciente uso de combustibles fósiles está provocando un incremento imparable en las emisiones de gases de efecto invernadero. De todos los gases emitidos el CO<sub>2</sub> es claramente el más problemático, no tanto por su poder de calentamiento (el metano tiene una capacidad 21 veces mayor que el dióxido de carbono), sino por la gran cantidad de emisiones que se producen diariamente en todo el planeta.

La tecnología actual para eliminar una molécula ácida como el CO<sub>2</sub> está basada en el uso de solventes líquidos con fuerte carácter básico (ej. aminas). Estos solventes son capaces de eliminar el CO<sub>2</sub> mediante burbujeo a través de procesos de absorción (procesos ácido-base). Sin embargo, esta tecnología tiene importantes limitaciones principalmente asociadas con la subsiguiente regeneración del solvente, así como problemas de corrosión debido al fuerte carácter básico de los mismos. Otras tecnologías en uso para la separación y captura de CO<sub>2</sub> son la destilación criogénica, el uso de membranas, la absorción mediante líquidos iónicos y la adsorción mediante sólidos porosos [1]. De todas estas tecnologías la adsorción/captura de CO<sub>2</sub> mediante procesos de vaivén de presión (PSA; adsorción por vaivén de presión), temperatura (TSA;

adsorción por vaivén de temperatura) ó vacío (VSA; adsorción por vaivén al vacío) utilizando sólidos porosos se está convirtiendo en una de las alternativas más prometedoras. Entre los materiales estudiados recientemente cabe destacar las zeolitas, los materiales de carbón (carbones activados y tamices moleculares de carbón), carbonatos de metales alcalinos, materiales MOF y COF, etc. [2-11]. En cualquier caso, un material adecuado para la separación y captura de CO<sub>2</sub> debe combinar una elevada capacidad de adsorción, una estructura porosa adecuada capaz de discriminar el CO<sub>2</sub> frente a moléculas con dimensiones similares (ej. CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>,...), y una adecuada regeneración. Teniendo en cuenta estos requerimientos, los materiales de carbón presentan ciertas ventajas respecto al resto de materiales mencionados anteriormente tales como bajo coste, elevada estabilidad frente a ácidos y bases, elevada hidrofobicidad, fácil regeneración, y lo más importante, la posibilidad de diseñar su estructura porosa y la química superficial para optimizar su comportamiento en una aplicación concreta.

Teniendo en cuenta las innumerables ventajas de los materiales de carbón, en este manuscrito se revisarán los últimos avances acaecidos en el diseño y aplicación de estos materiales para la captura selectiva de CO<sub>2</sub>, haciendo especial hincapié en el efecto de la estructura porosa y la química superficial [12].

### 2. Materiales de carbón como adsorbentes para CO<sub>2</sub>

#### 2.1. Efecto de la química superficial

Las propiedades de adsorción de los carbones activados no solamente vienen definidas por la estructura porosa sino también por la química superficial. La presencia de heteroátomos en la superficie del carbón (oxígeno, nitrógeno, azufre,...) permite modificar las propiedades de acidez ó basicidad del mismo. En este sentido, estudios recientes han demostrado que la incorporación de grupos funcionales basados en nitrógeno permite incrementar la capacidad de adsorción de los materiales de carbón frente a moléculas con cierto carácter ácido, como es el CO<sub>2</sub>.

La incorporación de estos grupos nitrogenados se puede realizar siguiendo varias aproximaciones:

i) mediante la selección de un precursor adecuado rico en nitrógeno, ii) mediante reacción del material de carbón sintetizado con compuestos nitrogenados (ej. amoniaco) a elevada temperatura ó iii) mediante la impregnación del material de carbón sintetizado con moléculas básicas (ej. aminas, iminas ó amidas). A continuación se resumirán los resultados más significativos obtenidos con cada una de estas aproximaciones.

El uso de precursores ricos en nitrógeno (ej. polímeros de urea-formaldehído, melanina-formaldehído, polipirrol ó semillas de soja) ha sido propuesto en la literatura como una excelente aproximación para preparar materiales de carbón con excelentes propiedades en la adsorción de CO<sub>2</sub>

(hasta un 18,9% en peso de CO<sub>2</sub> a 25°C y 1 atm) [11, 13, 14]. De igual forma, la policondensación de solventes eutécticos (líquidos iónicos) ó resorcinol (en este caso utilizando un copolímero como agente director de la estructura) también ha permitido preparar materiales de carbón con buenas propiedades de adsorción (14% en peso a 25°C) [15, 16].

Otra aproximación para modificar la química superficial consiste en la incorporación de funcionalidades básicas mediante reacción a elevada temperatura del carbón sintetizado con moléculas que contienen nitrógeno. Estudios recientes descritos en la literatura muestran que la incorporación de estos grupos permite incrementar la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> (hasta alcanzar un 9,6% en peso), de tal forma que la cantidad adsorbida no dependen tanto de la cantidad sino de la naturaleza de los grupos funcionales incorporados [7, 17]. Por otro lado, la naturaleza de estos últimos viene definida tanto por la temperatura del tratamiento térmico utilizado como la naturaleza del material de carbón empleado [18].

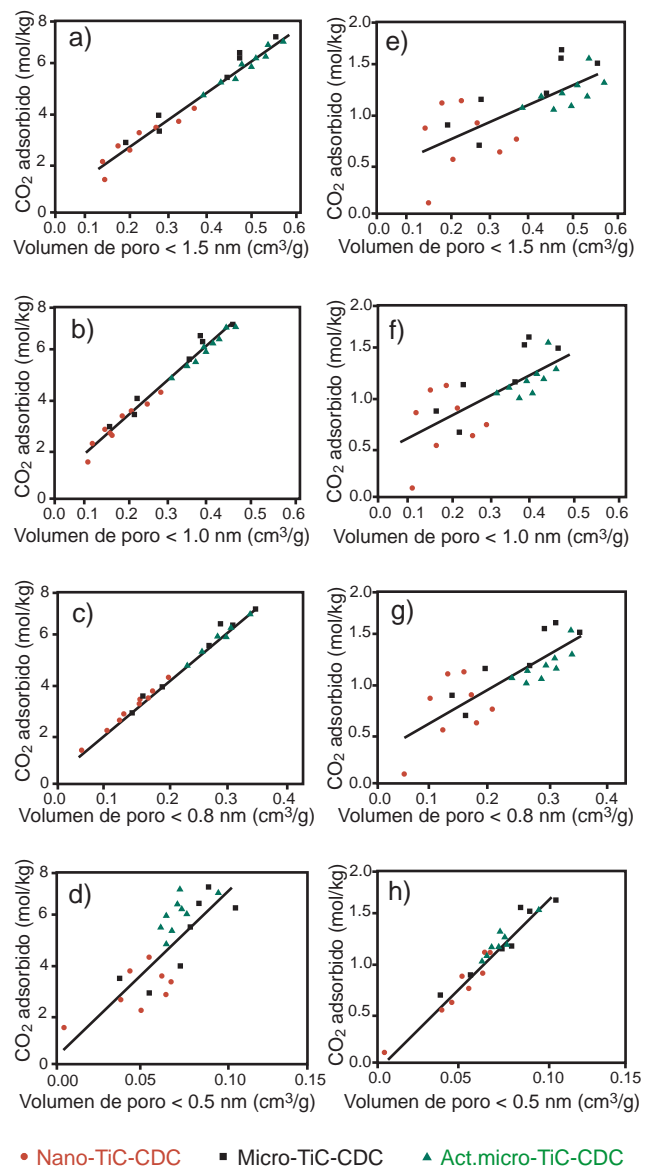
Una última aproximación para modificar la química superficial consiste en la impregnación del material de carbón con moléculas básicas (ej. aminas, iminas y amidas). En este sentido, la impregnación de materiales de carbón, obtenidos a partir de cenizas volantes, con aminas e iminas ha permitido mejorar la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> hasta un 6,8% en peso a 30°C [6, 19, 20]. Este incremento ha sido atribuido a la formación de especies carbamato-amina durante el proceso de adsorción. Resulta interesante destacar que, a diferencia de las muestras anteriores donde la capacidad de adsorción disminuía con la temperatura (como corresponde a un proceso de adsorción exotérmico), en estos materiales impregnados la capacidad de adsorción aumenta con la temperatura del proceso, hecho que permite postular estos materiales impregnados como excelentes candidatos para la eliminación de CO<sub>2</sub> en gases de chimenea (proceso donde la temperatura de adsorción oscila entre 80°C-120°C).

## 2.2. Efecto de la estructura porosa

Como ya ha sido mencionado anteriormente, una segunda posibilidad para mejorar las propiedades adsorbentes de los carbones activos consiste en diseñar y modelar la estructura porosa para obtener un tamaño de poro óptimo para una aplicación concreta [21]. Aunque mucho más compleja, esta aproximación presenta muchas ventajas frente a las aproximaciones tratadas en el apartado anterior como es la ausencia de procesos secundarios de síntesis, necesarios para modificar la química superficial, así como la ausencia de solventes básicos siempre difíciles de manejar. En este sentido, el CO<sub>2</sub> es una molécula con un diámetro cinético de 0,33 nm que debe ser separada de moléculas con dimensiones similares también presentes en efluentes reales como metano (0,39 nm), nitrógeno (0,36 nm), etc.. Por tanto, mientras que un carbón con elevada capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> requiere de una estructura microporosa bien desarrollada, la necesidad de separar CO<sub>2</sub> (adsorción selectiva) obliga adicionalmente a diseñar materiales con microporos altamente desarrollados y, a su vez, con dimensiones bien definidas, cercanas a 0,35-0,4 nm, es decir, tamices moleculares de carbón.

Estudios descritos en la literatura utilizando antracitas han permitido demostrar que la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida en estos materiales no se correlaciona

ni con el área superficial aparente ( $S_{BET}$ ), ni con el volumen total de microporos, observación que confirma la necesidad de un tamaño de poro específico para obtener un óptimo en la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> [22]. Un análisis mucho más exhaustivo realizado por Presser y colaboradores empleando TiC-CDC (carbones derivados de carburo de titanio) demuestra que la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida a presión atmosférica (1 atm) presenta una mejor correlación con el volumen de poros menores de 0,8 nm (ver Figura 1c), mientras que la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida a presión sub-atmosférica (0,1 atm) se correlaciona mejor con el volumen de poros menores de 0,5 nm (ver Figura 1h) [23].



**Figura 1.** Correlación entre la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida a 0°C y 1,0 bar (a-d) y 0,1 bar (e-h), y el volumen de poros < 0,5 nm, <0,8 nm, <1,0 nm y <1,5 nm para diferentes TiC-CDC [23].

**Figure 1.** Correlation between the amount of CO<sub>2</sub> adsorbed at 0°C and 1.0 bar (a-d) and 0.1 bar (e-h), and the volume of pores <0.5 nm, <0.8 nm, <1.0 nm and <1.5 nm for different TiC-CDC [23].

Por consiguiente, queda patente que poros de pequeñas dimensiones (< 0,5 nm) ejercen un papel fundamental en la adsorción de CO<sub>2</sub> a presiones por debajo de presión atmosférica, mientras que los microporos más grandes (< 0,8 nm) resultan

fundamentales para procesos de adsorción a presión atmosférica y temperatura ambiente. Como ya ha sido mencionado anteriormente, esta observación obliga a adquirir un compromiso, como se verá en la próxima sección, entre el diseño de poros cercanos a 0,8 nm, necesarios para alcanzar un óptimo en la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, y la necesidad de poros más estrechos capaces de adsorber de forma selectiva el CO<sub>2</sub>.

### 2.3. Adsorbentes selectivos a CO<sub>2</sub>

Como ya ha sido descrito anteriormente, un adsorbente óptimo para una aplicación práctica debe poseer una elevada capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, así como una elevada cinética de adsorción y una elevada selectividad a CO<sub>2</sub>. Las dos aproximaciones más utilizadas para incrementar la selectividad a CO<sub>2</sub> son (i) el diseño de la estructura porosa para conseguir un tamaño de poro adecuado (desarrollo de tamices moleculares de carbón) y/o (ii) la modificación de la química superficial de tal forma que se establezcan interacciones de tipo específico entre la molécula de CO<sub>2</sub> y la superficie del carbón.

Estudios previos descritos en la literatura han demostrado que microporos con tamaño de entrada alrededor de 0,8 nm son los principales responsables de la adsorción de CO<sub>2</sub> a presión atmosférica (ver Figura 1) [23]. Por otro lado, un tamiz molecular de carbón selectivo a CO<sub>2</sub> debe tener un tamaño de poro no superior a 0,4-0,45 nm, de tal forma que moléculas con dimensiones similares puedan ser discriminadas en base a su tamaño y/o cinética de adsorción. Por lo tanto, un adsorbente adecuado para la adsorción selectiva de CO<sub>2</sub> precisa de un adecuado diseño durante el proceso de preparación, es decir, un compromiso entre una elevada capacidad de adsorción (un máximo empaquetamiento del CO<sub>2</sub>) y una elevada selectividad.

Estudios recientes de Wahby y colaboradores han demostrado que monolitos de carbón preparados a partir de brea de mesofase y KOH como agente de activación son capaces de satisfacer los requerimientos enumerados anteriormente [8]. Estos tamices moleculares de carbón presentan una elevada superficie aparente (superior a 2500 m<sup>2</sup>/g), una microporosidad estrecha muy desarrollada ( $V_N > 1$  cm<sup>3</sup>/g), así como microporos con tamaño de entrada inferior a 0,5 nm (medido con calorimetría de inmersión utilizando moléculas de diferentes dimensiones). Estos tamices moleculares de carbón presentan una capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>

superior al 20% en peso a 25°C y presión atmosférica, una elevada cinética de adsorción y, como se puede observar en la Figura 2, una elevada selectividad CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ( $\infty$ ) y CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (~14).

Un comportamiento similar en términos de capacidad de adsorción y selectividad CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (~5,4) ha sido descrito en la literatura para carbones activados preparados a partir de serrín y utilizando KOH como agente de activación [10].

Como ya ha sido mencionado anteriormente, una segunda aproximación para incrementar la selectividad de un material de carbón hacia la adsorción selectiva de CO<sub>2</sub> consiste en la incorporación de grupos superficiales capaces de interactuar de forma selectiva con esta molécula. Siguiendo esta aproximación se han obtenido carbones poliméricos modificados con grupos nitrogenados en superficie con elevados valores de selectividad CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> [11, 15, 16, 24]. Los excelentes resultados obtenidos con estos materiales en términos de capacidad y selectividad a CO<sub>2</sub> se atribuyen a la presencia de una estructura porosa adecuada (microporos estrechos), así como la presencia de grupos superficiales que incrementan el grado de interacción entre la molécula de CO<sub>2</sub> y la superficie del carbón (calor isostérico de adsorción alrededor de 31,5-32,0 kJ/mol) [11, 15].

### 2.4. Adsorción de CO<sub>2</sub> a elevada presión

La mayoría de los estudios de adsorción de CO<sub>2</sub> descritos en las secciones anteriores evalúan la capacidad de adsorción de los materiales de carbón a presión atmosférica. Sin embargo, para ciertas aplicaciones (ej. sistemas de adsorción por variación de presión-PSA) es importante conocer el comportamiento de un determinado adsorbente a elevada presión. En este sentido, estudios recientes con materiales MOF han demostrado que estos materiales híbridos presentan una elevada capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a elevadas presiones. En concreto, los materiales MOF-177 y MOF-200 llegan a alcanzar cantidades adsorbidas de ~250% en peso a presiones de 55 bar [25]. A pesar del excelente comportamiento de estos materiales MOFs a elevada presión, estos sistemas presentan ciertos inconvenientes, como baja estabilidad estructural a elevada presión y baja capacidad de adsorción a presión atmosférica (isotermas tipo S), es decir, baja capacidad de trabajo.

Como demuestra la Figura 1, el diseño de un material adsorbente para la captura de CO<sub>2</sub> en términos de

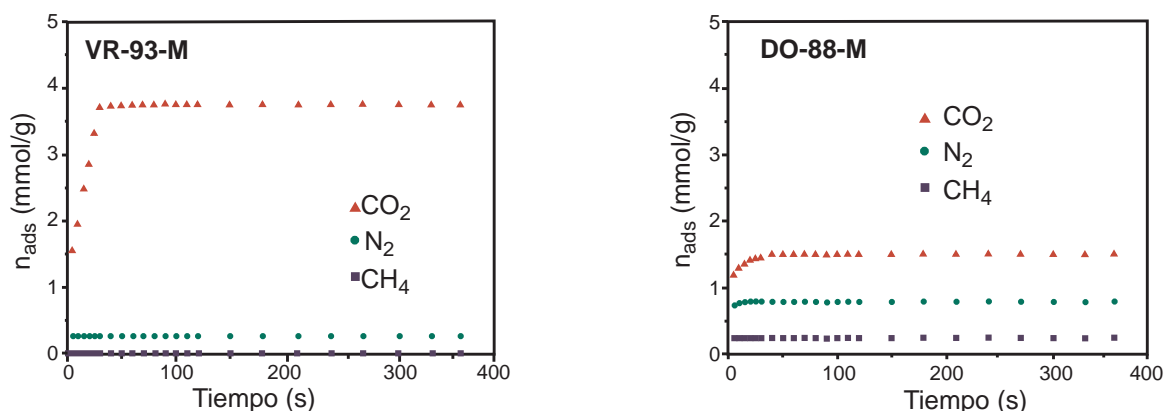


Figura 2. Cinéticas de adsorción de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> a 25°C en dos tamices moleculares de carbón (VR-93 y DO-88) en forma de monolito, obtenidos a partir de brea de mesofase [8].

Figure 2. Adsorption kinetics for CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> at 25°C using two different carbon molecular sieve (VR-93 and DO-88) in monolith shape, prepared from petroleum pitch [8].

porosidad (tamaño de poro) está en función de la presión final requerida. Mientras que a presión atmosférica los microporos menores de 0,8 nm juegan un papel importante en el proceso de adsorción, a presión sub-atmosférica son los poros de 0,5 nm los determinantes. Por lo tanto, el desarrollo de un material de carbón con elevada capacidad de trabajo (elevada capacidad de adsorción a baja y alta presión, y elevada diferencia entre esas cantidades adsorbidas) implica el desarrollo de materiales con microporos estrechos, microporos anchos y, posiblemente, algo de mesoporosidad estrecha.

A pesar de que el número de trabajos que analizan el comportamiento del carbón activado a elevada presión es escaso, estudios recientes de Silvestre-Albero y colaboradores han demostrado que la adecuada elección del precursor de carbón (brea de petróleo VR), el método de activación (activación química con KOH) y las condiciones de activación permite preparar tamices moleculares de carbón, tanto en forma de polvo como monolito, con una capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a 50 bar superior a 200% en peso, un valor muy próximo al observado con los materiales MOF anteriormente citados (ver Figura 3a) [9]. Por lo tanto, a pesar del adecuado diseño del material de carbón, estos estudios demuestran que los materiales MOF siguen superando a los materiales de carbón en términos de capacidad de adsorción, al menos en base gravimétrica. Sin embargo, para una aplicación industrial no es tan importante la capacidad de adsorción en base gravimétrica sino la capacidad en base volumétrica, es decir, teniendo en cuenta la densidad del material adsorbente. Como se aprecia en la Figura 3b, la normalización de la capacidad de adsorción, en base volumétrica, para los tamices moleculares de carbón y los mejores MOF descritos en la literatura permite observar que la capacidad de adsorción de los materiales de carbón (cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>) supera a la exhibida por los materiales MOF, tanto a bajas como a elevadas presiones. Por lo tanto, a pesar de los excelentes resultados descritos en la literatura para los materiales MOF, el adecuado diseño de la estructura del material de carbón permite obtener adsorbentes capaces de competir e incluso superara a los mejores MOFs.

Por último, cabe destacar que el bajo calor de

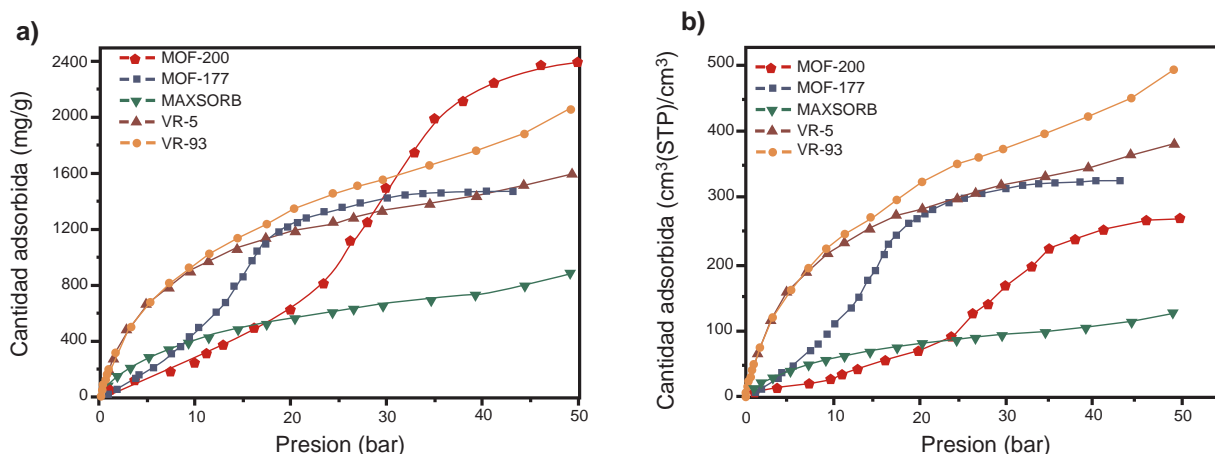
interacción del CO<sub>2</sub> con la superficie de los materiales de carbón (aprox. 20 kJ/mol) permite regenerar completamente estos materiales simplemente por variaciones de presión (ciclos elevada presión-vacío) [9-11].

### 3. Conclusiones

Los resultados descritos en este manuscrito demuestran que los materiales de carbón son excelentes candidatos para la captura de CO<sub>2</sub> tanto a baja como a elevada presión, siempre y cuando se realice un adecuado diseño de la estructura porosa y de la química superficial. Tanto la incorporación de grupos básicos en superficie (grupos nitrogenados) como el desarrollo de microporos de tamaño estrecho permiten obtener materiales de carbón con excelentes propiedades en términos de capacidad de adsorción, selectividad a CO<sub>2</sub> y regeneración. Los mejores materiales de carbón sintetizados permiten igualar e incluso superar a los mejores materiales MOF descritos en la literatura.

### Referencias

- 1 D'Alessandro DM, Smit B, Long JR. Carbon dioxide capture: Prospects for new materials. *Angew Chem Int Ed.* 2010;49:6058-82.
- 2 Siriwardane RV, Shen M-S, Fisher EP, Poston JA. Adsorption of CO<sub>2</sub> on molecular sieves and activated carbon. *Energy & Fuels.* 2001;15:279-84.
- 3 Llewellyn PL, Bourrelly S, Serre C, Vimont A, Daturi M, Hamon L, et al. High uptake of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in mesoporous metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101. *Langmuir.* 2008;24:7245-50.
- 4 Millward AR, Yaghi OM. Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature. *J Am Chem Soc* 2005;127:17998-9.
- 5 Yazaydin AÖ, Snurr RQ, Park T-H, Koh K, Liu J, LeVan MD, et al. Screening of metal-organic frameworks for carbon dioxide capture from flue gas using a combined experimental and modeling approach. *J Am Chem Soc.* 2009;131:18198-9.



**Figura 3.** Isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 25°C en (a) base gravimétrica y (b) volumétrica para diferentes tamices moleculares de carbón. La capacidad de adsorción de dos de los mejores MOF descritos en la literatura (MOF-200 y MOF-177) así como el carbón comercial MAXSORB se han incluido como comparativa [9].

**Figure 3.** CO<sub>2</sub> adsorption isotherms at 25°C in (a) gravimetric and (b) volumetric basis for different carbon molecular sieves. The adsorption capacity for two of the best MOFs described in the literature (MOF-200 and MOF-177) together with a commercial carbon MAXSORB are included for the sake of comparison [9].

- 6 Maroto-Valer MM, Lu Z, Zhang Y, Tang Z. Sorbents for CO<sub>2</sub> capture from high carbon fly ashes. *Waste Management*. 2008;28:2320-8.
- 7 Arenillas A, Rubiera F, Parra JB, Ania CO, Pis JJ. Surface modification of low cost carbons for their application in the environmental protection. *Appl Surf Sci*. 2005;252:619-24.
- 8 Wahby A, Ramos-Fernández JM, Martínez-Escandell M, Sepúlveda-Escribano A, Silvestre-Albero J, Rodríguez-Reinoso F. High-surface-area carbon molecular sieves for selective CO<sub>2</sub> adsorption. *ChemSusChem*. 2010;3:974-81.
- 9 Silvestre-Albero J, Wahby A, Sepúlveda-Escribano A, Martínez-Escandell M, Kaneko K, Rodríguez-Reinoso F. Ultrahigh CO<sub>2</sub> adsorption capacity on carbon molecular sieves at room temperature. *Chem Commun*. 2011;47:6840-2.
- 10 Sevilla M, Fuertes AB. Sustainable porous carbons with a superior performance for CO<sub>2</sub> capture. *Energy & Environmental Science*. 2011;4:1765-71.
- 11 Sevilla M, Valle-Vigón P, Fuertes AB. N-doped polypyrrole-based porous carbons for CO<sub>2</sub> capture. *Adv Funct Mater*. 2011;21:2781-7.
- 12 Silvestre-Albero J, Rodríguez-Reinoso F. Novel carbon materials for CO<sub>2</sub> adsorption. In: Tascón JMD, ed. *Novel Carbon Adsorbents*: Elsevier Ltd. 2012.
- 13 Thote JA, Iyer KS, Chatti R, Labhsetwar NK, Biniwale RB, Rayalu SS. In situ nitrogen enriched carbon for carbon dioxide capture. *Carbon*. 2010;48:396-402.
- 14 Drage TC, Arenillas A, Smith KM, Pevida C, Piippo S, Snape CE. Preparation of carbon dioxide adsorbents from the chemical activation of urea-formaldehyde and melamine-formaldehyde resins. *Fuel*. 2007;86:22-31.
- 15 Gutiérrez MC, Carriazo D, Ania CO, Parra JB, Ferrer ML, del Monte F. Deep eutectic solvents as both precursors and structure directing agents in the synthesis of nitrogen doped hierarchical carbons highly suitable for CO<sub>2</sub> capture. *Energy & Environmental Science*. 2011;4:3535-44.
- 16 Hao G-P, Li W-C, Qian D, Wang G-H, Zhang W-P, Zhang T, et al. Structurally designed synthesis of mechanically stable poly(benzoxazine-co-resol)-based porous carbon monoliths and their application as high-performance CO<sub>2</sub> capture sorbents. *J Am Chem Soc*. 2011;133:11378-88.
- 17 Pevida C, Plaza MG, Arias B, Feroso J, Rubiera F, Pis JJ. Surface modification of activated carbons for CO<sub>2</sub> capture. *Appl Surf Sci*. 2008;254:7165-72.
- 18 Mangun CL, Benak KR, Economy J, Foster KL. Surface chemistry, pore sizes and adsorption properties of activated carbon fibers and precursors treated with ammonia. *Carbon*. 2001;39:1809-20.
- 19 Gray ML, Soong Y, Champagne KJ, Baltrus J, Stevens RW, Toochinda P, et al. CO<sub>2</sub> capture by amine-enriched fly ash carbon sorbents. *Separation & Purification Technology*. 2004;35:31-6.
- 20 Arenillas A, Smith KM, Drage TC, Snape CE. CO<sub>2</sub> capture using some fly ash-derived carbon materials. *Fuel*. 2005;84:2204-10.
- 21 Marsh H, Rodríguez-Reinoso F, eds. *Activated Carbon*. Oxford: Elsevier 2006.
- 22 Maroto-Valer MM, Tang Z, Zhang Y. CO<sub>2</sub> capture by activated and impregnated anthracites. *Fuel Processing Technology*. 2005;86:1487-502.
- 23 Presser V, McDonough J, Yeon S-H, Gogotsi Y. Effect of pore size on carbon dioxide sorption by carbide derived carbon. *Energy & Environmental Science*. 2011;4:3059-66.
- 24 Valente-Nabais JM, Carrott PJM, Carrott MML, Padre-Eterno AM, Menéndez JA, Dominguez A, et al. New acrylic monolithic carbon molecular sieves for O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separations. *Carbon*. 2006;44:1158-65.
- 25 Furukawa H, Ko N, Go YB, Aratani N, Choi SB, Choi E, et al. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science*. 2010;329:424-8.

# A new Star(ch) is born: Starbons® as biomass-derived mesoporous carbonaceous materials

## El nacimiento de una nueva estrella: Los Starbons® como materiales mesoporosos carbonosos derivados de la biomasa

R. Luque<sup>a\*</sup>, V. Budarin<sup>b</sup>, P.S. Shuttleworth<sup>b</sup>, J.H. Clark<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edif. Marie Curie, Ctra Nnal IV-A, Km 396, E14014, Córdoba (Spain). Fax: +34 9572 12066; Tel: +349572 11050; e-mail: q62alsor@uco.es

<sup>b</sup>Green Chemistry Centre of Excellence, University of York, YO10 5dd, York, UK. Fax: +44 1904432705; Tel: +341904432569;

### Abstract

Porous carbon materials are present in a wide range of technologically important applications, including separation science, heterogeneous catalyst supports, water purification filters, stationary phase materials, as well as the developing future areas of energy generation and storage applications. Hard template routes to ordered mesoporous carbons are well established, but whilst offering different mesoscopic textural phases, the surface of the material is difficult to chemically post-modify and processing is energy, resource and step intensive. The production of carbon materials from biomass (i.e. sugars or polysaccharides) is a relatively new but rapidly expanding research area. In this manuscript, we describe the preparation, properties and applications of a novel family of polysaccharide-derived mesoporous carbonaceous materials derived from renewable resources (namely polysaccharides) denoted as Starbons®.

### Resumen

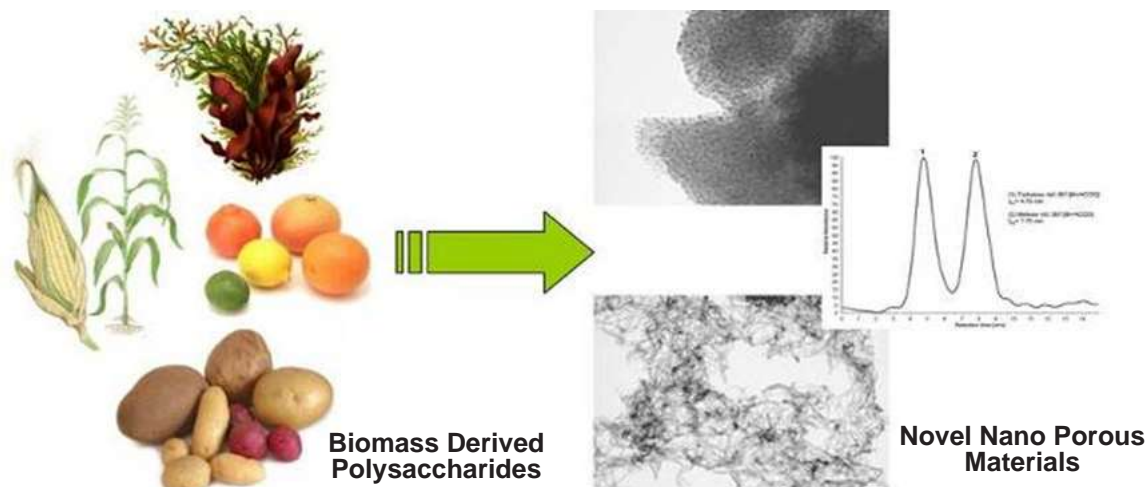
Los materiales carbonosos porosos están presentes en un gran número de aplicaciones relevantes tales como adsorción, catálisis heterogénea (fundamentalmente como soportes), purificación de aguas y cromatografía, así como en áreas de actual desarrollo como en aplicaciones de almacenamiento y producción de energía. Las rutas de producción de carbones mesoporosos utilizando "hard templates" han sido desarrolladas y bien establecidas en los últimos años, aunque a pesar de ofrecer una variedad de fases mesoscópicas y propiedades texturales, la superficie del material obtenido es relativamente difícil de modificar químicamente, requiriendo en todos los casos de una serie de tratamientos intensivos y/o multi paso. La producción de carbones a partir de biomasa (por ejemplo a partir de azúcares y/o polisacáridos) es un área de conocimiento

relativamente nueva que está experimentando un auge importante en años pasados. En este artículo, se detalla la síntesis, propiedades y aplicaciones de una nueva familia de materiales carbonosos derivados de la biomasa (principalmente polisacáridos) llamados Starbons®.

### Introduction

Pressures of an evolving sustainable society are encouraging and developing awareness amongst the materials science community of a need to introduce and develop novel porous media technology utilising benign, resource efficient and environmentally sound methodologies. In this regard, the preparation of porous materials from renewable resources is a relatively new area of knowledge which is quickly being recognised not only in terms of application/economic advantages but also with regard to a holistic sustainable approach to useful porous media synthesis. The main inhibitor to the development of this approach is the "soft" mechanical/chemical resistance of native biomass derived materials.

Recent research from our groups as well as other national and international authors has focused on the transformation of nanostructured forms of polysaccharide biomass into more stable porous carbonaceous forms for high value applications (summarised in Schemes 1 and 2) [1, 2]. The proposed methodology can open routes to the production of various differently structured porous materials including promising novel families of carbonaceous materials and highlight a green alternative to traditional materials based on templating methods. The principle of our research in this area relies on the generation of porous polysaccharide precursors which can then be carbonised to preserve the porous structure (Scheme 1).



**Scheme 1.** Transformation of non-porous native polysaccharide into useful porous carbonaceous materials. Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry.

**Esquema 1.** Transformaciones de polisacáridos no porosos en materiales carbonosos porosos. Reproducida con permiso de la Royal Society of Chemistry.

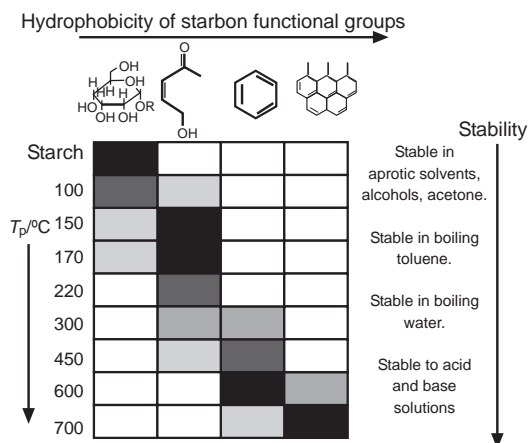
This material synthesis strategy was initially focused on the use of mesoporous forms of the composite polysaccharide starch, but is evolving into potentially a generic/universal tuneable polysaccharide-based route. The technology involves:

1. Native polymer expansion (the key process stage), via polysaccharide aqueous gel preparation.
2. Production of solid mesoporous polysaccharide, via solvent exchange/drying
3. Thermal carbonisation/dehydration

The resulting carbon-based materials are highly porous and mechanically stable in the 150 to 1000°C temperature range. The carbonisation process renders robust mesoporous carbonaceous materials at temperature above 700°C with a wide range of technologically important applications, in areas including heterogeneous catalysis, water purification, separation media as well as energy generation and storage (e.g. fuel cell electrodes/batteries) (Scheme 2).

The first member of this novel family of porous carbon based materials derived from porous starch was defined under the patented and trademark name "Starbon®" [1, 2]. The stability of these polysaccharide-derived mesoporous materials at temperatures below 700°C leads to porous carbonaceous materials with tuneable surface, textural and morphological properties, dependent on the carbonisation temperature employed and the polysaccharide used as a the precursor (Figure 1). A transition from a polysaccharide rich at low carbonisation temperatures (here using starch as example) through to an increasingly more polyaromatic graphitic-like structure (as carbonisation temperatures approach 700°C) can be clearly observed in the preparation of these materials. Similarly, there is a progressive increase in the hydrophobicity of the surface functionality present. Starbons® prepared in the temperature range: 100-700°C, present accessible surface functionality ideal for chemical modification (e.g. silylation, alkylation, esterification, etherification, amination), allowing post functionalisation strategies to further manipulate their physical and chemical properties; arguably

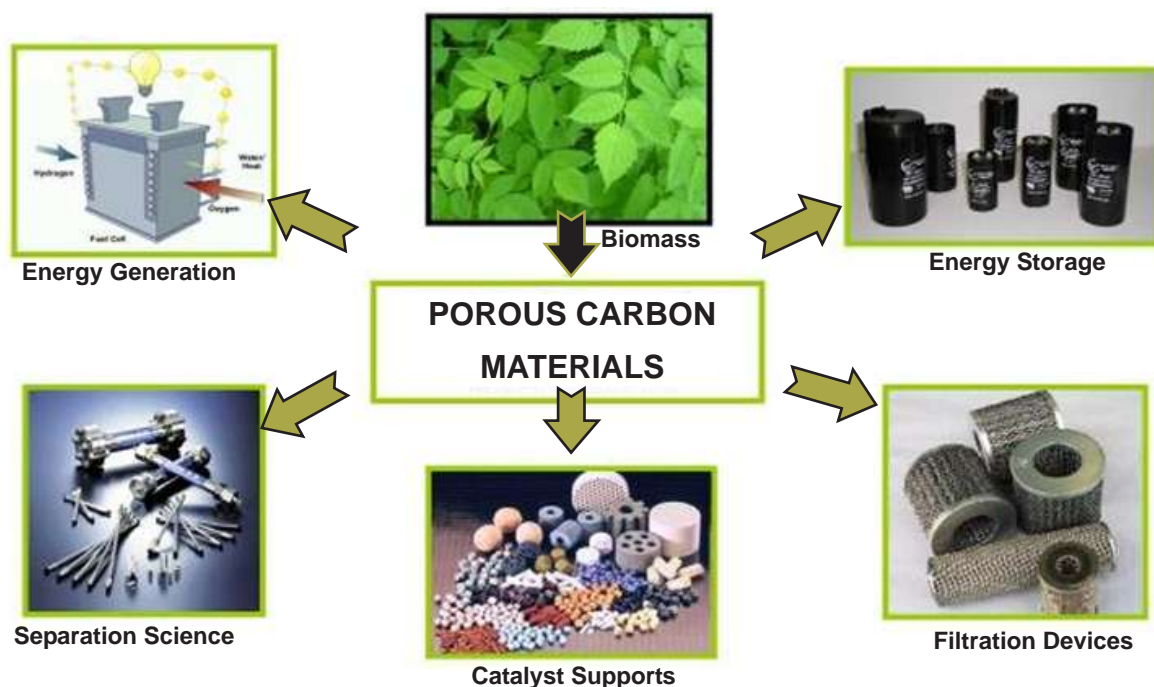
features not typically encountered in the synthesis of other porous carbons.



**Figure 1.** Distribution of functional groups on Starbons® prepared at different temperatures: color scale to indicate relative amounts of different groups (black represent highest).  $T_p$  = temperature of Starbon® preparation. Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry.

**Figura 1.** Distribución de los grupos funcionales en materiales Starbon® preparados a distintas temperaturas, indicando las proporciones de los diferentes grupos (en negro se representa la mayor concentración).  $T_p$  = temperatura de preparación de los materiales Starbon®. Reproducida con permiso de la Royal Society of Chemistry.

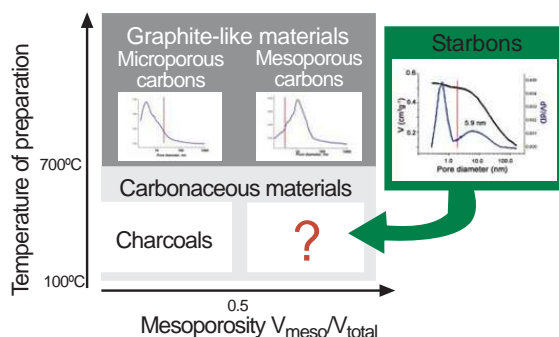
Furthermore, the distinctive features of Starbons® including the tuneability of chemical properties between the original precursor polysaccharides (e.g. starch; high oxygen surface content) and a more classical carbon surface Starbons® effectively combine the surface accessibility of mesoporous carbons with the complex chemistry of charcoals (Fig. 2). The lack of a template avoids wasteful processing steps and harmful chemicals and allows materials to be prepared at a temperature of choice (e.g. 200–1000°C). These materials also exhibit outstanding mesoporous textural properties, with pore volumes and sizes equal to materials prepared via conventional carbonisation and/or hard template routes. The flexibility in terms of carbonisation temperature, provided the possibility of tuneable



**Scheme 2.** Current and potential applications of biomass derived carbons. Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry.  
**Esquema 2.** Aplicaciones actuales y potenciales de materiales carbonosos porosos derivados de la biomasa. Reproducida con permiso de la Royal Society of Chemistry.



surface chemistry, arguably a material feature not accessible via hard templating that relies on high temperature carbonisation ( $> 700^{\circ}\text{C}$ ), or soft templating based on the self assembly and polymerisation gel properties of aromatic precursors (e.g. resorcinol), chemically limiting the post processing surface functionality available.



**Figure 2.** Potential of polysaccharide-derived Starbon® materials with regard to porous structure compared to common porous carbon materials. Insets show the different pore size distributions marking with a red vertical line the limit between micro- (left side) and mesoporosity (right side). Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry.

**Figura 2.** Potencial de los materiales Starbon® y su estructura porosa con respecto a los carbones convencionales. La figura correspondiente a los Starbons representa la distribución del tamaño de poro que marca con una línea roja vertical el límite entre los micro- (parte izquierda) y los mesoporos (parte derecha). Reproducida con permiso de la Royal Society of Chemistry.

### Starbons preparation

A simple and efficient acid-catalysed thermal conversion of mesoporous starch-derived materials into stable nanostructured, porous carbonaceous materials allows the low to high temperature generation of Starbons® as shown in Figure 3. Starbon® production comprises of three main stages (Scheme 3) [1-3].

Starch (typically from high amylose corn starch) is gelatinised by heating in water [1 g: 20 mL (w/v ratio)]. The resulting viscous solution is cooled to  $5^{\circ}\text{C}$  for typically one to two days to yield a porous gel. Water in the gel is subsequently exchanged with

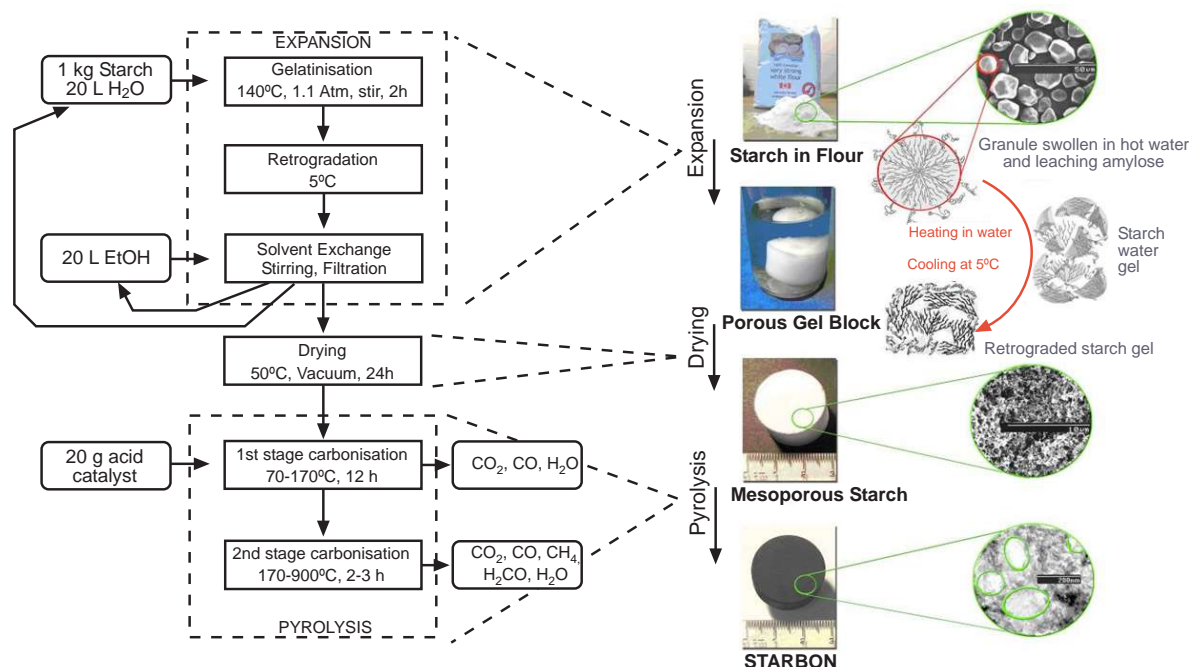
the lower surface tension solvent ethanol. The resulting material is then filtered and may be oven dried to yield a predominantly mesoporous starch with a surface area of typically  $180\ 200\ \text{m}^2\text{g}^{-1}$ .<sup>27</sup> In the final stage the mesoporous starch is doped with a catalytic amount of an organic acid (e.g. *p*-toluenesulfonic acid) and heated under vacuum [1, 3].

### Physico-chemical and textural properties of Starbon Materials

The porous structure of the starch precursor is preserved in the Starbon® materials overcoming issues of micelle collapse encountered in polymer templated methods for the synthesis of mesoporous carbons. The proposed methodology also eliminates the need for mesoporous templates such as silica to define the structure. SEM images illustrate that the granular morphology of mesoporous starch can be maintained during pyrolysis with only minor changes due to shrinkage (Figure 3). The porous/textural properties of starch-derived Starbons® were characterised via  $\text{N}_2$  sorption studies (Table 1).

The total pore volume and the average pore diameter in the mesoporous region remain essentially constant throughout the carbonisation process. The average pore diameter was found in the mesoporous region (ca. 10 nm), indicating a predominance of mesopores. Although there is a substantial increase in the microporous region contribution to the total surface area, the actual microporous volume is small in comparison to the total mesoporous volume (Table 1).

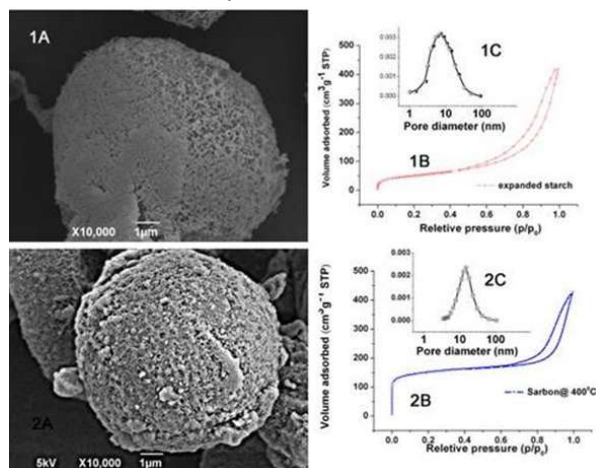
The surface energy,  $E_{\text{DR}}$ , (from the Dubinin-Radushkevich model) demonstrates an overall increase as the carbonisation preparation temperature rises. More starch-like properties are retained until ca.  $150^{\circ}\text{C}$ , above which there is gradual change towards increasingly carbon-like properties [1, 3]. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of the material surface further supports these observations indicating a nearly linear increase of carbon/oxygen ratio on the surface from 1.2 for



**Scheme 3.** Diagrammatic representation of the main processing steps in the production of starch-derived Starbon® materials. Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry.

**Esquema 3.** Esquema de los pasos clave en la producción de materiales Starbon® a partir de almidón. Reproducida con permiso de la Royal Society of Chemistry.

expanded starch to 8.5 for Starbon® prepared at 800°C (Table 1). This carbonisation behaviour is also reflected in elemental analysis data, although the ratios are slightly lower for the bulk than for the surface. This analytical information confirmed our initial assertions that the carbonisation mechanism is initiated at the outer material surface progressing to the inner bulk; i.e. initial acid catalyst adsorption at the surface and pore walls.



**Figure 3.** SEM images of mesoporous starch precursor (1A) and Starbon® material derived therefrom (2A), demonstrating maintenance of morphology and textural properties (1C→2C). Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry. **Figura 3.** Fotografías SEM del precursor de almidón mesoporoso (1A) y del Starbon® derivado del mismo (2A), que demuestran que los Starbon® preservan la morfología y las propiedades texturales (1B a 2C) del polisacárido mesoporoso de partida. Reproducida con permiso de la Royal Society of Chemistry.

A greater carbon-like character imparted increased thermal stability. Thermogravimetric analysis demonstrated that when heated, Starbons® degraded to a lesser extent than the parent starches (i.e. 90 % and 23 % percent weight loss for starch and Starbon® prepared at 450°C respectively). Changes in chemical functionality that occurred during Starbon® preparation were also investigated by <sup>13</sup>C CP MAS NMR analysis. Three main chemical changes in the transition from starch to Starbon® were found. In the first step (i.e. 150–200°C), starch backbone CH<sub>2</sub>OH groups condensed to form ether groups. In the second step (i.e. 200–300°C) residual CH<sub>2</sub>OH groups condensed, coupled with glycosidic ring opening, to produce carbonyl groups conjugated with olefinic groups, generating increased aliphatic and alkene/aromatic character ( $\delta = 20\text{--}50$  ppm). In the final step, at carbonisation temperatures > 300°C,

the aliphatic groups are gradually converted to extended aromatic  $\pi$  systems ( $\delta = 115\text{--}140$  ppm).

A progressive decrease in the concentration of CH<sub>2</sub>OH groups was also observed via diffuse reflectance FTIR spectroscopy (spectra not shown), concurrently with an increase in the aliphatic and finally aromatic functionalities [4]. These changes are similar to those reported previously for ordinary starch, but here decomposition occurred at much lower temperatures [5].

## Applications of Starbon materials

### Heterogeneous catalysed processes

Simple treatment of starch-derived Starbon® materials with sulfuric acid provided a series of porous solid Brønsted acids that were shown to be efficient catalysts under a range of conditions including dilute aqueous solutions in a wide range of acid catalysed processes including esterifications of organic acids in aqueous medium, acylations of alcohols and amines, and alkylations of aromatics [6–8]. These solid acids, containing similar SO<sub>3</sub>H loadings (0.4 - 0.5 mmol g<sup>-1</sup>) [6–8], exhibited remarkably different activities in esterifications, amidations and redox chemistries.

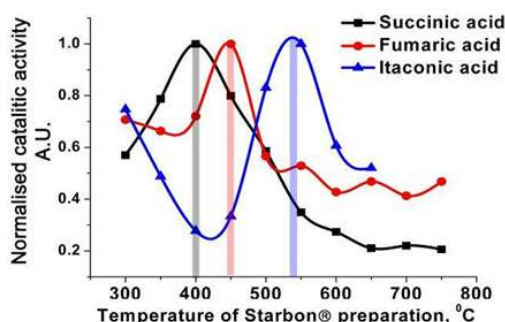
Esterifications are one of the most useful transformations in Organic Synthesis. However, they are largely carried out in organic solvents due to the high sensitivity to aqueous environments as water can hydrolyse the ester back to the acid. Starbon® acids were considered at this point to be an interesting alternative to the already reported acid catalysts. Our novel aqueous catalytic chemistry relied on the ability to adjust the surface properties and hydrophobicity/hydrophilicity balance of mesoporous Starbons® to achieve highly active, selective and reusable water-tolerant solid acids. We focused our investigations on diacids derived from fermentation. The esters of such diacids find use in the manufacture of polymers, fine chemicals, perfumes, plasticisers and solvents. Different substrates (e.g. succinic (SA), fumaric, levulinic and itaconic acids) were successfully esterified in aqueous ethanol, providing high conversions and selectivities to their respective esters [7, 8]. The rates of esterification of diacids (succinic, fumaric and itaconic) were found to be between 5–10 times higher for our Starbon® acids compared to those of commercial solid acids (e.g. zeolites, sulfated zirconias, acidic clays and resins) or microporous commercial sulfonated carbons (DARCO® and NORIT®) [2, 6, 7]. Starbon® acids were also found to have a temperature dependent

**Table 1:** Physical analysis of starch and starch-derived Starbon® materials.

**Tabla 1:** Propiedades físicas del almidón y de los materiales derivados de almidón Starbon®.

Material	Surface Area m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>		Pore Volume cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>		C/O atomic ratio		Surface Energy EDR <sup>d</sup> kJ mol <sup>-1</sup>	Pore diameter (nm)
	SBET	Mesoporous	Total	Mesoporous	EA	XPS		
Mesoporous Starch	184	160	0.62	0.61	1.20	1.10	7.4	7.6
Acid/doped Mesoporous Starch	230	170	0.67	0.66	1.20	1.30	8.2	8.6
Starbon@100°C	179	171	0.67	0.61	1.26	1.34	6.9	10.5
Starbon@150°C	172	137	0.68	0.58	1.55	1.99	6.5	10.4
Starbon@220°C	151	90	0.57	0.42	2.71	2.73	10.5	16
Starbon@300°C	293	60	0.53	0.37	3.43	3.79	17.7	17.2
Starbon@350°C	332	65	0.56	0.38	5.00	5.10	18.2	16.8
Starbon@450°C	475	70	0.52	0.32	6.01	6.04	20.6	14.5
Starbon@600°C	528	153	0.62	0.43	7.53	7.55	24.4	12.1
Starbon@700°C	538	158	0.73	0.55	8.54	8.50	26.6	10.6
Starbon@800°C	600	167	0.63	0.43	8.60	8.60	25.8	7.0

optimum of catalytic activity (that could be controlled by the preparation temperature of the parent Starbon® and consequently by modification of its surface properties) as well as a substrate dependent catalytic activity maximum (Figure 5). Starbon® acid activities peaked at ca. 400, 450 and 550°C for succinic, fumaric and itaconic acids, respectively, with sharply reduced activities below or above this preparation temperature.



**Figure 5.** Normalised catalytic activity of Starbon® acids in the esterification of succinic, fumaric and itaconic acids depending of the parent Starbon preparation temperature. Maximum catalytic activities were: Succinic acid (400°C,  $k = 32 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ); Fumaric acid (450°C,  $k = 5.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ); Itaconic acid (550°C,  $k = 15.4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ). Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry.

**Figura 5.** Actividad catalítica normalizada de los Starbon®-SO<sub>3</sub>H en la esterificación de los ácidos succínico, fumárico e itacónico dependiendo de la temperatura de preparación de los Starbon®. La actividades catalíticas máximas fueron: Ácido Succínico (400°C,  $k = 32 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ); Ácido fumárico (450°C,  $k = 5.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ); Ácido itacónico (550°C,  $k = 15.4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ). Reproducida con permiso de la Royal Society of Chemistry.

The efficient and atom economic preparation of aromatic amides via N-acylation of amines was also successfully carried out using sulfonated Starbons® as heterogeneous catalysts under microwave irradiation. Quantitative conversions of starting material were typically achieved in 5-15 min with very high selectivities to the target product (Table 2), applicable to a wide range of compounds (including aromatic and aliphatic amines), substituents and acids. Starbon® acids also provided remarkably improved activities compared to other commercial solid acid catalysts including zeolites, Al MCM 41 and acidic clays [8].

**Table 2:** N-Acylation of a range of amines with acetic acid using Starbon®-400-SO<sub>3</sub>H as catalyst and acetic acid as acylating agent under microwave irradiation<sup>a</sup> from reference 47. Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry.

**Tabla 2:** N-Acilación de un rango de aminas con ácido acético usando Starbon®-400-SO<sub>3</sub>H como catalizador y ácido acético como agente acilante bajo radiación microondas<sup>a</sup> de la referencia 47. Reproducida con permiso de la Royal Society of Chemistry.

Entry	Substrate	Product	Time (min)	Conversion <sup>c</sup> (mol%)	S <sub>product</sub> (mol%)
Blank <sup>b</sup>			15	<10	>98
1			10	90 (87)	>99
2			2	>99 (95)	>99
3			5	87 (79)	>99
4			0.6	>99 (94)	>98
5			1	>99 (92)	>99
6			15	77	>99
7			15	82	>95

<sup>a</sup> 2 mmol substrate, 2 mmol AcOH, 0.1 g Starbon-400-SO<sub>3</sub>H, microwave, 300 W (maximum power output), 130 °C (maximum temperature reached); <sup>b</sup> Blank reaction in the absence of catalyst; <sup>c</sup> Isolated yields, where appropriate, are given in brackets

## Acknowledgments

R.L. gratefully acknowledges support from the Spanish MICINN via the concession of a RyC contract (ref. RYC-2009-04199) and funding under projects P10-FQM-6711 (Consejería de Ciencia e Innovación, Junta de Andalucía) and CTQ2011 28954-C02-02 (MICINN).

## References

- Luque R, Macquarrie DJ, Budarin VL, Clark JH, Milkowski K, White RJ, US Patent 2009/0078913 A1.
- White RJ, Budarin VL, Luque R, Clark JH, Macquarrie DJ, Tuneable porous carbonaceous materials from renewable resources, Chem. Soc. Rev. 2009; 38(12):3401-3418.
- Budarin V, Clark JH, Hardy JJE, Luque R, Macquarrie DJ, Milkowski K, Tavener SJ, Wilson AJ, Starbons: new starch-derived mesoporous carbonaceous materials with tunable properties, Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45:3782-3786.
- Lua AC, Yang T, J. Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell, Colloid Interface Sci. 2004, 274:594-601.
- Zhang X, Golding J, Burgar I, Thermal decomposition chemistry of starch studied by <sup>13</sup>C high-resolution solid-state NMR spectroscopy, Polymer 2002, 43:5791-5796.
- Budarin V, Luque R, Clark JH, Macquarrie DJ, Versatile mesoporous carbonaceous materials for acid catalysed reactions, Chem. Commun. 2007, 524-526.
- Budarin VL, Luque R, Macquarrie DJ, Clark JH, Towards a bio-based industry: benign catalytic esterifications of succinic acid in the presence of water, Chem. Eur. J. 2007, 13:6914-6919.
- Luque R, Budarin V, Clark JH, Macquarrie DJ, Microwave-assisted preparation of amides using a stable and reusable mesoporous carbonaceous solid acid, Green Chem. 2009, 11:459-461.

# El proceso siderúrgico como vía de reciclado de residuos plásticos

## The siderulgical process as way of recycling plastic residues

M.A. Díez\*, R. Álvarez, S. Melendi

Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Apartado 73, 33080-Oviedo.

\*E-mail autor: madiez@incarcsic.es

### Abstract

The development of new recycling ways to allow the recovery of plastics from municipal wastes is of great interest in order to keep as many options open, especially when the co-processing with raw materials can be performed in consolidated industrial processes. In this context, integrated steel plants can be considered as an option for those wastes with technical limitations for conventional mechanical recycling. The combination of the blast furnace route and coke plant in the steel industry provide a way to expand feedstock recycling with several environmental benefits such as saving fossil fuels, reducing landfill of the wastes and reducing solid particles, SO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> emissions. This paper is an attempt to compile some relevant advances in these recycling routes.

### Resumen

El desarrollo de nuevas vías de reciclado que permitan la valorización de los plásticos procedentes de residuos urbanos es de gran importancia para buscar una utilización racional de los mismos y mantener el máximo número de opciones abiertas, sobre todo si la ruta de reciclado permite el co-procesado con las materias primas propias de un proceso industrial consolidado. En este sentido, las plantas siderúrgicas integrales pueden considerarse una opción para aquellos residuos plásticos que presentan limitaciones técnicas para su reciclado

por otras vías. La combinación de la ruta del horno alto y la planta de coque en la industria del acero proporciona una vía para incrementar el reciclado de este tipo de residuos que lleva asociados varios beneficios ambientales: un ahorro de combustibles fósiles, una reducción del volumen de plásticos en vertedero y una reducción de emisiones de partículas sólidas, SO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en la industria siderúrgica. En este artículo se expone el estado actual de estas dos vías de reciclado.

### 1. El binomio carbón-coque en la industria del hierro y del acero

El coque metalúrgico (siderúrgico y de fundición), obtenido por tratamiento térmico de carbones coquizables en ausencia de oxígeno a una temperatura entre 1000 y 1300°C, es el material de carbono utilizado en la producción de hierro fundido (arrabio) que, posteriormente, se transforma en distintos tipos de acero. Aproximadamente un 67 % de la producción mundial de acero está basada en la producción de arrabio, mayoritariamente en el horno alto, donde el coque es una materia prima imprescindible que no parece tener alternativa competitiva, ni en el presente ni en un futuro inmediato. Por tanto, su producción debe asegurarse a un coste efectivo, debe ser respetuosa con el medio ambiente y tener un futuro orientado. En la Figura 1 se presenta el consumo de carbón en los dos campos dominantes de utilización, la producción de energía a través de su combustión, contribuyendo

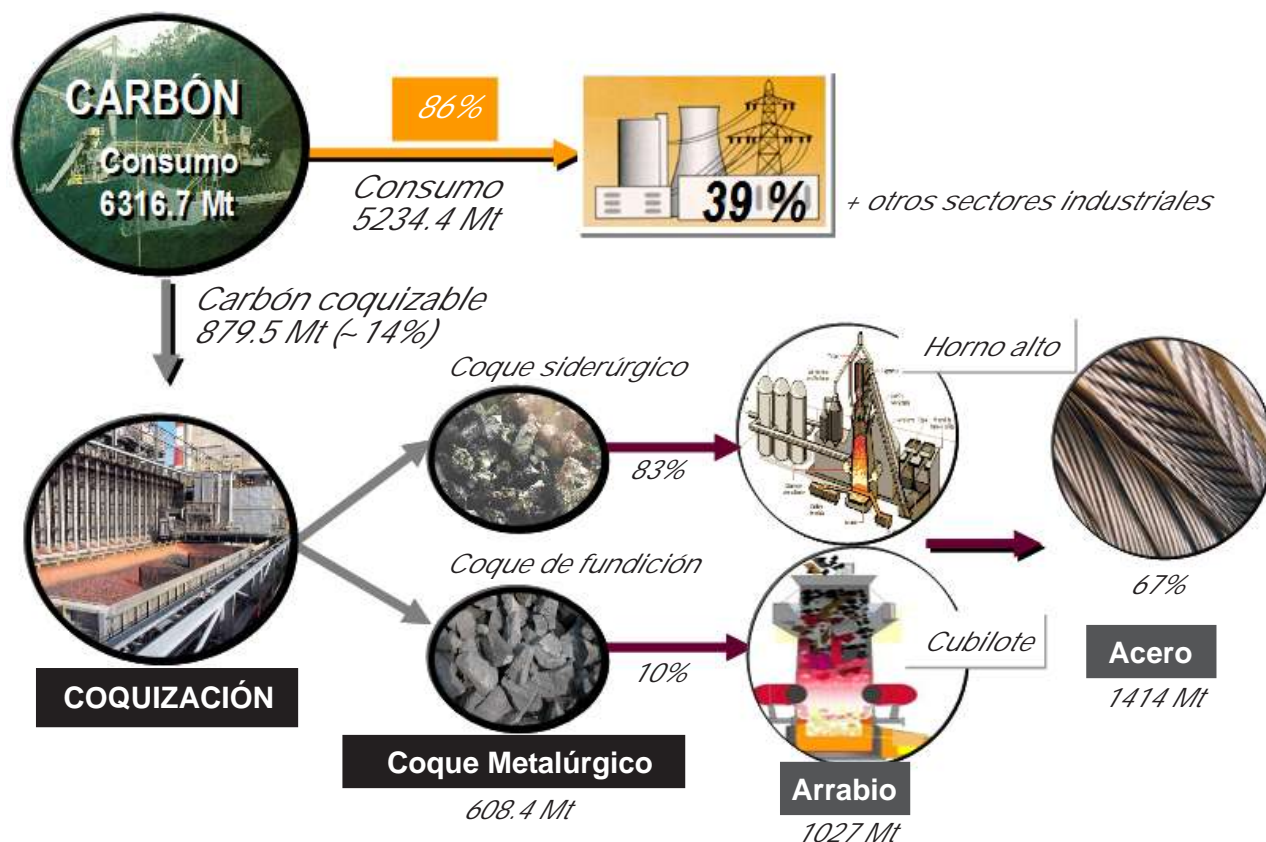


Figura 1. Consumo de carbón y producción de coque, arrabio y acero en 2010.  
Figure 1. Coal consumption and production of coke, pig iron and crude steel in 2010.

al 39 % de energía eléctrica generada en el mundo, y la producción de coque destinado a la producción de hierro por las rutas del horno alto y del cubilote [1-3].

Las funciones de este material de carbono grafitizable y poroso utilizado en el horno alto (coque siderúrgico) son: combustible, agente reductor, soporte estructural y permeable de la carga del mineral de hierro y carburante del arrabio (Figura 2). En los últimos años, las dos primeras funciones del coque han ido perdiendo importancia con la inyección por las toberas de otras fuentes de carbono, como alquitrán, gas natural, aceite y, sobre todo, carbón pulverizado, que tienen la dualidad de actuar como combustibles y precursores de los gases reductores de los óxidos de hierro. A estas fuentes de carbono se han sumado, recientemente, los residuos plásticos [5-11] y la biomasa [10, 12].

La inyección de otros combustibles ha sido uno de los avances tecnológicos más importantes en el horno alto (HA) en la década de los 90. Esta tecnología consiste en soplar por las toberas junto con el viento caliente, una fuente de carbono e hidrógeno auxiliar, permitiendo disminuir la cantidad de coque que se necesita introducir por el tragante del horno, con el consiguiente aumento de la vida útil de las baterías de coque, ahorro en carbón coquizable y reducción de los costes de la producción de arrabio; ya que el coque supone casi un 70 % de los costes totales de las materias primas utilizadas en el horno alto. Pero, además de estos beneficios, la inyección implica una serie de ventajas operacionales, como permitir el ajuste de la temperatura de llama, aumentar el contenido de gases reductores en CO e hidrógeno y mejorar la regulación térmica. Para un horno alto convencional sin inyección, el consumo de coque es aproximadamente 450-470 kg por tonelada de arrabio producido. Con la implantación progresiva de la tecnología de inyección de carbón pulverizado (PCI), se pueden llegar a inyectar 190-220 kg de carbón pulverizado (junto con aire enriquecido en oxígeno para los niveles más altos), disminuyendo el consumo específico de coque en el HA hasta los 300 kg por tonelada de arrabio. De forma general, la sustitución coque:carbón se sitúa en 0.9:1 y, además, implica una disminución de consumo de carbón coquizable de 1.4 t por cada tonelada de carbón PCI utilizada.

Aunque el coque puede ser reemplazado parcialmente por otros combustibles y agentes reductores, como material de carbono es, hoy en día, imprescindible por razones físicas para el funcionamiento del horno alto, ya que es el único material en la parte baja del horno que puede soportar la carga sólida (mineral de hierro, pellets, sinter y coque) que en su descenso se van transformando y, al mismo tiempo, actúa como "separador" permeable facilitando la salida de la corriente de gases hacia la parte alta del horno y el colado del hierro en estado líquido hacia la zona del crisol (Figura 2). Por tanto, en un futuro a corto-medio plazo, el binomio carbón-coque como materia prima continuará siendo indispensable para la producción de acero, ya que la fabricación del mismo basada en la ruta del horno alto-convertidor con oxígeno no parece tener una alternativa competitiva. En esta situación, en la que menos cantidad de coque es cargada en el horno, es necesario que éste posea una resistencia mecánica alta en las condiciones extremas a las que estará expuesto por la acción continua de los gases oxidantes que se desprenden en la zona de reacción y que ascienden por el horno hasta salir por su parte superior. De todas sus propiedades, la reactividad en CO<sub>2</sub> a 1100 °C (CRI) y la resistencia mecánica después de la reacción con CO<sub>2</sub> (CSR) son los criterios de calidad más importantes a la hora de seleccionar un coque para un tamaño y unas condiciones de funcionamiento de un horno alto. Se requiere que el coque tenga una reactividad moderada y, a la vez, sea suficientemente resistente para llegar a las zonas inferiores con una degradación mínima en su tamaño.

El coque no se produce a partir de un único tipo de carbón, sino que la industria utiliza mezclas complejas que incluyen varios carbones coquizables (de 4 a 12 carbones) que, individualmente, dan coques con un amplio abanico de valores de CRI/CSR. Es por esta razón que el desarrollo de modelos de predicción de estos parámetros a partir de las características de los carbones que forman la mezcla es una prioridad en la preparación de mezclas industriales para garantizar la calidad del coque y la productividad del horno alto; así como la utilización de instalaciones específicas, como los hornos de pared móvil a escalas semipiloto y piloto, que simulan los cambios físicos y químicos que experimenta un carbón o mezcla de carbones en su transformación a coque

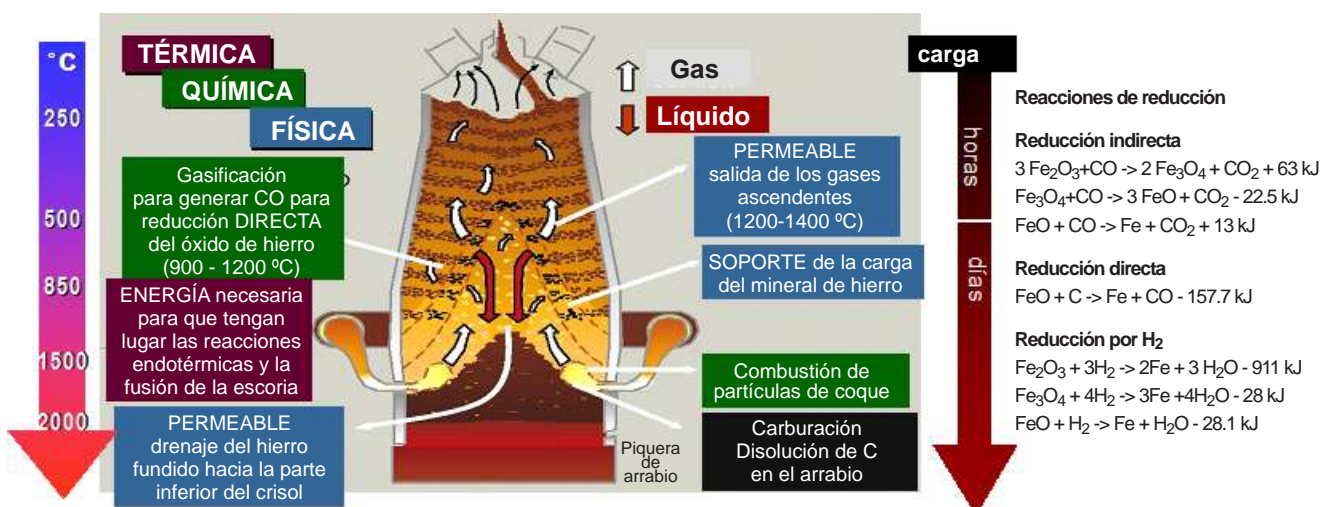


Figura 2. Funciones del coque siderúrgico en un horno alto (térmica, química y física). Adaptada de Lünge [4].  
 Figure 2. Roles of the coke in a blast furnace (thermal, chemical and physical). Adapted from Lünge [4].

en las condiciones de un horno industrial, obteniendo suficiente cantidad de coque para evaluar su calidad por los métodos normalizados y utilizados por la industria del sector [13].

En los últimos años, la industria del acero ha adoptado modificaciones en el proceso siderúrgico para mejorar su eficacia y reducir las emisiones, principalmente, de los gases de efecto invernadero, situándola en una posición muy próxima a alcanzar el límite de desarrollo y de reducción de emisiones de CO<sub>2</sub>, ya que el consumo de carbono con los niveles de PCI más altos están próximos al valor teórico para un horno alto "ideal" [4]. A corto-medio plazo, la industria siderúrgica continuará enfrentándose a nuevos retos en el aprovechamiento máximo de las materias primas, en el ahorro energético, en la minimización de residuos y productos secundarios y en la obtención de sus productos con menos impacto ambiental, principalmente, emisiones de CO<sub>2</sub>. Algunas plantas todavía pueden ser capaces de reducir sus emisiones de gases de efecto invernadero, pero reducciones significativas requieren la búsqueda de soluciones innovadoras, como las ya iniciadas: utilización de agentes reductores de C-neutro [10,12]; y nuevos conceptos de horno alto, *the Low-Temperature Compact Blast Furnace*, -opción investigada por la industria japonesa- [14], o en ausencia de nitrógeno -*the N<sub>2</sub>-free Blast Furnace*, opción que la industria europea inicia en el proyecto Ultra-Low CO<sub>2</sub> Steelmaking ULCOS-, coordinado por Arcelor-Mittal [15]. En cualquiera de estas opciones se requerirá cambios en la calidad del coque, en los carbones utilizados en su producción, en los aditivos<sup>1</sup> que pueden incorporarse a las mezclas industriales de carbones; además de adaptarse a la disponibilidad de carbones coquizables en la situación actual del mercado internacional.

La línea de investigación desarrollada en el INCAR-CSIC está enfocada a la optimización de mezclas de carbón y de la calidad del coque siderúrgico y, en los últimos años, con un componente medioambiental dirigido hacia la utilización de residuos y subproductos como otras fuentes de carbono en la preparación de las mezclas industriales de carbones. Entre las fuentes de carbono a utilizar se pueden mencionar desde las más tradicionales, -carbones con propiedades no coquizantes (*de bajo y alto rango*), finos de coque, coque de petróleo, alquitrán- hasta las más innovadoras, como residuos de diferente naturaleza, origen y externos al proceso siderúrgico (*plásticos* procedentes de diferentes sectores -agricultura, doméstico, electrónico-, *neumáticos*,...), biomasa procedente de residuos forestales y carbón vegetal (*primeras fuentes energética y siderúrgica de la historia*), pasando por residuos de naturaleza orgánica generados en una planta siderúrgica integral, como por ejemplo, aceites de base petroquímica y sintética, lodos bituminosos generados en la planta de subproductos (separación del alquitrán y depuración del gas). Estos últimos añadidos al carbón de forma directa (sin preparación previa) o en forma de briquetas, pudiendo actuar de ligantes o rellenos en función de su estado físico.

Centrándonos en los residuos plásticos, en el sector siderúrgico es posible combinar la ruta de reciclado basada en la utilización de residuos plásticos como

aditivos en el proceso de coquización con la ruta del horno alto, que utiliza residuos plásticos como agentes reductores. Esta combinación permitiría un reciclado integrado (horno de coque-horno alto), con una reducción mayor de la dependencia de materias primas o combustibles de origen fósil junto con una reducción de emisiones de CO<sub>2</sub> a corto plazo, ya que su implantación industrial no requiere o requiere algunas modificaciones no sustanciales en las infraestructuras actuales.

## 2. Reciclado de residuos plásticos

El crecimiento progresivo que experimenta, tanto el consumo como la producción de plásticos (230 Mt en 2009), viene acompañado de un aumento importante en el volumen de residuos de este tipo de materiales, ya que en algún momento, todos alcanzan el final de su vida útil y es entonces cuando resulta necesario gestionar el final de su ciclo de vida. Los plásticos destinados a envases y embalajes, principalmente termoplásticos, son los que tienen una vida útil muy corta, y pasan a formar parte de los residuos municipales representando entre un 10 y un 12 % en peso y, debido a su baja densidad, más de un 20 % en volumen de los residuos urbanos. Este tipo de materiales son todavía de buena calidad, ya que no han sufrido una gran degradación durante su uso y, por tanto, conservan su estructura química y su potencial como materia prima y recurso energético. Por estos motivos, es necesario recuperar una parte del valor invertido en su proceso de elaboración. Del total de residuos plásticos en Europa, alrededor de 25 Mt son generados de un consumo de 48.5 Mt/año, y aproximadamente la mitad acaban en vertedero, el resto se recuperan por alguna de las tres opciones disponibles: reciclado mecánico (~20 %), valorización energética (~30 %) y reciclado químico, incluyendo el reciclado a materia prima (< 2 %) [16]. El reciclado mecánico se considera la mejor opción para los termoplásticos contenidos en residuos urbanos (polietileno de alta y baja densidad -HDPE y LDPE-, polipropileno -PP-, poliestireno -PS-, tereftalato de polietileno -PET- y cloruro de polivinilo -PVC-). Esta ruta de reciclado incluye la separación de cada tipo de plástico, lavado, troceado y extrusión para fabricar granza. Esta opción es válida para termoplásticos y las limitaciones están relacionadas con el grado de degradación, la presencia de contaminantes y el coste de una separación efectiva de cada uno de los termoplásticos.

Las tasas de reciclado varían de un país a otro y, se puede decir que los países del norte de Europa son los que tienen un porcentaje mayor de reciclado, mientras que los países del sur son los que tienen tasas más bajas, especialmente en la recuperación de energía. En España la cantidad de residuos plásticos es aproximadamente de 3 Mt y la tasa total de reciclado del 27 % (815 kt). En la última década, la cantidad de residuos plásticos destinados a su deposición en vertedero ha disminuido alrededor de un 2 % por año, mientras que rutas como el reciclado mecánico y la recuperación de energía han crecido en torno al 10 % [16]. Sin embargo, todavía se está lejos de alcanzar los objetivos fijados en diferentes Directivas Europeas. Es por esta razón que, además de la reducción del volumen de los residuos generados -primera acción en la jerarquía

<sup>1</sup> Se entiende por aditivo, los componentes diferentes al carbón coquizable que entran a formar parte de la mezcla industrial en cantidades < 10 %, con excepción de algunos coques de petróleo que pueden incorporarse en mayor proporción.

de la gestión de residuos- se intensifica la investigación en el desarrollo de nuevas vías para el reciclado de residuos plásticos, que permitan reducir el impacto ambiental y conseguir que el vertedero sea un destino temporal y nunca permanente. Entre las opciones de reciclado, las alternativas en las que estos residuos se pueden incorporar en procesos industriales consolidados (siderurgia, cemento) son las que han tenido una implantación más rápida e implican un co-procesado con las materias primas propias del proceso. Esta opción es muy adecuada para aquellos plásticos mezclados o con algún grado de impureza, en los que el reciclado mecánico está limitado. Los avances científicos y tecnológicos en el reciclado de residuos plásticos han sido recientemente recopilados por varios autores [17,18]. En la Figura 3 se resumen las diferentes opciones de reciclado para los plásticos procedentes de residuos urbanos, así como la más adecuada y las limitaciones en la composición referidas al contenido en PVC.

### 3. Reciclado de residuos plásticos en el proceso siderúrgico

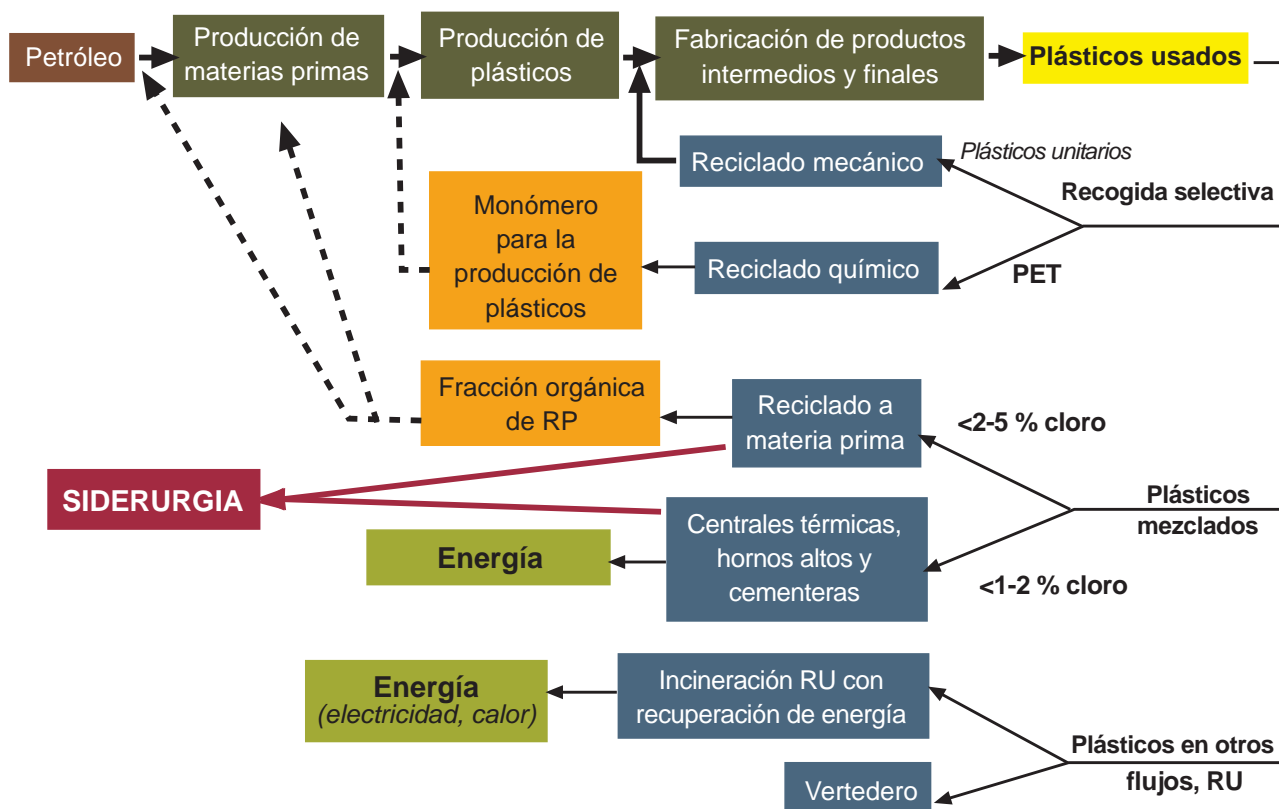
Las dos rutas de reciclado de residuos plásticos en el proceso siderúrgico enmarcadas en el reciclado a materia prima son: agente reductor en el horno alto para la obtención de arrabio y aditivo de mezclas industriales de carbones para la producción de coque. Es preciso destacar que aunque la ruta del horno alto se puede clasificar en la recuperación de energía, el papel de los plásticos como precursores de gases reductores prevalece para su clasificación como materia prima. Ambas rutas de reciclado en el proceso siderúrgico han sido implantadas a escala industrial. No es de extrañar que países como Japón con limitaciones de espacio físico para la construcción de vertederos y dependiente de la importación de

materias primas para la producción de hierro y acero, así como países europeos como Alemania y Austria con tasas muy altas de reciclado mecánico y recuperación de energía sean pioneros en la implantación de esta ruta complementaria de reciclado a materia prima.

#### 3.1 Reciclado de residuos plásticos por la ruta del horno alto

La gasificación de los residuos plásticos en presencia del aire caliente conduce a la obtención de un gas de síntesis, aumentando la cantidad de gases reductores en el horno alto y alcanzando temperaturas superiores a los 2000 °C en esta zona de toberas. Dos son las posibilidades para llevar a cabo el proceso de gasificación de los plásticos: la inyección indirecta, llevando a cabo la gasificación en una etapa previa a la inyección por toberas y alimentando el gas de síntesis junto con una corriente hidrocarbonada; o la inyección directa, utilizando plásticos troceados, aglomerados o pellets con tamaños que pueden variar entre 3 y 10 mm. Los residuos utilizados son una mezcla de plásticos post-consumo que no son aptos para su reciclado mecánico y que precisan un tratamiento previo para ajustar su composición a la exigida por el horno alto, en lo que se refiere al contenido en metales pesados y en PVC, limitado a  $\leq 2\%$ . Actualmente, la cantidad de residuos plásticos reciclados en el horno alto es muy baja,  $< 2\%$  de la cantidad de plásticos reciclados en Europa y  $< 3\%$  en Japón.

La investigación sobre la posible utilización de residuos plásticos en la industria del acero se inició en los hornos altos de Stahlwerke Bremen (Alemania) en la década de los 90, sustituyendo parcialmente la inyección por toberas de aceite por residuos plásticos, y llegando a utilizar 70.000 t/año de residuos plásticos multicomponente y aglomerados



Adaptada de A. Tukker (2002), Plastics Waste-Feedstock recycling, chemical recycling and incineration, Rapra Review Report, 13 (4), 122 págs.

Figura 3. Esquema de las rutas potenciales de reciclado de los plásticos procedentes de los residuos urbanos. Adaptada de Tukker [17].  
 Figure 3. Summary of the potencial recycling routes of the plastics from municipal wastes. Adapted from Tukker [17].

y con capacidad para aumentar esta tasa de reciclado [5]. La industria japonesa NKK (actualmente, JFE Steel) también inició esta ruta de reciclado y valorización de residuos plásticos en sus instalaciones [6,7,9], utilizando tanto plásticos troceados como granulados de tamaño  $\leq 10$  mm junto con carbón pulverizado. Las primeras etapas no estuvieron exentas de problemas de operación por el deterioro de la permeabilidad del horno alto, debido a la falta de la eficiencia en condiciones de combustión. Una vez salvadas las primeras dificultades, durante el periodo 2000-2007 la cantidad de plásticos inyectada fue de 480.000 toneladas (60.000 t/año de media). Posteriormente, otras empresas comenzaron con la inyección de residuos plásticos abandonando esta opción por problemas económicos o técnicos.

Recientemente, en Europa, la empresa siderúrgica Voestalpine en Austria comenzó a utilizar residuos plásticos en sus instalaciones, sustituyendo cerca de un 25% del aceite inyectado por residuos plásticos mezclados con mínima preparación [8,11]. Las primeras pruebas industriales fueron llevadas a cabo con 30.000 t de residuos plásticos en forma de pellets, aglomerados y granulados. Los resultados satisfactorios fueron la base para ampliar esta ruta de reciclado de residuos plásticos. Dependiendo de la calidad del arrabio y de las condiciones de operación, la producción de 1 t de arrabio necesita aproximadamente 370 kg de coque junto con 90 kg de aceite pesado, este aceite se puede sustituir parcialmente por unos 70 kg de residuos plásticos. Se estima que será viable sustituir anualmente 150.000 t de aceite pesado por 220.000 t de residuos plásticos.

Además de los beneficios asociados al reciclado de unos plásticos que acabarían en vertedero, el ahorro de fuentes energéticas (petróleo, aceite mineral, carbón), la reducción de emisiones de SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y partículas sólidas son algunos de los beneficios ambientales asociados a esta ruta [5-11]. Los avances realizados para esta ruta de reciclado han sido revisados recientemente en una monografía publicada por la Agencia Internacional de la Energía [19]. Paralelamente, a la implantación industrial de esta alternativa para los plásticos, la investigación se enfoca al comportamiento térmico de los diferentes termoplásticos contenidos en residuos urbanos, del automóvil y electrónico, al efecto del tamaño del aglomerado o del pellet y de su densidad, a la modelización en las condiciones de las toberas y a la interacción entre el carbón pulverizado y los residuos plásticos, requiriendo que esta investigación se intensifique en los efectos de las propiedades del carbón, en el comportamiento térmico de los plásticos en las condiciones de operación y en la preparación de los plásticos mezclados a un tamaño inferior para aumentar la eficiencia de combustión/gasificación.

### 3.2 Reciclado de residuos plásticos por la ruta del proceso de coquización

Esta ruta complementaria de reciclado ha sido implantada industrialmente en las instalaciones de Nippon Steel Corporation (NSC) en 2000, con una capacidad de utilización de residuos plásticos aglomerados de 80.000 t/año en las factorías de Nagoya y Kimitsu, y en 2002 se amplió a las plantas de Yawata y Muroran, con menor capacidad, incrementando el reciclado de residuos hasta 145.000 t/año [20,21]. La cantidad máxima de plásticos que NSC incorpora al carbón es de 1 %

en peso. El objetivo es incrementar esta cantidad, sin deteriorar la calidad del coque producido y sin poner en peligro los hornos de coque [22-24].

Una de las limitaciones en la composición de los residuos plásticos mezclados se refiere a la cantidad de PVC, limitándose a una cantidad máxima 1-2 %, la cual no es exclusiva de esta ruta de reciclado. Este es uno de los motivos, por lo que, en los últimos años, este plástico ha sido progresivamente sustituido en el sector de envases por PET y otros tipos de plásticos, reduciendo así su presencia en los plásticos de residuos urbanos.

Pero esta no es la única condición que se debe de imponer a la composición de los residuos plásticos para que éstos puedan ser adicionados a la mezcla de carbones. La estructura química y el comportamiento térmico de los plásticos son claves en el co-procesado con carbón coquizable, ya que se han observado efectos opuestos sobre el desarrollo de la fluidez del carbón, el empuje ejercido por la carga sobre las paredes del horno (presión de coquización) y la calidad del coque. Así, las poliolefinas -HDPE, LDPE y PP- disminuyen ligeramente la fluidez del carbón, mientras que PS y PET pueden llegar a inhibir esta propiedad de los carbones coquizables que es indispensable para la formación de coque, dando lugar a un carbonizado isotrópico [26, 27]. Este efecto negativo para el proceso de coquización es positivo para el co-procesado de PET con carbón o brea en la preparación de carbones activos [28]. Estos dos grupos de plásticos también difieren en el efecto que tienen sobre la presión generada en el proceso. Mientras que las poliolefinas en cantidades del 1 y 2 % aumentan notablemente la presión de coquización, poniendo en peligro el refractario del horno y provocando problemas durante la operación de deshornado; los dos polímeros aromáticos, PET y PS, pueden ayudar a equilibrarla. Ensayos de coquización llevados a cabo en la planta semi-industrial del INCAR mostraron que la adición de un 1 % de LDPE y HDPE a una mezcla de carbones triplican la presión interna del gas (118 mbar vs. 390 mbar). Sin embargo, este tipo de plásticos mejora la calidad del coque, manteniendo la reactividad en CO<sub>2</sub> (CRI) y produciendo coques más resistentes mecánicamente después de la gasificación parcial (CSR) [23,25].

Con el fin de paliar este efecto negativo sobre la presión y poder aumentar la cantidad de plásticos se estudiaron diferentes opciones a las escalas semipiloto y piloto, utilizando hornos de pared móvil disponibles en el INCAR-CSIC, que permiten la medida de la fuerza ejercida sobre la pared del horno y obtener coques con similares características a los producidos industrialmente. Entre las diferentes opciones exploradas para mantener un nivel de adición del 2 % de plásticos, sin tener efectos negativos sobre el proceso y la calidad del coque, se pueden mencionar:

- Control de la densidad de carga. En la Figura 4a se puede observar claramente que una disminución de la densidad de carga disminuye la presión [23] y que al aumentar la cantidad de poliolefinas la presión comienza a disminuir hasta alcanzar valores similares al de la mezcla de carbones. Sin embargo, densidades de carga menores de 765 kg/m<sup>3</sup> y cantidades mayores de un 3 % no son viables industrialmente, debido a la pérdida de rendimiento en coque.

- Adición de aceites residuales generados en el

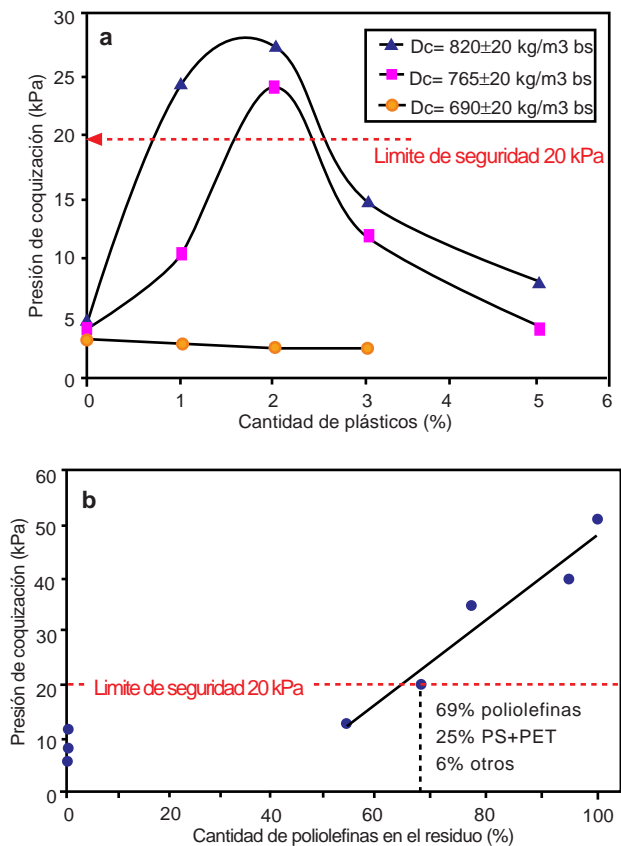


proceso siderúrgico en diferentes partes del proceso. Entre los aceites estudiados, los de base petroquímica son los más efectivos, ya que al estar constituidos por hidrocarburos alifáticos, éstos son compatibles con los productos de descomposición de las poliolefinas y actúan como disolventes de estos polímeros fundidos y facilitan la salida del horno de los hidrocarburos pesados (ceras) formados en la degradación de la cadena polimérica [24].

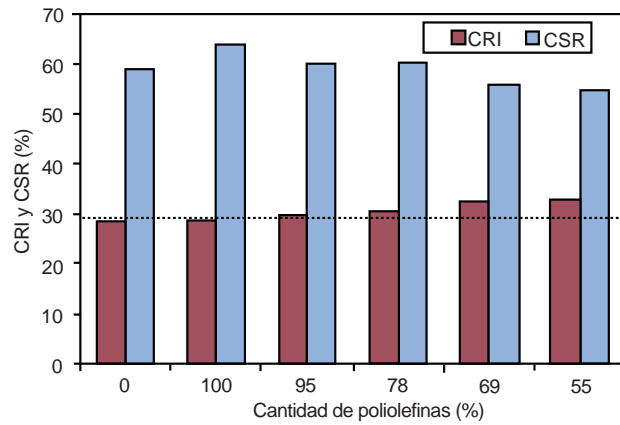
- Control de la proporción relativa de los dos grupos de plásticos establecidos poliolefinas/polímeros aromáticos-, pudiendo establecer un valor máximo entre 65 y 70 % de poliolefinas para mantener la presión en valores seguros (Figura 4b) sin causar un deterioro significativo de los parámetros de calidad del coque CRI y CSR (Figura 5).

**4. Evaluación de las emisiones de CO<sub>2</sub> en el proceso siderúrgico**

Los beneficios ambientales en las emisiones de CO<sub>2</sub> en el proceso siderúrgico fueron evaluados para una adición del 2 % de residuos plásticos a las mezclas de carbón para la producción de coque y la inyección de residuos plásticos como combustible y precursores de gases reductores en el horno alto. La incorporación de plásticos como aditivos supone cerca de un 2 % de reducción de CO<sub>2</sub> y la utilización de los plásticos para la producción de gas de síntesis en el horno alto es de un 7 %, alcanzando una reducción global del 9 %, la cual está próxima al 10 % fijado como objetivo para un corto plazo [10].



**Figura 4.** Variación de la presión de coquización con la cantidad de residuos plásticos. (a) coquizaciones a diferentes densidades de carga -Dc- con adiciones de un residuo que contiene 95 % poliolefinas [23]; (b) límite de cantidad de poliolefinas en el residuo para adiciones al 2 % [25].  
**Figure 4.** Variation of the coking pressure with the amount of the polyolefin waste. (a) co-carbonizations at different bulk densities -Dc- and additions of a plastic waste containing 95 % polyolefins [23]; (b) límite de la proporción de poliolefinas en el residuo para blends containing 2 wt% of the waste [25].



**Figura 5.** Variación de CRI y CSR con la cantidad de poliolefinas en el residuo para una adición del 2 %.  
**Figure 5.** Variation of CRI and CSR with the amount of the polyolefins in the waste (addition rate of the waste: 2 wt%).

**Agradecimientos**

Los autores agradecen la financiación concedida para el desarrollo de esta línea de investigación del Ministerio de Ciencia e Innovación (PPQ2001-1877 y CTM2004-03254) y de la Comisión Europea -Programa RFCS- (RFSR-CT-2005-00001); así como el apoyo recibido de las empresas Abornasa, ArcelorMittal, Cicloplast y Repsol.

**Referencias**

- Lüngen HB, Reinke M. Conventional slot oven or "heat recovery" oven?. Typical applications. ECIC 2011, paper 334.
- International Energy Agency (IEA). Coal Information 2011.
- International Iron and Steel Institute (IISI), <http://www.worldsteel.org>.
- Lüngen HB. European coke requirements for blast furnaces, Eurocoke Summit 2005, Intertech (formato CD).
- Janz J, Weiss W. Injection of waste plastics into the blast furnace of Stahlwerke Bremen, Proc. 3rd European Cokemaking Congress, CRM-VDEh, 1996; p. 114-119.
- Asanuma M, Ariyama T, Sato M, Murai R, Nonaka T, Okochi I, Tsukiji H, Remoto K. Development of waste plastics injection process in blast furnace, ISIJ International 2000;40:244 251.
- Wakimoto K. A feedstock recycling system of waste plastics in a blast furnace at NKK. Ironmaking Conference Proceedings, Iron and Steel Society, 2001;60:473 483.
- Buchwalder J, Scheidig K, Schingnitz M, Schmöle P. Results and trends on the injection of plastics and ASR into the blast furnace, ISIJ International 2006;46(12):1767-1770.
- Asanuma M, Kajioka M, Kuwabara M, Fukumoto Y, Terada K. Establishment of advanced recycling technology for waste plastics in blast furnace. JFE Technical Report 2009;13:34-40.
- Hanrot F, Sert D, Delinchant J, Pietruck R, Bürgler

T, Babich A, Fernández M, Álvarez R, Diez MA. CO<sub>2</sub> mitigation for steelmaking using charcoal and plastics wastes as reducing agents and secondary raw materials, RECI-MAT 2009; S05-4. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10261/18433>.

<sup>11</sup>PlasticsEurope, Plastics convert iron ore to steel-Feedstock recycling in blast furnaces, 2011. Disponible en: <http://www.plasticseurope.org>.

<sup>12</sup>Buergler T, Schuster S, Nograthig H, Frestl A, Pillmair G, Schuster E. Portfolio of reducing agents to CO<sub>2</sub>-lean ironmaking at Voestalpine, Proc. 6th European Coke and Ironmaking Congress, 2011.

<sup>13</sup>Diez MA, Álvarez R, Barriocanal C. Coal for metallurgical coke production predictions of coke quality and future requirements for cokemaking. Int. J. Coal Geology 2002;50:389-412.

<sup>14</sup>Nomura S, Ayukawa H, Kitaguchi H, Tahara T, Matsuzaki S, Koizumi S, Ogata Y, Nakayama T, Abe T. Improvement in blast furnace reaction efficiency through the use of highly reactive calcium rich coke, ISIJ International 2005;45:316-324.

<sup>15</sup>Birat JP. CO<sub>2</sub>-lean steelmaking: ULCOS, other international programs and emerging concepts, Proc. 6th European Coke and Ironmaking Congress, 2011; 1-6.

<sup>16</sup>APME, 2010, Asociación Europea de Productores de Plásticos, Plastics-the Facts 2010. An analysis of European plastic production, demand and recovery for 2009. Disponible en: <http://www.plasticseurope.org>.

<sup>17</sup>Tukker A., 2002, Plastic waste-Feedstock recycling, chemical recycling and incineration, Rapra Review Reports, 2002;13(4):122 pags.

<sup>18</sup>Scheirs J, Kaminsky W (eds). Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics, John Wiley & Sons Ltd., Reino Unido, 785 pags.

<sup>19</sup>Carpenter AM. Injection of coal and waste plastics in blast furnaces, IEA Clean Coal Centre, Report CCC/166, 2010, 58 pags.

<sup>20</sup>Nomura S, Kato K. Basic study on separate charge of coal and waste plastics in coke oven chamber. Fuel 2005;84:429-434.

<sup>21</sup>Nomura S, Kato K. The effect of plastic size on coke quality and coking pressure in the co carbonization of coal/plastic in coke oven. Fuel 2006;85:47-56.

<sup>22</sup>Krisham SH, Sharm R, Dash PS, Haldar SK, Biswas B. Use of waste plastics in cokemaking at Tata Steel. Ironmaking and steelmaking 2006;33(4):200-292.

<sup>23</sup>Diez MA, Alvarez R, Barriocanal C, Melendi S. Possibilities of the coking process for the recycling of plastic wastes. Eurocoke Summit 2007.

<sup>24</sup>Diez MA, Alvarez R, Melendi S, Barriocanal C. Feedstock recycling of plastic wastes/oil mixtures in cokemaking. Fuel 2009;88:1937-1944.

<sup>25</sup>Melendi S, Diez MA, Alvarez R, Barriocanal C. Relevance of the composition of municipal plastic wastes for metallurgical coke production, Fuel 2011;90:1431-1438.

<sup>26</sup>Diez MA, Barriocanal C, Alvarez R. Plastics wastes as modifiers of the thermoplasticity of coal. Energy & Fuels 2005;19:2304-2316.

<sup>27</sup>Vivero L, Barriocanal C, Alvarez R, Diez MA. Effects of plastic wastes on coal pyrolysis behaviour and the structure of semicokes. J. Anal. Appl. Pyrolysis 2005;74:327-336.

<sup>28</sup>Lorenc-Grabowska E, Gryglewicz G, Machnikowski J, Diez MA, Barriocanal C. Activated carbons from coal/pitch and polyethylene terephthalate blends for the removal of phenols from aqueous solutions. Energy & Fuels 2009;23:2675-2683.

## Thesis Review. Integration of single-walled carbon nanotubes in polymeric matrices through tailored functionalization

J. M. González-Domínguez

Presented in January 2012, Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC).

C/ Miguel Luesma Castán, 4, 50018, Zaragoza, Spain.

Supervisor: Prof. Maria Teresa Martínez Fernández de Landa (ICB-CSIC)

### Objectives and novelty

Nanostructured carbon materials (NCMs), namely fullerenes (0-dimensional), carbon nanotubes (1-dimensional) and graphene (2-dimensional) are a hot topic in many scientific research areas because of their extraordinary physical and chemical properties. One of the most important areas of research and application of NCMs is their integration in macroscopic structures (such as polymer matrices) where NCMs are perfect candidates for acting as reinforcing filler, ending up in a nanocomposite material with improved properties. However, severe drawbacks (related to the surface characteristics of NCMs and their as-grown physical state) are hindering the full transfer of their properties, being the chemistry and pre-processing of NCMs envisioned as the key to solve these drawbacks.

This thesis aims at contributing to the field of nanocomposite materials based on polymer matrices using modified single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) as fillers. The development of several SWCNT covalent and noncovalent functionalization strategies is addressed to enhance their miscibility and affinity for the polymer matrix, enabling their integration without assistance of organic solvents. Two different polymer matrices are used: on the one hand (and main issue of this thesis work), a thermosetting epoxy matrix based on a multifunctional precursor (TGAP) and an aromatic curing agent (DDS); on the other hand, a thermoplastic poly(ether ether ketone) (PEEK) matrix. The thesis work deals with a series of chemical modification strategies (covalent and noncovalent) applied to single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) in order to improve both their integration into specific polymer matrices and the filler-matrix interactions. Nanocomposite materials containing modified SWCNTs in those polymer matrices have been prepared and characterized aiming at the rational design of advanced nanocomposite materials for high-performance applications. A thorough characterization of both the filler and nanocomposites properties has been conducted, emphasizing which strategy is the most suitable for enhancing a property of interest. The obtained results will allow the use of tailored functionalization strategies for the enhancement of

specific features.

### Results

SWCNTs can be efficiently purified by several methods, each one having its own advantages and limitations. The oxidative acid treatments (mainly with nitric acid) allow removing important part of the metallic particles and induce certain degree of debundling, but some structural damage is produced. This treatment also serves to generate surface oxygen groups with potential for further derivatization via nucleophilic attack. However, it also causes the compaction of the sample, hindering the SWCNTs dispersion in the polymer matrix. On the other hand, SWCNT purification using block copolymers (BCs) eliminates graphitic impurities and metal particles from raw samples, particularly when combined with centrifugation. The air oxidation of SWCNTs prior to centrifugation in a BC solution increases the sample purity and the obtained wrapped SWCNTs are particularly suitable to be integrated as fillers in epoxy. The covalent functionalization of SWCNTs with different terminal amine groups has been carried out for their subsequent integration as reactive fillers into epoxy resins. In a first approach, SWCNTs covalently functionalized with terminal aliphatic amines have been obtained through four different widespread chemical routes (namely: carboxylation + amidation; alkaline reduction + diacyl peroxide; 1,3-dipolar cycloaddition of azomethyne ylides; in situ generation and reaction of aryl diazonium salts). Each functionalization pathway provides aminated SWCNTs with different functionalization degree and different chemical nature of the attached moiety (Fig. 1). In a second approach, SWCNTs have been covalently functionalized with pre-synthesized molecules derived from the epoxy matrix structure via the in situ diazonium reaction. By this means, SWCNTs ending in aromatic amines or epoxide rings are obtained.

Noncovalent interactions in liquid media between SWCNTs and different polymers can be conveniently undertaken in order to obtain polymer-wrapped SWCNTs for different purposes. A rational choice of polymeric dispersants has been carried out attending to the target matrix and the relative chemical affinities between filler and matrix. The wrapping of SWCNTs

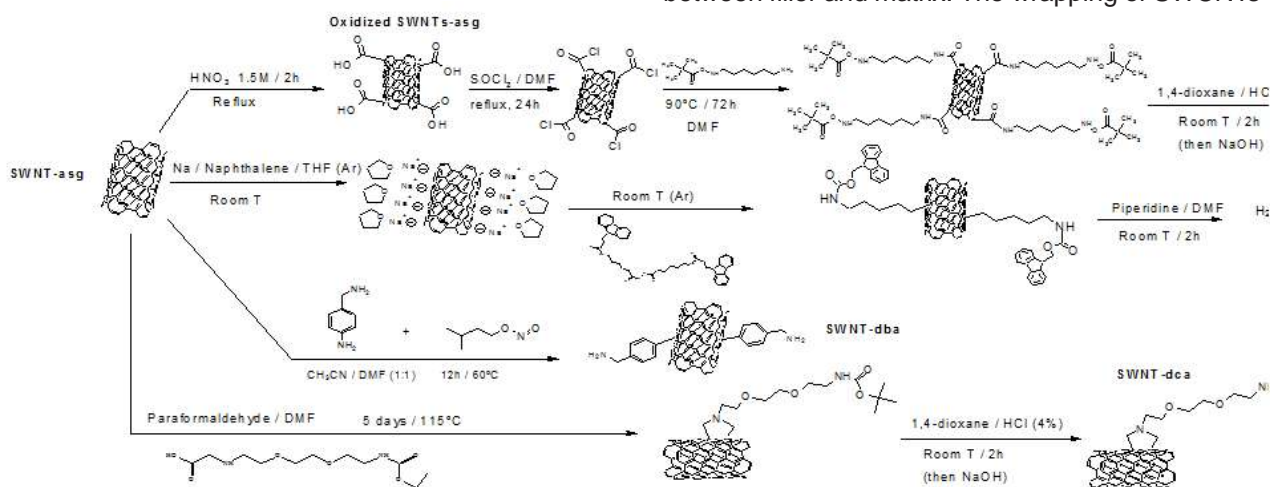


Figure 1. Reaction routes for different amino-derivatizations applied to arc SWCNTs.

in polyethylenoxide (PEO)-based BCs (Fig. 2), besides causing significant purity improvements, induces the filler debundling and boosts its miscibility with epoxy. SWCNTs wrapped in thermo-plastic polymers, namely polyetherimide or polysulfones, also end up with certain degree of debundling, and are interesting fillers to reinforce PEEK matrices, as it has been demonstrated in the framework of the thesis work.

The enhancement of dynamic mechanical and tensile properties of the epoxy matrix is more effectively accomplished through covalent functionalization with terminal amines than by noncovalent wrapping. All nanocomposites containing aminated SWCNTs prepared solvent-free in the present thesis (with the exception of those with SWCNT-oxa) exhibit improved mechanical properties, but only specific functionalizations have shown remarkable results. SWCNTs with benzylamine moieties provides higher Young's Modulus (YM) than the neat matrix (45% increase at 1 wt% filler), and improved impact strength (44% increase at 0.1 wt% filler). On the other hand, the functionalization with matrix-based moieties presented the best static and dynamic mechanical results in the whole thesis: ~54% increase in YM, ~73% increase in tensile strength (at 0.5 wt% filler), and ~65% increase in storage modulus (at 1 wt% filler).

The epoxy toughness can be greatly improved by means of the noncovalent approach with PEO-based BCs. Using SWCNTs wrapped in BCs, noticeable toughness enhancements are attained. The incorporation of nitric acid-treated SWCNTs wrapped in Pluronic F68 BC (Fig. 2) provides the highest toughness enhancements of the present thesis work: 276% improvement in tensile toughness and 193% improvement in impact strength (at an effective SWCNT loading of ~0.35 wt%). These improvements in toughness are the highest reported so far for epoxy/CNT nanocomposites. Additionally, thermal and thermo-oxidative stability of the neat epoxy can be efficiently improved with the covalent and noncovalent strategies studied here. The best results in this property have been achieved for nanocomposites containing covalent functionalization with matrix-based moieties.

### Conclusion

None of the SWCNT functionalization procedures employed provides an optimum reinforcement to the epoxy matrix. The improvements attained in the epoxy physical properties are dependent on the kind of functionalization applied to SWCNTs and the physical property of interest.

### Related Publications

<sup>1</sup> Gonzalez-Dominguez JM, Castell P, Anson A, Maser WK, Benito AM, Martinez MT. Block copolymer assisted dispersion of single walled carbon nanotubes and integration into a trifunctional epoxy, *J Nanosci Nanotechnol*, 2009; 9, 6104-6112.

<sup>2</sup> Gonzalez-Dominguez JM, Anson-Casaos A, Castell P, Diez-Pascual AM, Naffakh M, et al. Integration of block copolymer-wrapped single-wall carbon nanotubes into a trifunctional epoxy resin. Influence

on thermal performance, *Polym Degrad Stab*, 2010; 95, 2065-2075.

<sup>3</sup> Díez-Pascual AM, González-Domínguez JM, Martínez-Rubi Y, Naffakh M, Martínez MT, Simard B, Gómez MA. Synthesis and Properties of PEEK/Carbon nanotube nanocomposites. Chapter 11th in *Polymer/Carbon nanotube nanocomposites*, Ed. Scrivener Publishing (USA), Wiley 2010, 281-313, ISBN: 9780470625927.

<sup>4</sup> Anson-Casaos A, Gonzalez-Dominguez JM, Martinez MT. Separation of single-walled carbon nanotubes from graphite by centrifugation in a surfactant or in polymer solutions, *Carbon*, 2010; 48, 2917-2924.

<sup>5</sup> Nanocomposite material reinforced with a polymer derivative grafted to a carbon nanomaterial. Spanish patent # P201030947. International extension # PCT/ES2011/070443.

<sup>6</sup> Gonzalez-Dominguez JM, Anson-Casaos A, Diez-Pascual AM, Ashrafi B, Naffakh M, et al. Solvent-free preparation of high-toughness epoxy-SWNT composite materials, *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011; 3, 1441-1450.

<sup>7</sup> Gonzalez-Dominguez JM, Gonzalez M, Anson-Casaos A, Diez-Pascual AM, Gomez MA, Martinez MT. Effect of various aminated single-walled carbon nanotubes on the epoxy cross-linking reactions, *J Phys Chem C*, 2011; 115, 7238-7248.

<sup>8</sup> Gonzalez-Dominguez JM, Diez-Pascual AM, Anson-Casaos A, Gomez-Fatou MA, Martinez MT. Epoxy composites with covalently anchored amino-functionalized SWNTs: towards the tailoring of physical properties through targeted funct., *J Mater Chem* 2011; 21, 14948-14958.

<sup>9</sup> Anson-Casaos A, Gonzalez M, Gonzalez-Dominguez JM, Martinez MT. Influence of air oxidation on the surfactant-assisted purification of single-walled carbon nanotubes, *Langmuir*, 2011; 27, 7192-7198.

<sup>10</sup> González-Domínguez JM, Tesa-Serrate MA, Anson-Casaos A, Díez-Pascual AM, Gómez-Fatou MA, Martínez MT. Wrapping of SWCNTs with amphiphilic PEO-based diblock copolymers: an approach to purification, debundling and integration into epoxy matrix, *J Phys Chem C*, 2012; 116, 7399-7408.

<sup>11</sup> González-Domínguez JM, Martínez-Rubi Y, Díez-Pascual AM, Anson-Casaos A, Gómez-Fatou MA, Simard B, Martínez MT. Reactive fillers based on SWCNTs functionalized with matrix-based moieties for the production of epoxy composites with superior and tuneable properties, *Nanotechnology*, 2012; 23, 285702-285716.

Full Thesis can be downloaded from:

<http://hdl.handle.net/10261/49026>

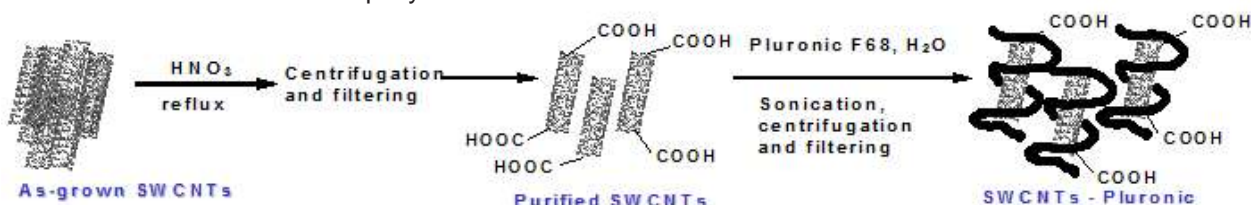


Figure 2. Illustrative scheme for the wrapping of SWCNTs in the PEO-based BC Pluronic F-68

## Thesis Review. Chemical-looping combustion of coal using ilmenite as oxygen-carrier

A. Cuadrat

Presented in 2012, Department of Chemical Engineering and Environment.

Universidad de Zaragoza. 50018 Zaragoza, Spain.

Supervisors: Alberto Abad and Juan Adánez (Instituto de Carboquímica-CSIC, Zaragoza, Spain)

### Objectives and novelty

Chemical-Looping Combustion, CLC, is a promising combustion technology with inherent capture of the greenhouse gas CO<sub>2</sub> at low cost for fossil-fuelled power units. In CLC the oxygen from air is transferred to the fuel by means of a solid oxygen-carrier that circulates between two interconnected fluidized-bed reactors: the fuel- and the air-reactor. Thus, the CO<sub>2</sub> capture is inherent in this process, as the direct contact between air and the fuel is avoided and CO<sub>2</sub> is obtained in a separate stream from N<sub>2</sub> in air. The global chemical reaction and combustion heat released are the same as in a usual combustion process. In the application of CLC for solid fuels, the oxygen-carrier oxidizes the products of the fuel gasification. The process where coal gasification takes place in the fuel-reactor is here called in-situ gasification Chemical-Looping Combustion, iG-CLC. The spent oxygen-carrier is transported to the air-reactor where it is oxidized by air, being ready to start a new cycle. The CO<sub>2</sub> capture efficiency depends on the char conversion in the reactor. This study is focused on the development and assessment of the feasibility of the CLC process for solid fuels, using ilmenite as oxygen-carrier. Ilmenite, a natural mineral composed of FeTiO<sub>3</sub>, is a low cost and promising material for its use on a large scale in CLC.

### Results

The performance of ilmenite in the iG-CLC technology for solid fuels was studied from the smaller to the larger scale. The reactivity of ilmenite with CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> and CO as the main products of coal devolatilization and gasification under different operating conditions of temperature and gas concentration was analyzed in well-defined conditions in TGA and fluidized bed reactor in batch mode. Although initially ilmenite particles present a rather low reactivity, ilmenite was found to undergo an activation process in its reaction rate, whose final value is adequate for the use of ilmenite in iG-CLC. The reaction kinetics of ilmenite

for the main reduction and oxidation reactions were determined. The chemical and physical changes of ilmenite after many redox cycles, as well its fluid-dynamic behavior in fluidized beds were studied in batch fluidized bed reactor. No agglomeration problems and adequate attrition rates were found. The char gasification kinetics of a high volatile bituminous coal was determined, and furthermore the char gasification process in presence of ilmenite particles was evaluated in batch fluidized bed reactor at different temperatures and H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> mixtures as gasification agents, since the gasification rate was found to increase in presence of the oxygen-carrier.

The process performance was studied in continuous testing with different coals from lignite to anthracite in a 500 W<sub>th</sub> and a 10 kW<sub>th</sub> facility. The effect of several operation parameters on the performance of iG-CLC process was analyzed. Thus, different experiments were carried out by varying the fuel-reactor temperature, the coal particle size, the solids recirculation rate, the coal feeding flow, and the flow and type of gasification agent. There are unburnt gases that get out of the system, which were found to come from the volatile matter, because they have poor contact with the oxygen-carrier bed. To get high carbon capture it is necessary to work at high fuel-reactor temperatures, desirably above 950°C, and to have enough residence time to increase the extent of char gasification.

The feasibility of application of the iG-CLC technology with fuels of different rank was proven. Furthermore, the effect of the type and characteristics of the solid fuel was assessed. It was found that higher carbon captures are obtained with coals of lower rank which are more reactive and gasify faster. Using H<sub>2</sub>O as gasifying agent is desirable to enhance char conversion in case of most types of coals. The use of some using CO<sub>2</sub> is admissible, depending on the resulting gasification rate with CO<sub>2</sub> with the fuel used. Big differences in carbon capture were found depending on the coal. At 900°C and with an average residence time of the solids of 14.4 minutes and

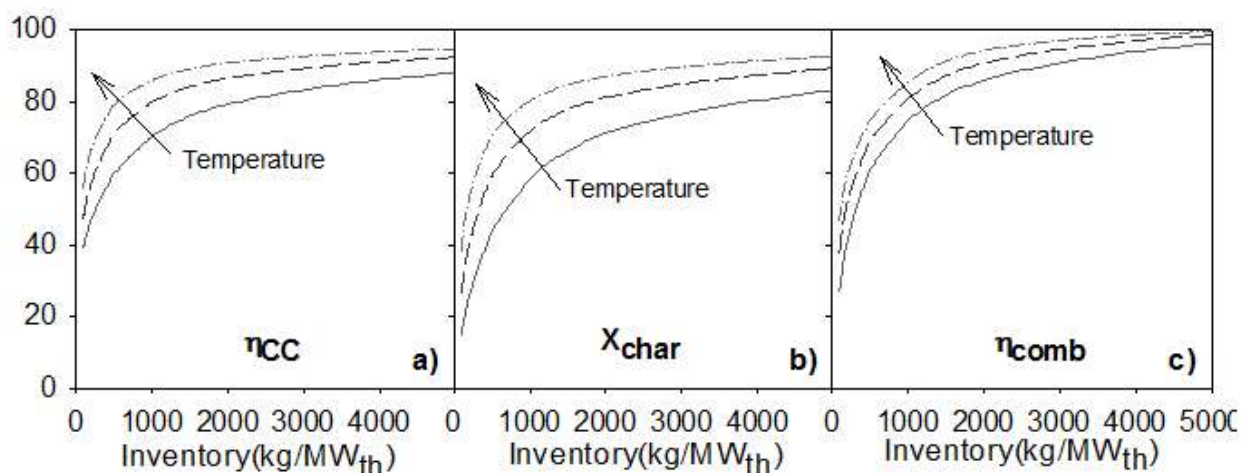


Figure 1. Simulated a) Carbon capture b) Char conversion and c) Combustion efficiency with increasing solids inventory with a bituminous coal at — 900°C, - - - 950°C, - · - · 1000°C

steam as gasification agent, the carbon capture obtained were 90% for lignite, 48% for high volatile bituminous coal, 54% for medium volatile bituminous coal and 29% for anthracite. The corresponding combustion efficiencies in the fuel-reactor were in all cases above 70% and at 950°C with high volatile bituminous coal, a combustion efficiency as high as 95% was reached with an inventory of 3100 kg/MW<sub>th</sub>. For all types of solid fuels the combustion efficiency can be increased when working at high temperatures and high inventories. The influence of limestone addition was also studied and a slight improvement in the gas conversion could be seen after limestone addition, which can be explained by limestone catalyzing the Water Gas Shift reaction. To predict and optimize the iG-CLC process, a simplified model based on mass balances and kinetics of the reactions involved in the process was developed. The performance of the iG-CLC process considering El Cerrejón bituminous coal as fuel was analyzed as a function of the main operating parameters such as the fuel-reactor temperature, the solids inventory in the fuel-reactor, the oxygen-carrier-to-fuel ratio, or the gasification agent to fixed carbon ratio. It was found that it is highly beneficial to increase the solids inventory up to 1000-2000 kg/MW<sub>th</sub>, but further increase gives no relevant improvement. Because of the low char gasification rate, to get high carbon capture efficiency, a carbon separation system should be implemented to separate unconverted char and recirculate it back to the fuel-reactor. To have a high efficient carbon separation system was found to be determining for the process and can lead to carbon capture values above 90%. The contact of the volatile matter with the oxygen-carrier should be improved with some design solutions. Besides, the implementation of a second fuel-reactor is proposed as a very promising option to fully burn the volatile matter and besides to avoid another oxygen polishing step.

#### Conclusions

Ilmenite was seen to undergo an activation period which gives it adequate values of reactivity. Its oxygen transport capacity and fluidization properties were proven to be satisfactory. Altogether with its lack of toxicity and low cost, it can be stated that ilmenite is a good oxygen carrier for iG-CLC. The study of a wide range of operational conditions in continuous iG-CLC tests with coals of different rank obtained that it is necessary to work at temperatures higher than 950°C and that the solids circulation rate must be adapted to increase the residence time in the fuel reactor to have high CO<sub>2</sub> capture. As for highly reactive coals, higher fraction of CO<sub>2</sub> can be used as gasification agent, which will lead to savings of energy. Furthermore, the model developed for the fuel reactor is a useful tool to improve the process and allowed to know that 1000-2000 kg/MW<sub>th</sub> of inventory are needed in this technology, that full combustion can be reached if the contact of the volatiles in the fuel reactor was improved and that an optimized iG-CLC process with a highly efficient carbon separation system could achieve CO<sub>2</sub> captures above 90%. On the whole, the good results confirm that iG-CLC is an adequate process to burn solid fuels with CO<sub>2</sub> capture.

#### Related Publications

<sup>1</sup> Adánez J, Cuadrat A, Abad A, Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F. Ilmenite Activation during Consecutive Redox Cycles in Chemical-Looping Combustion. *Energy Fuels* 2010;24:1402-13.

<sup>2</sup> Abad A, Adánez J, Cuadrat A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF. Reaction kinetics of ilmenite for Chemical-Looping Combustion. *Chem Eng Sci* 2011;66(4):689-702.

<sup>3</sup> Cuadrat A, Abad A, Adánez J, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P. Behavior of Ilmenite as oxygen-carrier in Chemical-Looping Combustion. *Fuel Proc Tech* 2012;94:101-112.

<sup>4</sup> Cuadrat A, Abad A, Adánez J, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P. Prompt Considerations on the Design of Chemical-Looping Combustion of Coal from Experimental Tests. *Fuel*. doi: 10.1016/j.fuel.2012.01.050.

<sup>5</sup> Cuadrat A, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF, Adánez J. The use of ilmenite as oxygen-carrier in a 500 Wth Chemical-Looping Coal Combustion unit. *Int J Greenhouse Gas Control* 2011;5:1630-42.

<sup>6</sup> Cuadrat A, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF, Adánez J. Effect of operating conditions in Chemical-Looping Combustion of coal in a 500 Wth unit. *Int J Greenhouse Gas Control* 2012;6(4):153-163.

<sup>7</sup> Cuadrat A, Linderholm, C, Abad A, Lyngfelt A, Adánez J. Influence of limestone addition in a 10 kWth Chemical-Looping Combustion unit operated with pet coke. *Energy Fuels* 2011;25(10):4818-28.

<sup>8</sup> Cuadrat A, Abad A, Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J. Theoretical approach on the CLC performance with solid fuels: optimizing the solids inventory. *Fuel*. doi: 10.1016/j.fuel.2012.01.071.

<sup>9</sup> Cuadrat A, Abad A, Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J. Effect of the coal rank in the performance of in-situ Gasification Chemical-Looping Combustion. *Chemical Engineering Journal*. doi: 10.1016/j.cej.2012.04.052.

*Full Thesis can be downloaded from:*  
<http://hdl.handle.net/10261/48592>

## Thesis Review. Modeling adsorption rate and advance oxidation processes for removal of organic pollutants from aqueous solution

R. Ocampo-Pérez

Presented in 2011, Centro de Investigación y Estudios de Postgrado (Facultad de Ciencias Químicas). Universidad Autónoma de San Luis Potosí, S. L. P., México.

Supervisors: R. Leyva Ramos (Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México) and J. Rivera-Utrilla (Universidad de Granada, España).

### Objectives and novelty

The presence of aromatic compounds such as phenolic and sulfonated compounds, dyes and pharmaceutical compounds in wastewaters poses a serious environmental challenge, since most of them cannot be removed by biological degradation treatments and remain in the environment for long time periods, causing toxic effects to humans and other living organisms. Activated carbon (AC) is the most commonly employed adsorbent for industrial applications, especially for eliminating organic compounds from aqueous solution due to its physicochemical and textural properties. Recently, a new form of AC has been developed by carbonization and activation of fibers made up of pitch tar and of diverse polymeric materials such as Nylon, Rayon, cellulose, phenolic resins and polyacrylonitrile. This novel form of AC is known as activated carbon fiber (ACF), and it can be manufactured in the forms of cloth or felt. Other prominent adsorbents are the natural clays modified with surfactant or organoclays. These adsorbents have attracted much attention concerning the removal of organic compounds in an aqueous solution, due to the abundance and low cost of the natural clays. One of the most important factors of the adsorption processes from the point of view of treatment plant design is the adsorption kinetics. However, in general, the studies on the adsorption of the aromatic pollutants on AC, ACF and organoclays have not been focused both on the overall adsorption rate and the mass transport mechanisms controlling these adsorption processes. With this background, the first objective of the present thesis was to study the overall adsorption rate of several aromatic pollutants onto GAC, ACF and organoclays by using diffusional and kinetic models. Moreover, the mechanism of mass transport controlling the overall rate of adsorption in these systems was also analyzed. On the other hand, technologies based on advanced oxidation processes have proven to be highly effective in the degradation of pharmaceutical compounds in aqueous solution. Both ionizing radiation and photocatalysis can be considered promising options for water treatment, since the oxidizing and reductive radical species are simultaneously generated, allowing degradation of a wide variety of compounds. Thus, the second objective was to investigate the degradation of a pharmaceutical compound by means of advanced oxidation processes based on the use of UV (UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, UV/TiO<sub>2</sub>/activated carbon) and gamma radiation.

### Results

The overall adsorption rate of pyridine on a granular activated carbon (GAC) was interpreted using a diffusional model that considered external mass transport, intraparticle diffusion, and adsorption on an active site; intraparticle diffusion was due to both pore volume ( $N_{Ap}$ ) and surface diffusion ( $N_{As}$ ). Results showed that the surface diffusion represented more than 93.5% of total intraparticle diffusion (Fig.1),

confirming that surface diffusion was the mechanism controlling the overall adsorption rate.

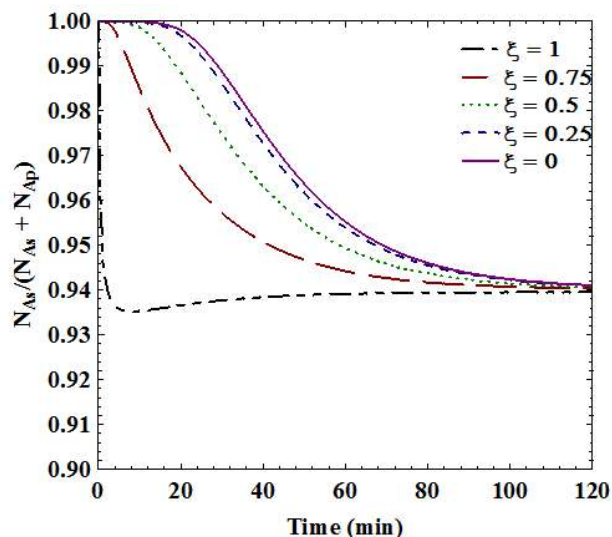


Fig. 1. Contribution of surface diffusion to the intraparticle diffusion at different radial positions.  $\xi = r/R$ .

The model considering that surface diffusion was the controlling diffusion mechanism, interpreted reasonably well the concentration decay data for pyridine adsorption at different experimental conditions. Results showed that the surface diffusion coefficient increased while raising the temperature and mass of pyridine adsorbed at equilibrium, and was independent on the particle diameter.

The effect of molecular size of the organic compounds on the overall rate of adsorption was studied using pyridine (0.49 nm), phenol (0.53 nm), naphthalenesulphonic acid (NAS) (0.85 nm), pentachlorophenol (PCP) (0.87 nm) and methylene blue (MB) (1.03 nm). The overall adsorption rate of pyridine and phenol was controlled by the external mass transfer, whereas the intrafiber diffusion was the controlling mechanism in the overall adsorption rate of NSA, PCP and MB. Furthermore, the intrafiber diffusion of NSA, PCP and MB was greatly reduced by hindered diffusion, which was due to steric exclusion, drag effects and obstruction caused by the molecules adsorbed on the pore walls.

Regarding to the advanced oxidation processes studied in this work, the results showed that UV radiation alone is not effective for degrading cytarabine in the aqueous medium, due to the low quantum yield of this molecule ( $\phi_{\lambda} = 6.88 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{Einstein}^{-1}$ ). The addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> or K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> considerably increased the removal effectiveness due to the generation of HO<sup>•</sup> and SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> radicals. The reaction rate constants between cytarabine and HO<sup>•</sup> radicals and SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> radicals were and . For both systems (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), i) a decrease in the pH of solution reduced the cytarabine removal rate, ii) the highest cytarabine removal rate was attained at certain concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, and iii) the chemical composition of water

considerably affected the cytarabine oxidation rate, especially in the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system. This study also analyzed the photocatalytic degradation of cytarabine in the presence of both TiO<sub>2</sub> and activated carbon. Three commercial activated carbons denominated as S, M, and W were used in this study. Activated carbon W was oxidized with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, or O<sub>3</sub>. The presence of non-oxidized (S, M, and W) and oxidized (W<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>, W<sub>HNO<sub>3</sub></sub>, W<sub>O<sub>3</sub>-30</sub>, W<sub>O<sub>3</sub>-120</sub>) activated carbon enhanced the degradation rate of cytarabine. The enhancement with activated carbons S, M, and W was mainly attributed to their high adsorption capacity of cytarabine, whereas the enhancement with activated carbons W<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>, W<sub>HNO<sub>3</sub></sub>, W<sub>O<sub>3</sub>-30</sub>, and W<sub>O<sub>3</sub>-120</sub> was mainly due to interactions between acid sites of the carbons and the radical species generated from the TiO<sub>2</sub> photoactivation. Activated carbon samples oxidized with ozone (W<sub>O<sub>3</sub>-30</sub> and W<sub>O<sub>3</sub>-120</sub>) had more acidic groups on their surface and yielded 20% and 32% additional degradation percentage of cytarabine, respectively (see Figure 2). The presence of radical scavengers such as thiourea, *t*-butanol, and nitrate ions demonstrated that the interactions of HO• and e<sub>aq</sub><sup>-</sup> radicals with acid sites of the activated carbons were responsible for increasing the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>. The interaction between e<sub>aq</sub><sup>-</sup> and superficial carboxylic acids present on the oxidized carbons produced the reduction of carboxylic acids to aldehydes generating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> which can be decomposed into HO• radicals and, subsequently, the aldehydes generated can be transformed into an alcoholic superficial group generating additional HO• radicals. The reaction mechanisms proposed is given by reactions 1-3.

### Conclusions

In this work, the controlling mechanism of the overall adsorption rate of the different pollutant-adsorbent systems was intraparticle diffusion.

The controlling mechanism of intraparticle diffusion in each case was advanced by the application of the diffusional models to the different adsorption systems. This fact will allow modeling of these adsorption systems more effectively.

Advanced oxidation processes based on the use of UV radiation (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, UV/TiO<sub>2</sub>/carbón activated) and gamma radiation represents an alternative for the elimination of micropollutants in aqueous solution. Moreover, technologies based on the use of UV radiation in the presence of K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> and gamma radiation were the most efficient technologies for the elimination of cytarabine antineoplastic because the fastest removal rates,

the lowest toxicity of treated water and the highest degree of mineralization of organic matter were attained in these systems.

### Related Publications

- <sup>1</sup>The full Thesis can be download elsewhere (<http://creativa.uaslp.mx>).
- <sup>2</sup>Alonso-Dávila, P, Torres-Rivera, O. L, Leyva-Ramos, R, and Ocampo-Pérez, R, Removal of pyridine from aqueous solution by adsorption on an activated carbon cloth, *Clean - Soil, Air, Water*, 2012; 40(1), 45-53.
- <sup>3</sup>Leyva-Ramos, R, Ocampo-Pérez, R, and Mendoza-Barrón, J, External mass transfer and hindered diffusion of organic compounds in the adsorption on activated carbon cloth, *Chemical Engineering Journal*, 2012; 183, 141-151.
- <sup>4</sup>Ocampo-Pérez, R, Leyva-Ramos, R, Alonso-Dávila, P, Rivera-Utrilla, J, and Sánchez-Polo, M, Modeling adsorption rate of pyridine onto granular activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, 2010; 165(1), 133-141.
- <sup>5</sup>Ocampo-Pérez, R, Leyva-Ramos, R, Mendoza-Barron, J, and Guerrero-Coronado, R, M, Adsorption rate of phenol from aqueous solution onto organobentonite: Surface diffusion and kinetic models. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011; 364(1), 195-204.
- <sup>6</sup>Ocampo-Pérez, R, Rivera-Utrilla, J, Sánchez-Polo, M, López-Peñalver, J, J, and Leyva-Ramos, R, Degradation of antineoplastic cytarabine in aqueous solution by gamma radiation. *Chemical Engineering Journal*, 2011; 174(1), 1-8.
- <sup>7</sup>Ocampo-Pérez, R, Sánchez-Polo, M, Rivera-Utrilla, J, and Leyva-Ramos, R, Degradation of antineoplastic cytarabine in aqueous phase by advanced oxidation processes based on ultraviolet radiation, *Chemical Engineering Journal*, 2010; 165(2), 581-588.
- <sup>8</sup>Ocampo-Pérez, R, Sánchez-Polo, M, Rivera-Utrilla, J, and Leyva-Ramos, R, Enhancement of the catalytic activity of TiO<sub>2</sub> by using activated carbon in the photocatalytic degradation of cytarabine. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011; 104(1-2), 177-184.

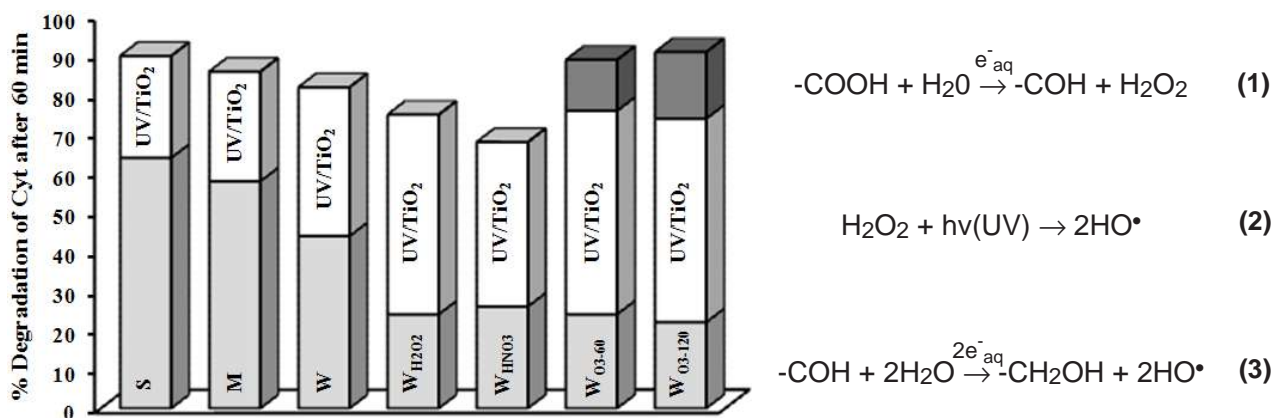
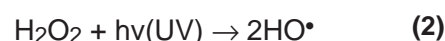
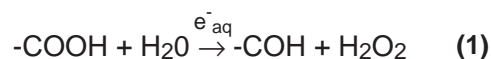


Fig. 2. Adsorptive (gray bar), photocatalytic (white bars) and additional photocatalytic (dark bars) contributions to the cytarabine removal in the presence of activated carbon after 60 min of treatment.





## Reseña. XII Congreso Nacional de Materiales y XII Congreso Iberoamericano de Materiales

*F. Varela Gandía y C. Sanchis Bermúdez  
Instituto Universitario de Materiales. Universidad de Alicante..*

Del 30 de Mayo al 1 de Junio de 2012 se celebraron en la Universidad Alicante el XII Congreso Nacional de Materiales y el XII Congreso Iberoamericano de Materiales organizados por la Sociedad Española de Materiales (SOCIEMAT) y el Instituto Universitario de Materiales de la Universidad de Alicante. El evento contó con la presencia de unos 380 científicos provenientes de España, Portugal y América Latina. El congreso registró la asistencia de investigadores, activos en áreas tales como la síntesis, caracterización y aplicaciones de materiales, abarcando materiales de diferente naturaleza, así como una lista de aplicaciones muy extensa de gran repercusión en numerosas industrias.

Los temas tratados dentro del congreso se dividieron en diferentes áreas temáticas: materiales metálicos, cerámicos, poliméricos, biomateriales, materiales para la energía, nanomateriales, catálisis, entre otros. El congreso comenzó cada día con una sesión plenaria de interés general, que abordó temas de actualidad en el campo de la investigación de materiales. Cada plenaria daba paso a la apertura de 4 sesiones simultáneas, que recogieron un total de 197 presentaciones orales distribuidas durante los 3 días. Además entre las sesiones orales se incluyeron dos sesiones de posters (un total de 170), con un magnífico seguimiento por parte de todos los asistentes.

Merece destacar que las sesiones plenarias, presentadas por los Drs. Tomás Cordero, Juan Manuel García Ruiz y César Barbero, fueron de una gran calidad y se trataron temas relacionados con el uso de la técnica del electrohilado para la preparación de nanofibras de carbono y cerámicas, el uso de rutas inorgánicas para la obtención de formas y texturas biomiméticas y el desarrollo de materiales nanocompuestos y nanoestructuras jerárquicas.

Durante los 3 días del congreso se presentaron más de 40 contribuciones, pósters incluidos, vinculadas al área de los materiales carbonosos. La preparación y aplicación de grafeno y nanotubos fue uno de los temas más profusamente tratados, constatándose el gran interés que estos novedosos nanomateriales despiertan en la comunidad científica y la gran vocación de vanguardia de los investigadores nacionales. Además se profundizó en aplicaciones clásicas como el uso de fibras de carbono como refuerzo para la obtención de materiales compuestos mejorados y su uso tanto en construcción como en

medicina regenerativa. Diversos materiales carbonosos fueron propuestos como soportes en la preparación de catalizadores, incluyendo innovadoras propuestas para la inmovilización de películas líquidas delgadas para la realización de catálisis homogénea soportada. Los asistentes tuvieron asimismo la ocasión de acercarse a usos menos convencionales del carbono, como el almacenamiento electroquímico de hidrógeno o la preparación de espumas gráficas isotrópicas para la disipación de energía térmica en dispositivos electrónicos.

Como todo no podía ser trabajo, el miércoles 30 disfrutamos de una espectacular visita al Castillo de Santa Bárbara, desde donde se podía disfrutar de unas impresionantes vistas del mar y la ciudad al anochecer y en donde se sirvió un cóctel de bienvenida amenizado por una banda de jazz en el interior del castillo. El jueves 30 se celebró la cena de gala del congreso en el AC Meliá del puerto de Alicante donde a su vez, la SOCIEMAT hizo entrega de los premios al mejor póster del congreso, a la mejor fotografía científica y finalmente a la mejor carrera Científica (Dr. José María Albella). El congreso finalizó el viernes 1 de Junio pudiendo destacar que todos los asistentes han disfrutado tanto del congreso como de todos los atractivos que ofrecen tanto la ciudad de Alicante como su Universidad. Ahora, a esperar al XIII Congreso Nacional de Materiales que se celebrará en Barcelona en 2014.



**XII CONGRESO NACIONAL  
DE MATERIALES**  
**IBEROMAT XII**  
UNIVERSIDAD DE ALICANTE  
DÍAS 30 Y 31 DE MAYO Y 1 DE JUNIO DE 2012



## Socios Protectores del Grupo Español del Carbón

