



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
ÁREA DE CONOCIMIENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

TESIS DOCTORAL

Catalizadores Carbonosos obtenidos mediante Activación Química de Residuos Lignocelulósicos

Autor: Jorge Bedia García-Matamoros

Directores: Dr. D. Tomás Cordero Alcántara

Dr. D. José Rodríguez Mirasol

MÁLAGA, julio de 2008

D. TOMÁS CORDERO ALCÁNTARA, Catedrático de Ingeniería Química de la Universidad de Málaga,

D. JOSÉ RODRÍGUEZ MIRASOL, Profesor Titular del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Málaga,

CERTIFICAN: Que el trabajo de investigación recogido en la presente Memoria ha sido realizado bajo su dirección en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Málaga por el Ingeniero D. JORGE BEDIA GARCÍA-MATAMOROS, y reúne, a su juicio, contenido científico suficiente y las condiciones necesarias para ser presentado y defendido ante el Tribunal correspondiente para optar al Grado de Doctor.

Málaga, julio 2008



Fdo.: Tomás Cordero Alcántara



Fdo.: José Rodríguez Mirasol

A Verónica

AGRADECIMIENTOS

La costumbre de incluir un epígrafe de agradecimientos al finalizar un trabajo escrito no se entiende completamente hasta que se comienza a vislumbrar la conclusión de la tesis doctoral. Desde que se comienza una tesis se sueña con el momento de comenzar a escribir los agradecimientos, ya que esto supone que se está culminando el trabajo de los últimos años. Ahora que ha llegado este momento, la verdad es que no se muy bien por donde empezar. Al echar la vista atrás, tengo la suerte de no ver nada más que personas a las que tengo mucho que agradecer, quisiera que estas palabras no sean consideradas como una simple formalidad para cumplir con la costumbre, sino el resultado de un profundo sentimiento de gratitud y reconocimiento hacia todas aquellas personas que me han ayudado y que han hecho posible la finalización de esta tesis doctoral.

En el campo de los agradecimientos institucionales quiero agradecer al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión de una beca de Formación de Personal de Investigación (FPI). Además quiero expresar mi gratitud a la Universidad de

Málaga que me ha acogido durante los últimos años y más concretamente al Departamento de Ingeniería Química, que me ha permitido realizar mis primeras tareas docentes y en cuyos laboratorios se han realizado la inmensa mayoría de los experimentos que contiene esta tesis. Quiero agradecer a los técnicos del Servicio Central de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Málaga, Adolfo, Augusto, Goyo y Valle, entre otros, por la realización de los diferentes análisis y su ayuda en la interpretación de los datos.

En el terreno personal, en primer lugar quiero dejar constancia de mi agradecimiento a mis directores de tesis, Dr. D. Tomás Cordero Alcántara y Dr. D. José Rodríguez-Mirasol. Mi gratitud hacia ambos es difícilmente expresable únicamente en unas pocas palabras y la deuda que he contraído con ellos a lo largo de estos años es inconmensurable. Para mi es un honor y una enorme satisfacción que ambos figuren como directores de esta tesis. Muchas gracias por vuestra entrega, apoyo, paciencia y dedicación, y por la confianza que me habéis otorgado a lo largo estos años.

Quiero agradecer a Dr. D. Luis Miguel Cotoruelo Minguez, por el que siento y profundo respeto y admiración, su ayuda y sus consejos que valoro enormemente. Le estoy especialmente agradecido por su ayuda en mis primeros contactos con la docencia.

A todos mis compañeros de laboratorio Álvaro, Eloisa, María, Ramiro y muy especialmente a Nani, una gran amiga, con la que he compartido alegrías, disgustos, discusiones, comidas e infinidad de conversaciones en las, a veces, interminables horas de laboratorio. Todos ellos han contribuido activamente en la realización de esta

tesis. Nos hemos dado ánimos por el camino y de esta forma se ha hecho mucho más llevadero.

Quiero agradecer a los alumnos que han pasado por nuestro laboratorio durante el periodo de realización de esta tesis, Jesús, Pedro, Inma, Deisy, Andrés, Carola, José Manuel, Cristina, Alejandra, Paqui, Lourdes, Dani, Pepi, M^a Ángeles, Álvaro, Aleks, Fernando, Raul, Eloisa, Eva, M^a José Valero y la otra M^a José Valero, Aurora y alguno más del que seguro que me estoy olvidando. De todos ellos he aprendido algo y por este motivo una parte de esta tesis es suya.

A mis padres y mi hermano, que han llenado de amor mi vida y han hecho de mí la persona que hoy soy, me enseñaron el valor de las cosas y la perseverancia en el trabajo. Además me ofrecieron todo su apoyo tanto en los difíciles años de carrera como los recientes años de tesis. Sirva esta tesis como pequeño homenaje a todos los sacrificios que han realizado durante toda su vida para hacernos las cosas más fáciles.

Por supuesto tengo que agradecerle enormemente su comprensión a Verónica, mi esposa y alma gemela, por su paciencia para sobrellevar el abandono al que la he sometido durante las largas horas dedicadas a la realización de este trabajo. También gracias a mi hijo Alejandro que ha llenado de alegría y felicidad el último año y medio y que espero que algún día comprenda porque no he podido dedicarle siempre la atención que se merece. El amor de ambos me ha dado fuerzas para concluir este trabajo.

No me gustaría quedar mal con nadie, pero a veces la memoria es traicionera. Así pues si me olvido de mencionar a alguien explícitamente y esa persona no sabe si

se cuenta entre la gente a la que le debo agradecimientos, quiero pedirle disculpas primero y confirmarle mi gratitud después.

J.B.G.M.

Málaga, julio de 2008

ÍNDICE DE CONTENIDOS

PREFACIO	1
1 INTRODUCCIÓN.....	5
1.1 EL CARBÓN ACTIVO.....	5
1.1.1 CARBÓN ACTIVO A PARTIR DE RESIDUOS BIOMÁSICOS.....	6
1.1.1.1 La lignina	7
1.1.1.2 Los huesos de aceituna.....	9
1.1.1.3 El cáñamo.....	10
1.1.1.4 La cáscara de cítricos	11
1.1.2 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CARBÓN ACTIVO.....	12
1.1.3 ACTIVACIÓN QUÍMICA CON H_3PO_4	14
1.1.4 CARBÓN ACTIVO EN LA CATÁLISIS HETEROGÉNEA	19
1.1.4.1 El Carbón como soporte de catalizadores.	22
1.1.4.2 El carbón como catalizador	24
1.1.5 RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN.....	26
1.1.5.1 Inhibición de la oxidación mediante dopado con boro	28
1.1.5.2 Inhibición de la oxidación mediante dopado con fósforo	28
1.2 LOS ALCOHOLES.....	30
1.2.1 DESCOMPOSICIÓN DE ALCOHOLES	31
1.3 EL MONÓXIDO DE CARBONO	46
1.3.1 FUENTES DE EMISIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO	47
1.3.2 OXIDACIÓN CATALÍTICA DE MONÓXIDO DE CARBONO.....	48
1.4 LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COVs).....	54
1.4.1 EMISIONES Y LEGISLACIÓN APLICABLE.....	56
1.4.2 MÉTODOS DE ELIMINACIÓN DE COVs	58
1.4.3 OXIDACIÓN CATALÍTICA DE COVs	60
1.4.3.1 Oxidación de COVs sobre catalizadores carbonosos.....	61

2	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	87
2.1	PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.	88
2.1.1	IMPREGNACIÓN.....	88
2.1.2	ACTIVACIÓN.	89
2.1.3	LAVADO Y SECADO.	90
2.1.4	DEPOSICIÓN DE LA FASE ACTIVA.	91
2.1.5	NOTACIÓN DE LOS CATALIZADORES.	92
2.2	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	93
2.2.1	ANÁLISIS ELEMENTAL Y CENIZAS.	94
2.2.2	ESTRUCTURA POROSA.	94
2.2.3	QUÍMICA SUPERFICIAL.	95
2.2.3.1	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS).....	96
2.2.3.2	Espectroscopía infrarroja.....	96
2.2.3.3	Desorción térmica programada (DTP).	97
2.2.4	ACIDEZ SUPERFICIAL.	97
2.2.5	MORFOLOGÍA SUPERFICIAL Y ESTRUCTURA.	99
2.3	REACCIONES CATALÍTICAS.	99
3	ACTIVACIÓN QUÍMICA DE RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS CON H_3PO_4	103
3.1	ANTECEDENTES.....	104
3.2	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	105
3.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	107
3.3.1	ESTRUCTURA POROSA	109
3.3.2	QUÍMICA SUPERFICIAL	114
3.3.3	ADSORCIÓN DE VAPOR DE AGUA.	126
3.3.4	RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN.	132
3.4	CONCLUSIONES.	137
4	DESHIDRATACIÓN DE 2-PROPANOL SOBRE CATALIZADORES	
	ÁCIDOS CARBONOSOS	143
4.1	ANTECEDENTES.....	144
4.2	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	145
4.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	146
4.3.1	ESTRUCTURA POROSA	146
4.3.2	QUÍMICA SUPERFICIAL.....	148
4.3.3	ACIDEZ SUPERFICIAL	153
4.3.4	DESCOMPOSICIÓN DE 2-PROPANOL	155
4.4	CONCLUSIONES	163

5	ESTUDIO CINÉTICO DE LA DESHIDRATACIÓN DE 2-PROPANOL SOBRE CATALIZADORES ÁCIDOS CARBONOSOS.....	169
5.1	ANTECEDENTES.....	170
5.2	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	171
5.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	173
5.3.1	QUÍMICA SUPERFICIAL	173
5.3.2	DESHIDRATACIÓN DE 2-PROPANOL.....	177
5.4	CONCLUSIONES	193
6	ESTUDIO CINÉTICO DE LA DESCOMPOSICIÓN DE 2-BUTANOL.....	199
6.1	ANTECEDENTES.....	200
6.2	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	201
6.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	202
6.3.1	CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR	202
6.3.2	DESCOMPOSICIÓN DE 2-BUTANOL.....	204
6.4	CONCLUSIONES	226
7	ESTUDIO CINÉTICO DE LA DESCOMPOSICIÓN DE ETANOL Y METANOL	231
7.1	ANTECEDENTES.....	232
7.2	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	235
7.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	236
7.3.1	ESTRUCTURA POROSA	237
7.3.2	QUÍMICA SUPERFICIAL	241
7.3.3	DESCOMPOSICIÓN DE ETANOL.....	245
7.3.4	DESCOMPOSICIÓN DE METANOL.....	264
7.4	CONCLUSIONES	273
8	CATALIZADORES DE Pd SOPORTADOS SOBRE CARBÓN ACTIVO. OXIDACIÓN CATALÍTICA.	279
8.1	ANTECEDENTES.....	280
8.2	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	283
8.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	287
8.3.1	ESTRUCTURA POROSA	287
8.3.2	QUÍMICA SUPERFICIAL	290
8.3.3	MORFOLOGÍA SUPERFICIAL Y ESTRUCTURA.....	294
8.3.4	RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN.....	298

8.3.5	OXIDACIÓN CATALÍTICA. CONSIDERACIONES PREVIAS.....	299
8.3.6	OXIDACIÓN CATALÍTICA DE CO.....	302
8.3.7	OXIDACIÓN CATALÍTICA DE COVs	312
8.4	CONCLUSIONES	326
9	CONCLUSIONES GENERALES	335

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.1. Estructura de la lignina de coníferas propuesta por Adler.	9
Figura 1.2 Etapas en la activación física y química para la producción de carbón activo.....	12
Figura 1.3. Estructuras moleculares de la celulosa, hemicelulosa y lignina ³⁶	15
Figura 1.4. Mecanismo de formación de ésteres fosfato entre las cadenas de celulosa ³⁶	17
Figura 1.5. Esquema general de proceso de metanol a hidrocarburos (MTH).....	45
Figura 1.6. Fuentes de emisión de COVs.	56
 Figura 2.1. Esquema de la instalación empleada para la activación.	90
Figura 2.2. Esquema de la instalación empleada en las reacciones catalíticas.	101
 Figura 3.1. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los monolitos de carbón y los monolitos de carbón activo de cáñamo.....	110
Figura 3.2. Distribución de tamaño de microporo del monolito de carbón CÑ-450 y algunos monolitos de carbón activo.....	113
Figura 3.3. Zona P2p de los XPS de los monolitos de carbón activo de cáñamo.	116
Figura 3.4. Espectro FTIR del monolito de carbón activo CÑ1-450.	117
Figura 3.5. Desorción de CO durante la DTP para el monolito de carbón CÑ-450 y los monolitos de carbón activo de cáñamo.....	120
Figura 3.6. Desorción de CO ₂ durante la DTP para el monolito de carbón CÑ-450 y los monolitos de carbon activo de cáñamo.....	120
Figura 3.7. Desorción de CO y CO ₂ durante tres DTPs consecutivas para el carbón activo CÑ1-450.	123
Figura 3.8. Micrografía SEM de la sección transversal del monolito CÑ1-450.	123
Figura 3.9. Micrografía SEM de la sección transversal del monolito CÑ2-450.	123
Figura 3.10. Micrografía SEM del borde de la sección transversal del monolito CÑ1-450.	124
Figura 3.11. Micrografía SEM del borde de la sección transversal del monolito CÑ2-450.	124
Figura 3.12. Micrografía SEM de cáñamo.....	125
Figura 3.13. Micrografía SEM del carbonizado CÑ-450.....	125
Figura 3.14. Micrografía SEM del carbón activo CÑ1-450.....	125
Figura 3.15. Micrografía SEM del carbón activo CÑ1-450.....	125
Figura 3.16. Micrografía SEM del carbón activo CÑ1-450.....	125
Figura 3.17. Fotografía digital de (a) cáñamo, (b) monolito de carbón CÑ-800 y (c) monolito de carbón activo CÑ2-400.	126
Figura 3.18. Isotermas de adsorción-desorción de vapor de agua a 20 °C para CÑ-800, CÑ1-450, CÑ2-450 y gel de sílice (Adsorción: símbolos llenos, desorción: símbolos vacíos).....	127

Figura 3.19. Cinéticas de adsorción de vapor de agua a 20 °C y diferentes presiones relativas para el carbón activo CN1-450 (Símbolos: puntos experimentales, líneas: ajuste al modelo LDF).....	130
Figura 3.20. Variación de la constante de velocidad de adsorción-desorción de vapor de agua con la presión relativa para carbones de cáñamo.....	131
Figura 3.21. Curvas termogravimétricas no isotermas para el carbonizado CN-450 y los carbones activos del cáñamo.....	133
Figura 3.22. Evolución de la reactividad con la conversión para las muestras (a) CN-450 y (b) CN1-450.....	135
Figura 3.23. Diagramas de Arrhenius a diferentes conversiones para la gasificación con aire de las muestras CN-450 y CN1-450.....	137
Figura 4.1. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	147
Figura 4.2. Espectros de DTP: (a) Evolución del CO; (b) Evolución del CO ₂	150
Figura 4.3. Espectro general de XPS de las muestras CN1-450, AM2-500 y LA2-500.....	151
Figura 4.4. Zona P2p de XPS del catalizador CN1-450 deconvolucionado.....	153
Figura 4.5. DTP de amoníaco para los distintos carbones activos.....	154
Figura 4.6. Deconvolución de la DTP de amoníaco para muestra CN2-450.....	155
Figura 4.7. Conversión de 2-propanol frente a la temperatura ($P_{2PrOH} = 0.022$ atm y $W/F_{2PrOH} = 0.0426$ $\mu\text{mol/g}\cdot\text{s}$).....	158
Figura 4.8. Evolución de la conversión de 2-propanol y la selectividad a propileno (S_{propil}) y a diisopropil éter (S_{dipe}) con la temperatura para el catalizador LA3-500 ($P_{2PrOH} = 0.022$ atm y $W/F_{2PrOH} = 0.0426$ $\mu\text{mol/g}\cdot\text{s}$).....	159
Figura 4.9. Representación esquematizada de deshidratación intramolecular de 2-propanol sobre grupo fosfato.....	160
Figura 4.10. Diagramas de Arrhenius para la deshidratación de 2-propanol.....	162
Figura 4.11. Velocidad de reacción aparente a 225 °C frente a acidez total obtenida mediante DTP de amoníaco.....	164
Figura 5.1. Cinética de adsorción-desorción de piridina (Py) y 2,6-dimetilpiridina (DMPy) sobre el carbón CN1-450 a 100 °C.....	174
Figura 5.2. Espectros FTIR del carbón CN1-450 con Py y DMPy adsorbida.....	175
Figura 5.3. Zona P2p de los XPS de las muestras CN1-450, CN1-450-TT700 y CN1-450-TT900.....	177
Figura 5.4. Conversión de 2-propanol en función de la temperatura para los diferentes catalizadores ($P_{2PrOH} = 0.022$ atm, $W/F_{2PrOH} = 0.0426$ $\text{g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$).....	179
Figura 5.5. Conversión de 2-propanol y la selectividad a propileno, S_{propil} , y a diisopropil éter, S_{dipe} , para el carbón CN1-450 ($P_{2PrOH} = 0.022$ atm y $W/F_{2PrOH} = 0.0426$ $\text{g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$).....	179
Figura 5.6. Evolución de la conversión de 2-propanol y la selectividades a propileno, S_{propil} , y diisopropil éter, S_{dipe} , con el tiempo de reacción a 170 °C para el catalizador CN1-450 ($P_{2PrOH} = 0.022$ atm y $W/F_{2PrOH} = 0.0426$ $\text{g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$).....	180
Figura 5.7. Evolución de la conversión de 2-propanol con la presión parcial de vapor de agua, P_w , para el catalizador CN1-450 a 155 °C ($P_{2PrOH} = 0.022$ atm y $W/F_{2PrOH} = 0.0426$ $\text{g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$).....	181
Figura 5.8. Evolución de la conversión de 2-propanol con la presión parcial de 2-propanol sobre el catalizador CN1-450 a diferentes temperaturas y tiempo espacial constante ($W/F_{2PrOH} = 0.0426$ $\text{g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$).....	182

Figura 5.9. Evolución de la conversión de 2-propanol con el tiempo espacial sobre el catalizador CN1-450 a diferentes temperaturas y presión parcial constante de 2-propanol ($P_{2\text{PrOH}} = 0.022 \text{ atm}$).....	182
Figura 5.10. Conversión calculada numéricamente para el modelo E1 frente a conversión experimental para la deshidratación de 2-propanol para el catalizador carbonoso CN1-450.	190
Figura 5.11. Espectro FTIR del carbón CN1-450 con 2-propanol adsorbido.	192
Figura 5.12. Esquema de formación de propileno a partir de una molécula de 2-propanol adsorbida sobre un grupo fosfato de la superficie del catalizador.....	194
Figura 6.1. Conversión de 2-butanol frente a la temperatura de reacción a diferentes $W/F_{2\text{BuOH}}$ con una presión parcial constante de 2-butanol, $P_{2\text{BuOH}} = 0.017 \text{ atm}$	206
Figura 6.2. Conversión de 2-butanol frente a la presión de entrada de 2-butanol a diferentes temperaturas de reacción a $W/F_{2\text{BuOH}} = 0.085 \text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$	206
Figura 6.3. Cromatogramas de los gases de reacción correspondientes a experimentos con conversión de 2-butanol baja y alta.....	207
Figura 6.4. Selectividad a diferentes productos de descomposición de 2-butanol frente a la temperatura de reacción ($W/F_{2\text{BuOH}} = 0.042 \text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$ y $P_{2\text{BuOH}} = 0.017 \text{ atm}$).....	208
Figura 6.5. Selectividad a diferentes productos de descomposición de 2-butanol frente a la presión parcial de 2-butanol a la entrada ($T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $W = 100 \text{ mg}$ y $Q = 100 \text{ cm}^3/\text{min.}$)	209
Figura 6.6. Estabilidad del catalizador en función del tiempo de reacción (TOS) a $295 \text{ }^\circ\text{C}$	210
Figura 6.7. Conversión de 2-butanol y selectividad a los diferentes productos en función de la presión parcial de vapor de agua ($T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{2\text{BuOH}} = 0.017 \text{ atm}$ y $W/F_{2\text{BuOH}} = 0.079 \text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$).....	211
Figura 6.8. Esquema de formación de las tres olefinas en función de la orientación de la molécula de 2-butanol adsorbida sobre un grupo fosfato de la superficie del catalizador carbonoso.....	213
Figura 6.9. Conversión de 2-butanol y conversión a los diferentes productos de reacción a una presión parcial de 2-butanol de 0.017 atm y tiempos espacial de (a) 0.042 y (b) $0.085 \text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$	223
Figura 6.10. Evolución de la conversión de 2-butanol y de la conversión a los diferentes productos con la presión parcial de 2-butanol a un tiempo espacial de $0.085 \text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$ a (a) 280 y (b) $225 \text{ }^\circ\text{C}$	224
Figura 6.11. Conversión de 2-butanol calculada por el modelo B frente a conversión experimental.	225
Figura 6.12. Conversión de cis-2-buteno calculada por el modelo B frente a conversión experimental.	225
Figura 6.13. Conversión de trans-2-buteno calculada por el modelo B frente a conversión experimental.	225
Figura 6.14. Conversión de 1-buteno calculada por el modelo B frente a conversión experimental.	226
Figura 6.15. Conversión de mek calculada por el modelo B frente a conversión experimental.....	226
Figura 6.16. Proporción de sitios ácidos y básicos libres y grado de recubrimiento de las distintas especies adsorbidas en función de la temperatura de reacción obtenida por el modelo B ($P_{2\text{BuOH}} = 0.017 \text{ atm}$ y $W/F_{2\text{BuOH}} = 0.079 \text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$).....	227
Figura 7.1. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ para los carbones activos obtenidos a relación de impregnación 1 y diferentes temperaturas de activación.....	239
Figura 7.2. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ para los carbones activos obtenidos a temperaturas de activación de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y diferentes relaciones de impregnación.....	239

Figura 7.3. Zona P2p de los XPS de carbones activos obtenidos por activación química de hueso de aceituna a relación de impregnación 1 y diferentes temperaturas de activación.	242
Figura 7.4. Espectros FTIR de los carbones obtenidos con una relación de impregnación de 2 y diferentes temperaturas de activación.	243
Figura 7.5. Conversión inicial de etanol ($P_{\text{EtOH}} = 0.02$ atm) sobre los catalizadores obtenidos a relación de impregnación 1 y diferentes temperaturas de activación a un tiempo espacial de $0.101 \text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$ en un flujo de He.	246
Figura 7.6. Conversión inicial de etanol ($P_{\text{EtOH}} = 0.02$ atm) sobre los catalizadores obtenidos a temperaturas de activación de 800°C y diferentes relaciones de impregnación a un tiempo espacial de $0.101 \text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$ en flujo de He.	246
Figura 7.7. Evolución de la conversión con el tiempo de reacción (TOS) para los diferentes catalizadores obtenidos a relación de impregnación de 1 (ensayos isoterms).	247
Figura 7.8. Evolución de la conversión con el TOS para los catalizadores obtenidos a una temperatura de activación de 800°C	248
Figura 7.9. Zona P2p de los XPS del carbón HA1-500 antes y después de reaccionar en He.	251
Figura 7.10. Conversión de etanol ($P_{\text{EtOH}} = 0.02$ atm) sobre el catalizador HA2-800 a un tiempo espacial de $0.101 \text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$ en un flujo de He (conversiones iniciales) y de aire (conversiones en estado estacionario).	252
Figura 7.11. Evolución de la conversión con el TOS para el catalizador HA2-800 en aire ($T = 300^\circ\text{C}$).	253
Figura 7.12. Evolución de la conversión de etanol y conversión a los diferentes productos con el TOS para el catalizador HA2-800 a 300°C y $W/F_{\text{EtOH}} = 0.101 \text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$	254
Figura 7.13. Conversión de etanol, X_{EtOH} , y conversión a los diferentes productos frente a la presión parcial de etanol, a (a) 225, (b) 250, (c) 275 y (d) 300°C y a un tiempo espacial de $0.101 \text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$	255
Figura 7.14. Evolución de la conversión de etanol, X_{EtOH} , y de la conversión a los diferentes productos con el tiempo espacial a (a) 225, (b) 250, (c) 275 y (d) 300°C y $P_{\text{EtOH}} = 0.02$ atm.	257
Figura 7.15. Conversión de etanol, X_{EtOH} , y conversión a los diferentes productos con P_w a (a) 225, (b) 250, (c) 275 y (d) 300°C y $P_{\text{EtOH}} = 0.02$ atm y $W/F_{\text{EtOH}} = 0.101 \text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$	257
Figura 7.16. Conversión simulada frente a conversión experimental para (a) etanol, (b) etileno, (c) dietil éter y (d) acetaldehído.	262
Figura 7.17. Evolución de la conversión de metanol con el tiempo de reacción (TOS) a diferentes temperaturas de reacción sobre el catalizador HA2-800 (presión parcial de entrada de metanol de 0.029 atm y un tiempo espacial de $0.069 \text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$).	265
Figura 7.18. Zona P2p de los XPS del carbón HA2-800 antes y después de reaccionar en la deshidratación de metanol empleando como gas de reacción He y aire.	267
Figura 7.19. Evolución de la conversión de metanol con el tiempo espacial sobre el catalizador HA2-800 a diferentes temperaturas y una presión parcial de metanol a la entrada de 0.029 atm.	268
Figura 7.20. Conversión de metanol frente a la presión parcial de metanol a la entrada sobre el carbón HA2-800 a diferentes temperaturas y un tiempo espacial de $0.069 \text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$	269
Figura 7.21. Conversión de metanol en función de la presión parcial de agua a la entrada a diferentes temperaturas para una presión parcial de metanol constante de 0.029 atm y un tiempo espacial de $0.069 \text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$	270
Figura 7.22. Conversión de metanol simulada frente a conversión experimental.	272

Figura 8.1. Esquema del procedimiento experimental y notación de los carbones activos y los catalizadores obtenidos a partir de los residuos biomásicos (X=LK para lignina kraft y X=CC para cáscara de cítrico).	285
Figura 8.2. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de las muestras obtenidas de LK (símbolos rellenos) y CC (símbolos huecos).	288
Figura 8.3. Zona P2p de los XPS de los soportes y catalizadores obtenidos a partir de lignina kraft.	292
Figura 8.4. Zona Pd3d de los XPS y deconvoluciones para los catalizadores CC3-500-Pd (azul) y al CC3-500-PdTT (rojo).	293
Figura 8.5. Micrografía SEM del carbón activo CC3-500.	295
Figura 8.6. Micrografía SEM del carbón activo CC3-500.	295
Figura 8.7. Micrografía SEM del carbón activo LK3-500.	295
Figura 8.8. Micrografía SEM del catalizador CC3-500-Pd.	295
Figura 8.9. Micrografía SEM del catalizador LK3-500-Pd.	296
Figura 8.10. Micrografía SEM del catalizador LK3-500-Pd.	296
Figura 8.11. Micrografía TEM del catalizador LK3-500-Pd.	297
Figura 8.12. Micrografía TEM del catalizador LK3-500-Pd.	297
Figura 8.13. Micrografía TEM del catalizador CC3-500-Pd.	297
Figura 8.14. Micrografía TEM del catalizador LK3-500-PdTT.	297
Figura 8.15. Curvas termogravimétricas no isotermas para los carbones activos y catalizadores obtenidos a partir de (a) lignina kraft (LK) y (b) cáscara de cítrico (CC).	299
Figura 8.16. Conversión de CO (alimentación 5000 ppm) frente a la temperatura de reacción para los carbones activos y catalizadores de las series LK y CC.	304
Figura 8.17. Conversión de CO (5000 ppm) en función del tiempo espacial y la temperatura para el catalizador CC3-500-PdTT.	307
Figura 8.18. Conversión de CO en función de la presión parcial de CO a la entrada a $W/F_{CO} = 0.577$ g-s/ μ mol para el catalizador CC3-500-PdTT.	307
Figura 8.19. Conversión de CO en función de la presión parcial de O ₂ a la entrada a $W/F_{CO} = 0.577$ g-s/ μ mol para el catalizador CC3-500-PdTT.	308
Figura 8.20. Conversión simulada frente a conversión experimental para la oxidación de CO sobre el catalizador CC3-500-PdTT.	311
Figura 8.21. Conversión de tolueno (1000 ppm) frente a la temperatura de reacción ($W/F_0 = 2.162$ g-s/ μ mol).	315
Figura 8.22. Conversión de benceno, tolueno y xileno con la temperatura para el catalizador LK3-500-PdTT.	317
Figura 8.23. Conversión de tolueno en función del TOS a 350 °C para el catalizador LK3-500-PdTT.	317
Figura 8.24. Evolución de la conversión con el tiempo espacial a diferentes temperaturas (250-400 °C) a presiones parciales de tolueno de (a) $2.5 \cdot 10^{-4}$, (b) $5.0 \cdot 10^{-4}$ y (c) $1.0 \cdot 10^{-3}$ atm, respectivamente.	319
Figura 8.25. Evolución de la conversión con la presión parcial de tolueno a diferentes temperaturas (250-400 °C) a tiempos espacial de (a) 1.081, (b) 2.162 y (c) 4.325 g-s/ μ mol, respectivamente.	320
Figura 8.26. Conversión simulada frente a conversión experimental para la oxidación de tolueno sobre el catalizador LK3-500-PdTT.	324

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1.1. Algunas reacciones catalizadas por carbón.	25
Tabla 1.2. Emisiones de CO por sector de actividad en España (2004).	49
Tabla 1.3. Emisiones de COVNM en España por sector de actividad (cifras en kt).	57
Tabla 2.1. Acrónimos de los diferentes precursores empleados.	92
Tabla 2.2. Ejemplos de notación de carbones.	93
Tabla 3.1. Características analíticas y estructurales del cáñamo.	107
Tabla 3.2. Rendimientos y análisis elemental de los monolitos de carbón y de los monolitos de carbón activo de cáñamo.	108
Tabla 3.3. Parámetros característicos de la estructura porosa de los monolitos de carbón y de los monolitos de carbón activo de cáñamo.	112
Tabla 3.4. Concentración másica superficial (%) determinada por análisis cuantitativo de XPS de muestras de cáñamo.	115
Tabla 3.5. Cantidades de CO y CO ₂ desorbidas durante la DTP para el monolito de carbón CN̄-450 y los monolitos de carbón activo de cáñamo.	121
Tabla 3.6. Valores de la energía de activación y factor preexponencial a diferentes valores de conversión para la gasificación con oxígeno de las muestras CN̄-450 y CN̄1-450.	137
Tabla 4.1. Parámetros característicos de la estructura porosa obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de N ₂ y de CO ₂	148
Tabla 4.2. CO y CO ₂ desorbidos durante las DTPs.	150
Tabla 4.3. Concentración másica superficial (%) obtenida por análisis cuantitativo de XPS.	152
Tabla 4.4. Estimación de la acidez total y la distribución de la fuerza de los sitios ácidos obtenida de la DTP de amoníaco.	155
Tabla 4.5. Parámetros cinéticos aparentes para la conversión de 2-propanol.	162
Tabla 5.1. Concentración másica superficial (%) determinada por análisis cuantitativo de XPS y cantidad total de NH ₃ desorbido en la DTP para los carbones CN̄1-450-TT700 y CN̄1-450-TT900.	176
Tabla 5.2. Parámetros cinéticos para los modelos E1 y E2.	191
Tabla 6.1. Resumen de las propiedades físico-químicas del catalizador HA1-500.	204
Tabla 6.2. Parámetros cinéticos obtenidos mediante optimización numérica para los dos modelos propuestos.	221

Tabla 7.1. Rendimientos y análisis elementales de los carbones obtenidos de hueso de aceituna.	237
Tabla 7.2. Parámetros característicos de la estructura porosa de los carbones activos obtenidos de hueso de aceituna.	240
Tabla 7.3. Concentración másica superficial (%) de algunos de los carbones obtenidos por activación química con H_3PO_4 de hueso de aceituna.	241
Tabla 7.4. Parámetros característicos de la estructura porosa de los carbones activos después de reaccionar en un flujo de He.	249
Tabla 7.5. Concentraciones másicas superficiales (%) de algunos de los carbones usados en la descomposición de etanol.	250
Tabla 7.6. Parámetros cinéticos y termodinámicos obtenidos mediante el ajuste del modelo propuesto para la descomposición de etanol.	263
Tabla 7.7. Parámetros característicos de la estructura porosa del carbón HA2-800 después de reaccionar en He y aire.	266
Tabla 7.8. Concentraciones másicas superficiales (%) del carbón HA2-800 usado en la descomposición de metanol en He o aire.	266
Tabla 7.9. Parámetros cinéticos y termodinámicos obtenidos mediante el ajuste del modelo propuesto para la deshidratación de metanol.	273
Tabla 8.1. Características analíticas de la cáscara de cítrico (CC) y la lignina kraft (LK) empleadas.	283
Tabla 8.2. Parámetros característicos de la estructura para carbones activos y catalizadores obtenidos a partir de LK y CC.	290
Tabla 8.3. Concentración másica superficial (%) obtenida por XPS de las muestras de las series LK y CC.	291
Tabla 8.4. Estados de oxidación del Pd obtenidos por deconvolución de los espectros elementales de XPS.	294
Tabla 8.5. Ecuaciones cinéticas de los distintos mecanismos estudiados para la oxidación catalítica de CO y las correspondientes etapas controlantes que se han asumido.	310
Tabla 8.6. Constantes cinéticas para la oxidación catalítica de CO.	312
Tabla 8.7. Ecuaciones cinéticas de los distintos mecanismos estudiados para la oxidación catalítica de tolueno y las correspondientes etapas controlantes que se han asumido.	322
Tabla 8.8. Constantes cinéticas para la oxidación de tolueno.	325

NOMENCLATURA

A_{BET} = área superficial aparente obtenida por el método BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
 A_{DR} = área aparente de microporos estrechos obtenida por el método DR ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
 A_t = área externa obtenida por el método t ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
BET = Brunauer, Emmett, and Teller
BTX = benceno, tolueno y xileno
 C_o = concentración inicial (ppm)
COV = compuesto orgánico volátil
 D_a = número de Damköhler
DMPy = 2,6-dimetilpiridina o 2,6-lutidina
DR = Dubinin-Radushkevich
DTP = desorción térmica programada
 E_{ai} = energía de activación de la formación del compuesto i ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 $E_{a''}$ = energía de activación aparente ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
ER = Eley-Rideal
 F_i = flujo molar del compuesto i ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$)
FID = detector de ionización de llama
FTIR = espectroscopia infrarroja
 ΔH_i = entalpía de adsorción del compuesto i ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 k = constante de velocidad de adsorción/desorción de vapor de agua (s^{-1})
 k'' = constante cinética aparente ($\mu\text{mol} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
 $K_{\text{AL}'}$ = constante de adsorción para metil etil cetona en sitio básico (atm^{-1})
 $K_{\text{D}} = 1/K_{\text{AL}'}$ = constante de desorción para metil etil cetona en sitio básico (atm)
 k_{io} = factor preexponencial de la reacción de formación del compuesto i ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,
 $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$)
 K_{io} = factor preexponencial de la constante de adsorción del compuesto i (atm^{-1})
 k_i = constante cinética de la reacción de formación del compuesto i ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,
 $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$)
 K_i = constante de adsorción del compuesto i (atm^{-1})
 K_{mek} = constante de equilibrio de la deshidrogenación de 2-butanol a metil etil cetona
(atm).

k_o = factor preexponencial de la reacción de oxidación del carbón (min^{-1})
 k''_o = factor preexponencial para cinética aparente ($\mu\text{mol}\cdot\text{atm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
 K_L = constante de adsorción sobre sitio activo ácido (atm^{-1})
 K_L' = constante de adsorción sitio activo básico (atm^{-1})
 L = sitio ácido
 L' = sitio básico
LH = Langmuir-Hinshelwood
 M_t = cantidad de vapor de agua adsorbida a un tiempo t (mol)
 M_e = cantidad de vapor de agua adsorbida en el equilibrio (mol)
NDIR = infrarrojos no dispersivos
 P/P_o = presión relativa
 P_i = presión parcial del compuesto i (atm)
 Py = piridina
 r' = reactividad (min^{-1})
 R = relación de impregnación (masa de H_3PO_4 /masa de precursor)
 R = constante universal de los gases ($8.31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
 r_i = velocidad de reacción/formación del compuesto i ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
SEM = microscopia electrónica de barrido
 ΔS^0_{ad} = entropía estándar de adsorción ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
 S^0_g = entropía estándar en fase gas ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
 Si = selectividad al compuesto i
STP = condiciones de presión t temperatura estándar
 t = tiempo (min)
 T = temperatura ($^{\circ}\text{C}$, K)
t2but = trans-2-buteno
TCD = detector de conductividad térmica
TEM = microscopia electrónica de transmisión
TOF = frecuencia de reacción ("*turn over frequency*") (s^{-1})
TOS = tiempo de reacción ("*time on stream*") (min, h)
TT = tratamiento térmico
u.a. = unidades arbitrarias
 V_{ads} = volumen adsorbido ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
 V_{DR} = volumen de microporo estrecho obtenido por el método DR ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
 V_{mes} = volumen de mesoporo ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
 V_t = volumen de microporo obtenido por el método t ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
 W = masa de catalizador (g)
 W/F_i = tiempo espacial del compuesto i ($\text{g}\cdot\text{s}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$)
 X = conversión
 X_i^{calc} = conversión de/al compuesto i calculada numéricamente

X_i^{exp} = conversión de/al compuesto i experimental

X_i = conversión de/al compuesto i

XPS = espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X

Compuestos de reacción i

1but = 1-buteno

2BuOH = 2-butanol

2but+ = carbocatión de 2-butanol

2prop+ = carbocatión de 2-propanol

acetal = acetaldehído

c2but = cis-2-buteno

dee = dietil éter

dipe = diisopropil éter

dme = dimetil éter

etanol = EtOH

mek = metil etil cetona

metanol = MeOH

PrOH = 2-propanol

propi =propileno

t2but = trans-2-buteno

Tol = tolueno

w = agua

Letras Griegas

$\alpha_i = P_i/P_{2\text{BuOH}}$ = conversión de 2-butanol a al compuesto i

η_{int} = factor de eficacia interna

η_{ext} = factor de eficacia externa

ϕ = módulo de Thiele

ϕ_e = diámetro externo (mm)

Φ = error cuadrático medio

θ_i = recubrimiento fraccional de los sitios activos por el compuesto i

θ_{i-L} = recubrimiento fraccional de los sitios activos ácidos por el compuesto i

$\theta_{i-L'}$ = recubrimiento fraccional de los sitios activos básico por el compuesto i

θ_L = fracción de sitios ácidos libres

Prefacio

El objetivo de la presente tesis es la preparación y caracterización de catalizadores carbonosos obtenidos mediante activación química de residuos lignocelulósicos. Se han activado diversos tipos de residuos biomásicos (ligninas, huesos de aceituna, trozos de cáñamo...) mediante impregnación con ácido fosfórico a diferentes relaciones de impregnación y temperaturas de activación. A pesar del proceso de lavado, una cantidad significativa de fósforo, permanece unida de forma estable a la superficie de los carbones obtenidos proporcionando una elevada concentración de grupos superficiales ácidos y una alta resistencia a la oxidación, lo que les confiere una particular química superficial. Este hecho, unido al notable desarrollo de la estructura porosa, con una contribución significativa de la microporosidad ancha y de la mesoporosidad, hace que estos carbones activos sean adecuados para ser empleados como catalizadores en ciertas aplicaciones. Así, en esta tesis se van a estudiar en dos tipos de reacciones en fase gas: (i) la descomposición de diferentes tipos de alcoholes sobre carbones activos ácidos y (ii) la oxidación catalítica sobre catalizadores de paladio soportados en los carbones activos obtenidos. Se

persigue, por tanto, la valorización de estos residuos biomásicos mediante su transformación en productos de alto valor añadido para su utilización en procesos de interés tecnológico.

La memoria de esta tesis se ha estructurado en nueve capítulos. En un primer capítulo de introducción se estudian aspectos generales sobre el carbón activo, centrándose fundamentalmente en tres aspectos: (i) el proceso de activación con ácido fosfórico, (ii) el papel que actualmente juega el carbón activo en los procesos de catálisis heterogénea y (iii) el problema de la baja resistencia a la oxidación de los carbones y sus posibles soluciones, como el dopado del carbón con compuestos de fósforo. En este capítulo se analizan, también, las reacciones catalíticas de descomposición de alcoholes y la oxidación catalítica de monóxido de carbono y compuestos orgánicos volátiles.

En el segundo capítulo, se desarrolla una metodología experimental general aplicable a toda la tesis. Este capítulo analiza los procesos de preparación de los carbones, su caracterización y la instalación empleada en los ensayos catalíticos.

Los subsiguientes capítulos exponen los resultados propiamente dichos. Estos capítulos están organizados de forma que comienzan con un resumen del estudio realizado y un apartado de antecedentes a modo de introducción. Posteriormente, se ha incluido un breve procedimiento experimental específico del correspondiente capítulo. A continuación, se exponen y discuten los resultados, finalizando con las conclusiones más relevantes en cada caso.

En el Capítulo 3 se analiza el proceso de activación química de un residuo lignocelulósico con ácido fosfórico, el tallo del cáñamo, para obtener carbones activos en forma de monolitos. Se estudia la influencia de la relación de impregnación y de la temperatura de activación sobre la estructura porosa y la química superficial de los carbones obtenidos. Se presta una especial atención al fósforo que queda sobre la superficie del carbón activo después del proceso de activación. Se estudia la influencia de este fósforo sobre la acidez superficial, la adsorción de vapor de agua y la resistencia a la oxidación de estos carbones. Los resultados de este capítulo se extrapolarán a la activación química de otros residuos lignocelulósicos a lo largo de esta memoria.

Los Capítulos 4 y 5 analizan la deshidratación de 2-propanol. En el cuarto se presta una especial atención a la acidez superficial de carbones obtenidos a partir de diferentes residuos biomásicos. La deshidratación de 2-propanol se estudia como técnica complementaria de caracterización. Posteriormente, en el Capítulo 5, se desarrolla un estudio cinético de la reacción de deshidratación del 2-propanol sobre un carbón activo obtenido a partir de residuos del cáñamo.

El Capítulo 6 se centra en la reacción de descomposición de 2-butanol sobre un carbón activo obtenido mediante activación química con ácido fosfórico de hueso de aceituna. La descomposición de este alcohol generó, además de los productos de deshidratación, una pequeña cantidad de producto de deshidrogenación. También, se ha realizado en este capítulo un estudio cinético de la descomposición catalítica de 2-butanol.

En el Capítulo 7 se estudia la descomposición catalítica de etanol y metanol. Se prepararon carbones activos variando las condiciones de activación para analizar su actividad en la descomposición de estos alcoholes. Se ha estudiado la influencia de la presencia de vapor de agua y de oxígeno sobre estas reacciones, prestando una especial atención a la desactivación del catalizador, principal problema de los sistemas catalíticos usados en este tipo de reacción.

En el Capítulo 8 se estudia la preparación de catalizadores de Pd soportados sobre carbones activos preparados mediante activación química de lignina y cáscara de cítrico con ácido fosfórico. Los catalizadores obtenidos se caracterizaron mediante diversas técnicas experimentales y se usaron para la reacción de oxidación catalítica de monóxido de carbono y compuestos orgánicos volátiles (benceno, tolueno y xileno). Se llevaron a cabo estudios cinéticos para conocer el mecanismo de reacción y obtener los parámetros cinéticos necesarios para el cálculo y dimensionamiento de futuros reactores catalíticos.

Por último, la memoria finaliza con las conclusiones generales del trabajo realizado.

1 Introducción

Este capítulo incluye un breve estudio sobre el carbón activo, su preparación a partir de residuos biomásicos mediante diversos métodos haciendo hincapié en el procedimiento de activación química con ácido fosfórico. Además, se describe la utilización del carbón activo como catalizador y como soporte de catalizadores, analizándose el problema de la baja resistencia a la oxidación de los carbones activos y sus posibles soluciones.

Posteriormente, se estudian las diferentes reacciones catalíticas que se han analizado en la presente tesis descomposición (fundamentalmente deshidratación) de diferentes alcoholes y oxidación catalítica de CO y de compuestos orgánicos volátiles.

1.1 El carbón activo

Se denomina carbón activo a un material carbonoso, microcristalino y no grafitico que, como consecuencia del proceso de carbonización y posterior activación al que ha sido sometido, presenta una elevada porosidad y un gran desarrollo de

superficie interna, lo que le confiere una alta capacidad adsorbente, característica principal de cara a sus aplicaciones.

Prácticamente, cualquier material orgánico con proporciones relativamente altas de carbono es susceptible de ser transformado en carbón activado. Los carbones activos obtenidos industrialmente pueden provenir de madera y residuos forestales u otros tipos de biomasa, turba, lignito y otros carbones minerales, así como de diferentes polímeros y fibras naturales o sintéticas. Los factores que hay que tener en cuenta para elegir un precursor adecuado son: buena disponibilidad y bajo coste, bajo contenido en materia mineral y que el carbón resultante posea buenas propiedades mecánicas y capacidad de adsorción. Los residuos de madera, las cáscaras de coco y frutos secos, así como las semillas de algunas frutas junto con los carbones minerales y el coque de petróleo, se encuentran entre los precursores más utilizados.

1.1.1 Carbón activo a partir de residuos biomásicos

La importancia de la obtención de carbones activos a partir de residuos biomásicos o lignocelulósicos se pone de manifiesto al comprobar la gran cantidad de publicaciones que sobre este tema se encuentran en la bibliografía especializada¹⁻¹⁶. Al preparar carbones activos a partir de residuos biomásicos se consigue un doble beneficio, por un lado un beneficio económico y, por otro, medioambiental, ya que se realiza una gestión eficaz de un residuo incrementando su valor añadido. Además, el carbón activo producido no contribuye al aumento de las emisiones de CO₂ al provenir de materias primas lignocelulósicas. En este trabajo se han preparado carbones activos a partir de diferentes residuos lignocelulósicos como lignina, cáñamo, hueso de aceituna, aglomerado de madera y cáscara de cítrico.

1.1.1.1 La lignina

La lignina es uno de los constituyentes básicos de la madera y otras materias vegetales. El contenido en lignina de las plantas es variable según la especie; y dentro de una misma especie varia según la porción de árbol que se tome, no obstante se puede considerar que, aproximadamente, el 25 % de los materiales lignocelulósicos es lignina. Su misión fundamental es cementar las fibras de celulosa de la madera y proporcionar rigidez a las mismas. No se conoce un método de separar cuantitativamente la lignina de la madera sin alterar su estructura. De ahí que en función del método empleado se obtengan ligninas con diferentes denominaciones (lignina kraft, Alcell, Klason, Björkman etc.). La lignina puede considerarse una red polimérica tridimensional al azar formada por unidades de fenilpropano unidas entre sí en diferentes posiciones (Figura 1.1). En cuanto al grado de polimerización, resulta difícil de establecer correctamente, dada la ruptura hidrolítica que inevitablemente acompaña a la extracción. Lo que sí parece evidente, de todas las estructuras propuestas para las ligninas, es el gran contenido de núcleos aromáticos, lo cual, en principio, favorecería un mejor ordenamiento tras un eventual tratamiento térmico, que en el caso de otros polímeros naturales como la celulosa.

La fabricación de pastas químicas de celulosa constituye la fuente más importante de lignina. Los dos procedimientos químicos más utilizados por la industria papelera son el proceso al bisulfito y el proceso al sulfato. En este último proceso se genera la llamada pasta kraft, que es la de mayor importancia comercial dentro del sector y de la que se obtiene la denominada lignina kraft. En ambos procesos, como consecuencia de la digestión de la madera se obtiene la pasta de

celulosa y una lejía negra. La lignina disuelta en la lejía negra, usualmente se quema, previa evaporación, dentro del ciclo de recuperación de reactivos, aprovechándose su poder calorífico. La posibilidad de procesar parte de estas lejías negras por métodos alternativos resulta muy interesante para estas industrias, ya que permite elevar la capacidad de producción de pasta sin necesidad de readaptar la línea de evaporación, lo que requeriría fuertes inversiones.

De acuerdo con el “*International Lignin Institute*”, actualmente, en el mundo, se generan entre 40 y 50 millones de toneladas de lignina por año, tratándose la mayoría como un residuo no comercializableⁱ. Una posible vía de aprovechamiento es su uso como materia prima, el interés tecnológico de la lignina como materia prima radica en su abundancia natural y gran producción y en que tiene un elevado contenido en carbono (básicamente como grupos aromáticos)^{17,18}.

En nuestro grupo de investigación se ha estudiado el posible aprovechamiento tecnológico de las ligninas vía tratamientos termoquímicos. Así, por carbonización se han obtenido unos materiales que tratados a altas temperaturas producen materiales carbonosos altamente ordenados¹⁹. Por gasificación parcial de los carbonizados se pueden obtener carbones activos^{10,20}, al igual que por pirólisis catalizada de la lignina con catalizadores tipo Friedel-Crafts como ZnCl_2 y H_3PO_4 ^{8,21,22}. La lignina también se ha empleado como precursor para la obtención de tamices moleculares de carbón por tratamiento a altas temperaturas o por deposición controlada de carbono pirolítico^{23,24} y de nanofibras de carbono por la técnica de electrohilado²⁵.

ⁱ Página web, <http://www.ili-lignin.com/>

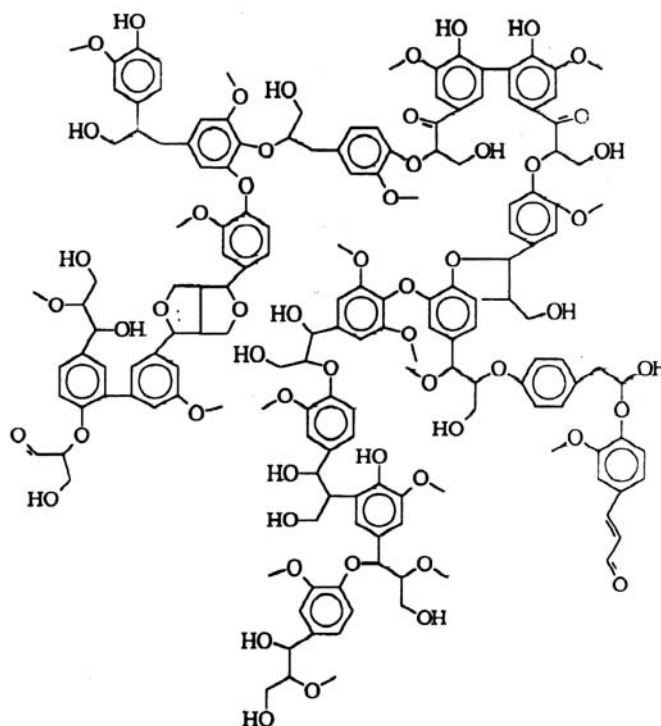


Figura 1.1. Estructura de la lignina de coníferas propuesta por Adler²⁶.

1.1.1.2 Los huesos de aceituna

La extracción de aceite de oliva y las aceitunas de mesa constituyen dos actividades industriales de gran importancia en los países Mediterráneos. El proceso de extracción produce impacto medioambiental como consecuencia de la generación de aguas contaminadas y/o un residuo sólido dependiendo del método de extracción del aceite de oliva o del proceso de preparación de las aceitunas de mesa. En la industria de extracción del aceite de oliva el hueso triturado se puede recuperar mediante filtración del residuo sólido resultante, alpeorujo en el caso del

procedimiento de extracción en dos fases y orujo para el de tres fases. En el caso de la industria de la aceituna de mesa, se obtiene el hueso entero por separación de la pulpa (obviamente, solo en el caso de aceitunas deshuesadas). En la temporada 2005/2006 se estimó la producción de aceite de oliva y aceituna de mesa en 2.58 y 1.73 millones de ton/año, respectivamenteⁱ. España es el principal productor mundial, con una producción aproximada de 400000 y 30000 ton/año de aceite de oliva y aceituna de mesa, respectivamente. Estas cantidades dan una idea de la importancia que tiene el aprovechamiento de los residuos generados y en concreto del hueso de aceituna.

Existen numerosas publicaciones en la bibliografía especializada analizando diferentes vías de revalorización de los residuos de hueso de aceituna, muchas de las cuales se han centrado en la obtención de carbón activo a partir de este residuo^{3,5,27,28}.

1.1.1.3 El cáñamo

Cáñamo o cáñamo industrial es el nombre que reciben las variedades de la planta "*Cannabis Sativa*" y el nombre de la fibra que se obtiene de ellas, que tiene, entre otros, usos textiles. Por sus virtudes esta planta acompañó al ser humano a lo largo de prácticamente toda su historia. La variopinta utilidad del cáñamo y su calidad le valió en algunas épocas la consideración de planta sagrada que potencia la evolución del ser humano. Desde el siglo V a. C. hasta finales del siglo XIX el 90% de las cuerdas y velas para navegación y muchas redes de pesca se hacían con cáñamo. Hoy sigue siendo muy utilizado en muchas embarcaciones por su gran resistencia a la humedad y a las variaciones climáticas. La disminución de su cultivo en los países industrializados comenzó a raíz de una confusa política de prohibición de la

ⁱ International Olive Oil Council, 2007

marihuana, que afectó también al cáñamo, en los años 30 del siglo XX. Es importante diferenciar entre el cáñamo industrial y el cáñamo marihuana que es una variedad de cáñamo en la que se ha potenciado la concentración de TetraHidroCannabinol (THC), el principio activo principal de la marihuana.

Actualmente, el cáñamo se utiliza en la industria textil, de producción de papel y de plástico, siendo la producción mundial de, aproximadamente, 84000 ton en el año 2004. Sin embargo, el procesamiento industrial de este cáñamo genera un gran cantidad de residuos, aproximadamente 50-55% del material tratado^{29,30}. Así pues, el desarrollo de técnicas de revalorización y/o reciclado de estos residuos esta generando un gran interés.

1.1.1.4 La cáscara de cítricos

Los cítricos son uno de los productos agrícolas más importantes en muchas partes del mundo, incluso en países desarrollados. España es el principal exportador y uno de los principales países en el procesado de cítricos, con más de 6 millones de toneladas de cítricos recolectadas anualmente. Una proporción significativa de esta producción se destina a actividades de transformación, como la fabricación de zumos o mermeladas. Durante las operaciones de procesado de los cítricos se generan una cantidad muy importantes de residuos en forma de cáscaras y semillas. Actualmente la mayoría de estas cáscaras se secan y venden en forma de briquetas o pelets de bajo valor añadido³¹. El coste de secar y peletizar estas cáscaras frecuentemente no cubre los costes de operación. Por lo que la búsqueda de posibles alternativas, como la preparación de carbones activos³², para revalorizar estos abundantes residuos presenta un gran interés.

1.1.2 Métodos de preparación de carbón activo

Actualmente se utilizan dos métodos para la preparación de carbones activos: la activación física y la activación química. La Figura 1.2 presenta un esquema simplificado de estas dos vías de producción de carbón activo.

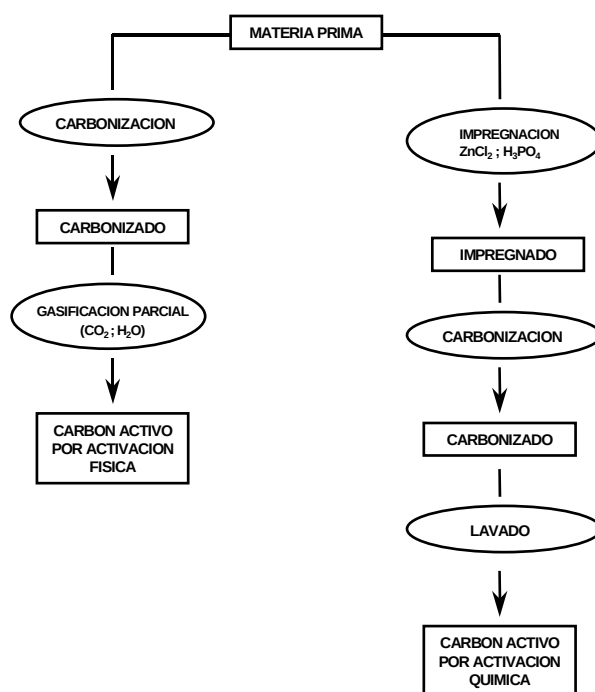


Figura 1.2 Etapas en la activación física y química para la producción de carbón activo.

La activación física consta de dos etapas: carbonización y activación propiamente dicha. La carbonización se realiza en una atmósfera inerte y con ella se eliminan los heteroátomos unidos al carbono, tales como hidrógeno, oxígeno y trazas de azufre y nitrógeno, en forma gaseosa por descomposición pirolítica. Con la

carbonización se produce un reordenamiento de los átomos de carbono, pero no se produce un desarrollo muy significativo de la estructura porosa, para lo cual es necesaria una segunda etapa de gasificación parcial o activación.

La gasificación es una reacción heterogénea de tipo gas-sólido donde están presentes como agentes gasificantes, oxígeno, CO_2 , vapor de agua o una mezcla de ellos en función de la finalidad del proceso. La gasificación parcial es un caso particular de gasificación en el que la conversión del carbón no es total y resulta un sólido poroso (carbón activo) como consecuencia de una gasificación controlada; esto es lo que se conoce como activación física del carbón.

La segunda vía comercial para producir carbón activo es la activación química, en ella se produce la desvolatilización del precursor carbonoso con el concurso de algún agente activante que orienta la descomposición térmica. La activación química se realiza en una sola etapa, desarrollándose la porosidad durante el tratamiento térmico a temperaturas comprendidas, en general, entre 400 y 700 °C. El material de partida se impregna con una solución concentrada del agente activante (deshidratante), formando una pasta que luego se seca y carboniza/activa en un horno, produciendo una fuerte deshidratación que provoca el desarrollo de la estructura porosa. El producto se lava para eliminar el agente activante, que se recupera. La viabilidad de los procesos de activación química depende, en gran medida, de la eficacia en la recuperación del agente químico.

Los parámetros fundamentales que controlan el proceso de activación química son la relación de impregnación, la temperatura de activación y el tiempo de

residencia. Los valores que tomen estos parámetros van a tener una influencia notable en la estructura final del carbón.

Los agentes activantes más usados industrialmente son el ZnCl_2 y el H_3PO_4 . También se han usado otros ácidos de Lewis, como por ejemplo AlCl_3 o FeCl_3 . Para los procesos que utilizan ZnCl_2 como agente activante, la temperatura óptima está en torno a 450-550 °C, sensiblemente menor que la utilizada en los procesos de activación física. En el caso del H_3PO_4 , la temperatura de operación se sitúa en valores comprendidos entre 350 y 500 °C, obteniéndose productos de características similares a los activados con ZnCl_2 . El empleo de KOH supone temperaturas de activación superiores, de hasta los 900 °C. Aunque el mecanismo de activación difiere para cada agente activante, la característica común de estas sustancias es su acción deshidratante que orienta la descomposición pirolítica hacia una menor formación de alquitranes³³ y aumenta el rendimiento en sólido^{34,35}. En general, la acción de estos reactivos promueve el entrecruzamiento, lo que favorece la formación de una estructura tridimensional rígida. Al ser menor la producción de volátiles y, particularmente, de compuestos de carbono, el rendimiento en sólido es mayor y la contracción de la matriz sólida resultante, menos significativa.

1.1.3 Activación química con H_3PO_4

El proceso de activación de materiales de origen biomásico, con ácido fosfórico, ha sido estudiado en detalle por Jagtoyen y Derbyshire³⁶, los cuales analizaron la evolución de la reacción con la temperatura.

Los compuestos biomásicos están formados por tres componentes mayoritarios, celulosa, hemicelulosa y lignina. Las proporciones típicas de estos tres biopolímeros en la biomasa son: 40-60% de celulosa, 20-40% de hemicelulosa y 10-25% de lignina. Las estructuras moleculares de celulosa y hemicelulosa se muestran en la Figura 1.3. Las microfibras en las paredes celulares están formadas por cadenas de celulosa que se alinean y unen juntas por puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de las unidades de glucosa. Los grupos de microfibras se conectan mediante celulosa amorfa (alrededor de un 10-20% del total de celulosa) y hemicelulosa, rodeadas por lignina y algo de hemicelulosa. Los espacios entre las microfibras son del orden de unos pocos nm, y tiene las mismas dimensiones que los microporos más grandes y los mesoporos.

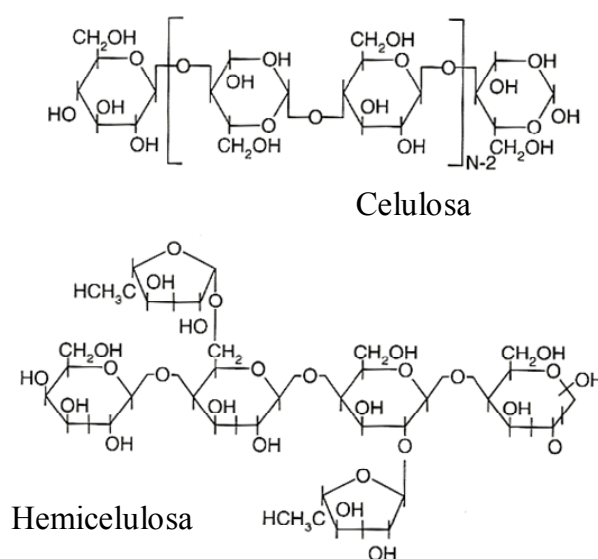


Figura 1.3. Estructuras moleculares de la celulosa, hemicelulosa y lignina³⁶.

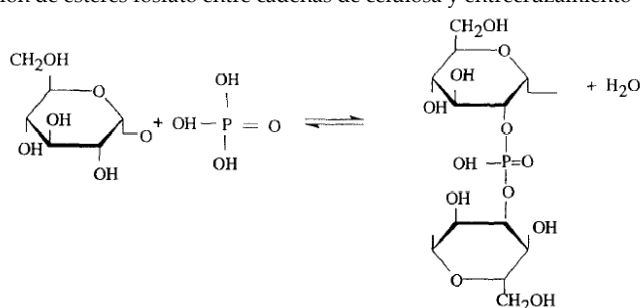
La reacción de la biomasa con el ácido fosfórico comienza en el proceso de impregnación, cuando se mezclan los componentes. Ya cuando se calienta la mezcla hasta 50 °C existen evidencias de cambios físicos y químicos en la biomasa. Se cree que el ácido ataca, inicialmente, a la hemicelulosa y a la lignina, posiblemente, debido a que el acceso a estos polímeros amorfos es más sencillo que a la estructura cristalina de la celulosa. La celulosa parece ser más resistente a la hidrólisis ácida que otros polisacáridos, como demuestra el hecho de que la estructura celular permanece prácticamente inalterada después de la reacción con H_3PO_4 , incluso a elevadas temperaturas. Uno de los efectos iniciales del ataque ácido es la hidrólisis de los enlaces glucosídicos de la celulosa y la hemicelulosa y la ruptura de los enlaces ariloéter de la lignina. Estas reacciones se acompañan, además, de deshidratación, degradación y condensación. Las reacciones primarias conllevan una reducción del peso molecular, principalmente de la hemicelulosa y la lignina.

Al aumentar la temperatura ($150 < T < 450$ °C) predominan las reacciones de entrecruzamiento sobre las reacciones de despolimerización y de ruptura de enlaces. El elevado rendimiento en carbono obtenido por el tratamiento ácido a temperaturas superiores a 300 °C se debe, precisamente, a este entrecruzamiento que retiene las especies de peso molecular relativamente bajo en el seno de la fase sólida. Evidentemente, existe una relación directa entre el desarrollo de porosidad y el proceso de dilatación de la estructura.

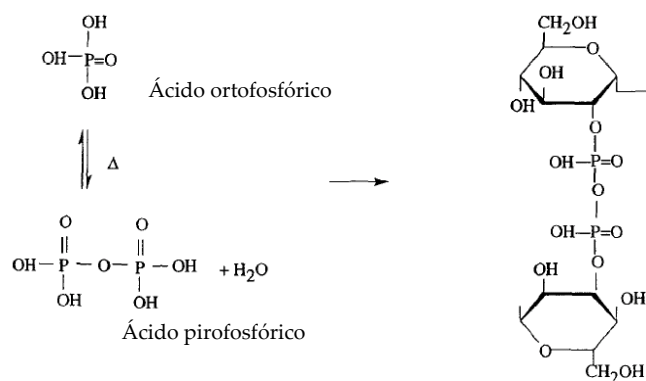
La formación de ésteres fosfato por reacción de la celulosa con el ácido fosfórico se muestra en la Figura 1.4, que ilustra como el ácido fosfórico se puede insertar entre las cadenas de celulosa, sustituyendo los puentes de hidrógeno y, al

mismo tiempo, separando las cadenas y produciendo la dilatación de la estructura por la adición o inserción de grupos fosfato.

T < 450 °C: Formación de ésteres fosfato entre cadenas de celulosa y entrecruzamiento



Los ésteres pueden provenir de ácido orto-, piro, y metafosfórico



T > 450 °C: Eliminación del H₃PO₄

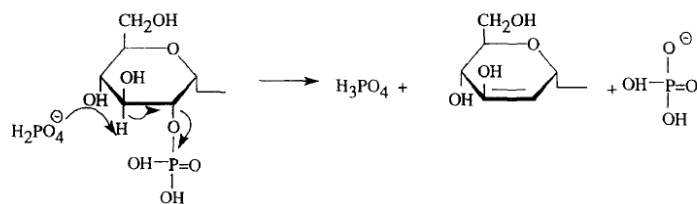


Figura 1.4. Mecanismo de formación de ésteres fosfato entre las cadenas de celulosa³⁶.

A 280 °C, las estructuras son pequeñas unidades poliaromáticas conectadas entre si por enlaces de tipo fosfato o polifosfato, incluidas conexiones del tipo polimetileno $[(CH_2)_n]$. Al aumentar la temperatura se producen reacciones de ciclación y condensación, que aumentan la aromaticidad y el tamaño de las unidades poliaromáticas, como consecuencia de la escisión de los enlaces del tipo C-O-P. Entre 350 y 500 °C, el carbonizado es estable, pero a partir de 430 °C, la ruptura continua de entrecruzamientos produce un crecimiento del tamaño de las unidades aromáticas.

Así, el ácido fosfórico parece actuar de dos formas, (i) como catalizador ácido promoviendo las reacciones de ruptura de enlaces y la formación de entrecruzamientos vía procesos de ciclación y condensación y (ii) combinándose con las especies orgánicas para formar enlaces de tipo fosfato, ésteres polifosfatos, que sirven para conectar y entrecruzar los fragmentos de biopolímeros.

A temperaturas superiores a 450 °C, la estructura comienza a contraerse. El volumen de microporo decrece de forma progresiva a partir de temperaturas intermedias (aproximadamente 350 °C), no observándose variación en el volumen de mesoporo hasta unos 550 °C, temperatura a partir de la cual comienza a disminuir rápidamente. Entre 450 y 550 °C, la contracción estructural es absorbida por el estrechamiento del diámetro de poro sin causar un cambio significativo del tamaño de poro. Esta contracción se asocia a la ruptura de los enlaces de tipo fosfato, térmicamente inestables a temperaturas superiores a unos 450 °C. La reducción en la cantidad de los entrecruzamientos resulta en una estructura más densamente empaquetada con la consecuente reducción en el desarrollo de la porosidad.

1.1.4 Carbón activo en la catálisis heterogénea

El carbón activo se emplea en la catálisis heterogénea, fundamentalmente, como soporte de fases activas para múltiples reacciones. En la industria, el carbón activo se utiliza como catalizador en la síntesis de acetato de vinilo y cloruro de vinilo, además, también se emplea como soporte de metales nobles para reacciones de hidrogenación y en pilas de combustibles.

Los carbones activos presentan una serie de ventajas para ser empleados en catálisis heterogénea, como inercia y estabilidad química, resistencia mecánica, elevada porosidad y superficie^{37,38}. Hoy en día, el carbón activo es un soporte de catalizadores plenamente consolidado en el mercado mundial. Así, por ejemplo, la Guía de las Reacciones Catalíticas publicada por Jonson Matthey, uno de los principales suministradores de catalizadores a nivel mundial, recoge 9 reacciones catalizadas por metales nobles soportados sobre carbón activo³⁹. Estas reacciones incluyen la hidrogenación de benceno y de compuestos nitrados tanto alifáticos como aromáticos. Sin embargo, a pesar de que existe un creciente interés, sigue siendo bajo el número de procesos catalíticos que utilizan el carbón activo como catalizador a nivel industrial. De hecho, se estima que las aplicaciones catalíticas que emplean carbón activo representan menos del 5% del volumen total. Por tanto, un mayor conocimiento de la química superficial de los carbones activos parece crucial para el desarrollo de nuevos procesos industriales que utilicen el carbón activo como catalizador.

La presencia de grupos superficiales de oxígeno e hidrógeno tiene una gran influencia en las propiedades adsorbentes y, por ende, en las propiedades catalíticas

del carbón activo. El origen de estos grupos superficiales depende del precursor y del proceso de activación empleado. Aunque, también se pueden introducir grupos oxigenados superficiales específicos después de haber obtenido el carbón activo. Así, incluso los carbones activos obtenidos a partir de PVDC, resina de formaldehído u otros polímeros, que en principio deberían estar libres de oxígeno y contener, únicamente, trazas de hidrógeno, desarrollan una cantidad significativa de grupos superficiales oxigenados debido a la quimisorción de oxígeno en cuanto son expuestos a la atmósfera. Los grupos oxigenados superficiales son, generalmente, los que determinan las características superficiales y las propiedades adsorbentes de los carbones activos, por lo que su estudio ha atraído mucha atención en los últimos años.

Existe una gran variedad de materiales carbonosos que pueden ser utilizados como soporte de catalizadores. En un extremo se sitúa el grafito, que es un material muy puro, cristalino, inerte, no poroso y con superficie específica baja. En el extremo opuesto se encuentran los carbones activos, que son esencialmente amorfos, contienen impurezas y grupos funcionales, alta superficie y una porosidad muy heterogénea. Entre ambos extremos existe una amplia variedad de productos manufacturados a partir de distintos precursores con diferentes propiedades finales. Los productos resultantes cubren, por tanto, un amplio abanico de propiedades físicas y químicas.

Las principales ventajas de la utilización del carbón activo en reacciones de catálisis heterogénea son:

- La estructura del carbón es resistente a medios tanto ácidos como básicos.
- La estructura es estable a elevadas temperaturas (incluso por encima de 700 °C), en ausencia de aire.

- La estructura porosa se puede controlar en el proceso de obtención, produciendo catalizadores con una distribución de tamaño de poro adecuada para una determinada reacción.
- Los carbones activos se pueden preparar con muy diferentes formas y tamaños (granular, polvo, pellets, fibras, telas, aereogeles...)
- Aunque la superficie de los carbones es esencialmente hidrofóbica, la química de la superficie se puede modificar para aumentar su carácter hidrofílico e, incluso, se pueden obtener carbones con propiedades de intercambio iónico.
- En los catalizadores soportados sobre carbón, la fase activa se puede recuperar fácilmente de los catalizadores agotados mediante combustión del soporte carbonoso, lo cual es una gran ventaja cuando la fase activa es un metal precioso.
- El coste de los carbones activos es generalmente menor que el de otros soportes tradicionales como la alúmina o la sílice.

Una desventaja tradicional de los carbones activos, ha sido la presencia de materia inorgánica procedente, bien del precursor o bien introducida durante el proceso de preparación. Aunque, es cierto que muchos carbones activos tienen contenidos altos en cenizas (de hasta 10-15%), especialmente, si se han obtenido a partir de carbones minerales, actualmente es posible preparar carbones porosos con contenidos muy bajos en materia mineral, mediante la elección de un precursor adecuado, como los precursores de origen biomásico. El principal problema para la utilización del carbón activo en algunas reacciones catalíticas es su baja resistencia a la oxidación.

La preparación de catalizadores soportados sobre carbón se realiza principalmente por contacto entre el soporte y una solución que contiene el precursor de la fase activa, por impregnación o humedad incipiente. En este proceso, se producen diferentes tipos de interacciones entre la superficie del carbón y el precursor de la fase activa, desde débiles fuerzas dispersivas hasta interacciones electrostáticas, intercambio iónico o reacciones químicas. De esta forma, la capacidad de adsorción viene determinada tanto por la estructura porosa como por la naturaleza química de la superficie del carbón.

1.1.4.1 El Carbón como soporte de catalizadores.

Los principales aspectos que gobiernan el comportamiento del carbón como soporte de catalizadores son la superficie específica, la porosidad y la química superficial.

1.1.4.1.1 Influencia del área aparente y porosidad

Para conseguir una dispersión elevada del metal, generalmente imprescindible para obtener elevadas actividades catalíticas, es necesaria una estructura porosa bien desarrollada con una elevada área superficial. Los carbones activos presentan, generalmente mayores área superficial y la porosidad que las que tienen otros soportes como la alúmina y la sílice, estando una parte importante de esta porosidad en forma de microporos.

En la hidrodesulfuración del tiofeno^{40,41}, las propiedades del catalizador son función del área superficial y de la porosidad. Además, la microporosidad de los

carbones activos puede actuar como barrera física a las partículas de metal depositado, facilitando la dispersión y evitando la sinterización. Sin embargo, también existen ejemplos de estudios, en los que, ni la dispersión del metal, ni la actividad catalítica son función de la porosidad del soporte carbonoso^{38,42}. Así, Rodríguez-Reinoso et al⁴² no apreciaron ninguna relación entre el área superficial y la dispersión del metal (Fe) con la actividad catalítica para la hidrogenación de CO en carbones con diferentes áreas superficiales.

Por tanto, parece que la estructura porosa no es la única característica del carbón activo que controla las propiedades del catalizador. En los últimos años, se está dando a conocer la enorme importancia que presenta la química superficial de los carbones activos en el proceso de preparación del catalizador, así como en las propiedades catalíticas del mismo³⁸.

1.1.4.1.2 Influencia de la química superficial

Aunque la superficie de los carbones activos se puede considerar como inerte, en comparación con otros soportes catalíticos como la alúmina y la sílice, ésta posee una proporción significativa de sitios activos, constituidos por insaturaciones en los defectos y en los bordes de las capas de grafenos. La cantidad de estos sitios activos aumenta con la porosidad y el área superficial. La presencia de heteroátomos (principalmente, oxígeno, hidrógeno y nitrógeno) también introduce sitios activos en la superficie del carbón.

La distribución del metal sobre la superficie del carbón depende en gran medida del disolvente utilizado en el proceso de impregnación. Como la superficie del

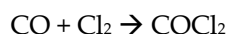
carbón es esencialmente hidrofóbica, tiene poca afinidad por los disolventes de carácter polar como el agua y elevada afinidad por disolventes no polares como la acetona. En el caso concreto del Pt, Macheck et al⁴³, afirmaron que cuando el precursor metálico, ácido cloroplatínico, se disuelve en agua, el metal se localiza fundamentalmente sobre la superficie externa de las partículas de carbón, mientras que si se usa acetona como disolvente, esta penetra más fácilmente hasta el interior de los microporos, obteniéndose una distribución del metal más uniforme sobre la superficie interna de la partícula.

El efecto de los grupos oxigenados superficiales sobre la dispersión del Pt sobre carbón fue examinado por Derbyshire et al⁴⁴ y Prado-Burguete et al^{45,46}. Los últimos emplearon un negro de carbón de elevada área superficial, al que trataron a alta temperatura en hidrógeno, para eliminar la mayor parte de grupos oxigenados superficiales. Posteriormente, se oxidó con H₂O₂ en distintas condiciones con el objetivo de obtener diferentes soportes con la misma porosidad pero diferente cantidad de grupos oxigenados superficiales. Los autores concluyeron que los grupos ácidos introducidos con el tratamiento con H₂O₂ disminuyen la hidrofobicidad del carbón favoreciendo la dispersión del metal durante la impregnación con disolución acuosa y que la presencia de los grupos oxigenados no solo favorece la dispersión del Pt, sino que además aumenta las interacciones entre el precursor metálico y el soporte, minimizando la tendencia a la sinterización del Pt.

1.1.4.2 El carbón como catalizador

El carbón es más frecuentemente empleado en catálisis como soporte de una fase activa, aunque, para determinadas reacciones se utiliza el carbón activo

directamente como catalizador. Entre estas reacciones, la más importante es la producción de fosgeno o cloruro de carbonilo, COCl_2 , (producción aproximada 2 millones de toneladas anuales en 1999) que se usa en la síntesis de diferentes productos químicos y polímeros. A nivel industrial, el fosgeno se produce pasando monóxido de carbono purificado junto con cloro en fase gas a través de un lecho de carbón con un elevado desarrollo de porosidad. De esta forma el carbón actúa como catalizador y el fosgeno se produce de acuerdo con la reacción química:



Trim⁴⁷ presenta una lista de reacciones catalizadas por materiales carbonosos que incluyen deshidrogenación, oxidación, reducción, polimerización y cloración. En la Tabla 1.1 se recoge un resumen de algunas reacciones catalizadas por carbones.

Tabla 1.1. Algunas reacciones catalizadas por carbón.

Tipo de Reacción	Ejemplo
Reacciones con hidrógeno	$\text{RX} + \text{H}_2 \rightarrow \text{RH} + \text{XH}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)
	$\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2$
Reacciones con oxígeno	$\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$
	$\text{NO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$
	$2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{S}_2 + \text{H}_2\text{O}$
	Oxidación catalítica de aniones inorgánicos
	$\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$
Reacciones con halógenos	$\text{C}_2\text{H}_4 + 5\text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_6 + 4\text{HCl}$
	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2\text{Cl}_2$
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$

En algunos casos se ha encontrado una buena correlación entre la actividad de los carbones activos y el área superficial aparente de los mismos. Sin embargo, en la

mayoría, esta relación no se produce debido a la gran influencia que presenta la química superficial del carbón sobre las diferentes reacciones catalíticas. Así, por ejemplo, Szymanski y Rychlicki⁴⁸, observaron que un carbón activo, con una elevada área aparente y tratado en hidrógeno a 950 °C mostraba una baja actividad para la deshidratación y descomposición de alcoholes. Sin embargo, ese mismo carbón oxidado con ácido nítrico incrementaba de forma considerable su actividad, debido a que el tratamiento con ácido nítrico produce grupos del tipo carboxilo sobre la superficie del carbón. Mientras que el tratamiento en hidrógeno produce un carbón de carácter básico.

1.1.5 Resistencia a la oxidación

Como ya ha sido mencionado, el principal obstáculo para ampliar las aplicaciones catalíticas del carbón activo, sin tener en cuenta consideraciones económicas, es su baja resistencia a la oxidación⁴⁹. Son múltiples los factores que influyen en la velocidad de gasificación del carbón, como la temperatura de la muestra, el oxidante, el flujo de oxidante, el tipo de carbón, la distribución y el volumen de poro, el área activa y la presencia de materia mineral o impurezas, que pueden tener efecto catalítico o inhibidos de la oxidación^{50,51}. Para mejorar la resistencia a la oxidación de materiales carbonosos se pueden llevar a cabo los siguiente métodos:

1. Eliminación de posibles catalizadores de la reacción de gasificación mediante extracción/eliminación de materia inorgánica^{52,53}.
2. Retardo del acceso del gas oxidante, generalmente, empleando recubrimientos cerámicos⁵⁴.

3. Inhibición de la reacción de oxidación, mediante la formación de complejos químicos estables en los centros activos^{55,56}.
4. Disminución del número de centros activos de oxidación aumentando el grado de grafitización del carbón o el tamaño de los cristales del carbón⁵⁷.

La eliminación de la materia mineral o impurezas que actúan como catalizadores de la reacción de oxidación suele ser insuficiente, por lo que se requiere la aplicación de otras soluciones, que reduzcan la cantidad de centros activos para la reacción de oxidación, bien por eliminación de estos centros o introduciendo complejos térmicamente más estables que inhiban la oxidación del carbón⁵⁶.

Los esfuerzos orientados a disminuir las imperfecciones del carbón y a aumentar el tamaño de sus cristales mediante tratamiento térmico consiguen mejorar la resistencia a la oxidación del carbón. Sin embargo, no es posible eliminar totalmente los centros activos por lo que únicamente se consigue un retraso en el proceso de oxidación. Además, este proceso reduce, sensiblemente, la superficie específica de los carbones activos.

La inhibición de la oxidación por formación de complejos químicos estables en los sitios activos, parece ser la alternativa más prometedora. En la bibliografía se recogen un número limitado de compuestos inhibidores de la oxidación, entre ellos órgano-halogenados, fosfatos, boro, óxido de boro, compuestos órgano-boro, algunos metales de transición y compuestos órgano-fosforado. En la actualidad, la mayoría de las investigaciones en este tema se centran en el dopado con compuestos de fósforo o boro⁵⁸.

1.1.5.1 Inhibición de la oxidación mediante dopado con boro

El papel del boro en la inhibición de la oxidación de materiales carbonoso no está totalmente claro, a pesar de la gran cantidad de investigaciones realizadas^{59,60}. Se cree que el boro es capaz de bloquear los centros activos en los bordes de las capas de grafenos, formando una barrera para la difusión del oxígeno⁵⁶. Además, el boro puede sustituirse en el interior de la capa de grafeno alterando la estructura electrónica y proporcionando una resistencia intrínseca a la oxidación. Jones y Thrower⁵⁹ han discutido tres posibles mecanismos de inhibición: (i) un incremento de la grafitización, (ii) la formación de una capa de óxido de boro que bloquee los sitios y actúe como barrera para la difusión del oxígeno y (iii) una redistribución de los electrones π en las capas de grafenos que produce una disminución del nivel de Fermi del material y una inhibición de la desorción de CO y CO₂.

Los dos primeros mecanismos están ampliamente aceptados. Sin embargo, el último ha sido motivo de discusión, puesto que no es compatible con algunos resultados experimentales⁶⁰. Además, no está claro como la disminución del nivel de Fermi conduce a una inhibición en la desorción del CO.

1.1.5.2 Inhibición de la oxidación mediante dopado con fósforo

Se cree que el fósforo inhibe la oxidación del carbón bloqueando los sitios activos por formación de compuestos de fósforo en los bordes de los grafenos. McKee et al^{61,62} confirmaron el efecto inhibitorio de diferentes compuestos de fósforo, aunque este efecto disminuye al aumentar la temperatura, lo que sugiere que los grupos de

fósforo que se formaban no eran muy estables. Estos autores⁶² mostraron que las muestras dopadas con fósforo tienen una mayor resistencia a la oxidación, a pesar de que la energía de activación aparente para la oxidación no sufrió modificación, lo que sugiere que el fósforo disminuye el número de centros disponibles para la oxidación sin modificar el mecanismo de oxidación.

Labruquère et al⁶³ impregnaron carbones y materiales compuestos C/C con ácido fosfórico a temperatura ambiente, sometiendo a las muestras después a un tratamiento térmico hasta una temperatura de unos 600 °C. Los autores afirmaron que la formación de grupos C-O-P, bloquea los centros activos, limitando la oxidación de los carbones. Los grupos fosfatos formados se desorbían a temperaturas superiores a 950 °C, lo que limitaba la eficacia de este tratamiento para temperaturas superiores a este valor.

El fósforo ha demostrado ser efectivo limitando la oxidación del carbón a temperaturas moderadas⁶⁴. Se ha observado un efecto de inhibición a la oxidación por impregnación de carbón con compuestos organo-fosforados^{65,66}, H_3PO_4 ⁶³, POCl_3 ⁶⁷, fosfatos ácidos⁶⁸ y fosfatos metálicos⁶⁹⁻⁷⁴. También, se ha observado un efecto inhibitor de la reacción de oxidación mediante la incorporación de pentóxido de fósforo en carbones^{75,76}, o por lavado de materiales compuestos C/C con ácido fosfórico, seguido de un tratamiento térmico hasta su temperatura de descomposición⁷⁷.

Generalmente, en la bibliografía se encuentran dos explicaciones para el efecto inhibitor de los compuestos de fósforo. La primera es un mecanismo de bloqueo físico y la segunda se basa en el envenenamiento de los centros activos. El recubrimiento con fosfatos de la superficie exterior es muy efectivo para la protección de los

carbones frente a la oxidación⁷⁸. Este tipo de recubrimiento reduce el contacto carbón/catalizador y carbón/oxígeno y consecuentemente aumenta la resistencia a la oxidación catalítica de compuestos carbonosos⁷²⁻⁷⁴. Un requisito fundamental para la eficacia de este recubrimiento es una distribución uniforme del mismo⁷³. El mecanismo de envenenamiento de los sitios activos fue propuesto por McKee et al^{61,62} y, posteriormente, apoyado por otros investigadores^{63,65,66}. Se cree que los inhibidores depositados forman compuestos menos reactivos sobre los centros activos existentes en la superficie del carbón. Estos complejos pueden estar en forma de grupos fosfato o fosfito, que se producen durante el proceso de impregnación y posterior tratamiento térmico. Se ha propuesto que los complejos formados son C-OPOCl₂, para el caso de impregnación con POCl₃ y C-O-PO₃ y C-PO₃, en el caso de emplear compuestos organo-fosforados como precursores^{62,64,79}.

1.2 Los alcoholes

Los alcoholes son compuestos que poseen un grupo hidroxilo enlazado a un átomo de carbono con hibridación sp³, siendo su fórmula general R-OH. Estructuralmente son semejantes al agua donde uno de los hidrógenos se ha remplazado por un grupo alquilo. Pueden considerarse derivados de los hidrocarburos al sustituir un átomo de hidrógeno por un grupo hidroxilo, -OH. Los alcoholes se pueden clasificar en primarios, secundarios o terciarios de acuerdo con el átomo de carbono al que este enlazado al grupo OH.

Los puntos de ebullición de los alcoholes son mucho mayores que los de los éteres o hidrocarburos con pesos moleculares semejantes debido a que sus moléculas forman puentes de hidrógeno unas con otras a través de los grupos hidroxilo. Los

puentes de hidrógeno son más débiles que los enlaces covalentes comunes, aunque su fuerza es importante, aproximadamente de 20 a 40 kJ/mol. Como consecuencia de esto, los alcoholes tienen puntos de ebullición relativamente altos ya que no basta con suministrarles suficiente calor para lograr la evaporación de cada molécula, sino que también se les debe suministrar calor (energía) suficiente para romper los puentes de hidrógeno, antes de que cada molécula pueda llegar a evaporarse. En cuanto a la solubilidad de los alcoholes en agua, cada molécula de alcohol presenta dos tendencias opuestas, por un lado el grupo hidrófilo (grupo hidroxilo) favorece la solubilidad en agua, mientras que la cadena hidrocarbonada se opone. Debido a esto, los alcoholes con bajos pesos moleculares, tales como metanol o etanol, pueden reemplazar rápidamente a las moléculas de agua en la red de puentes de hidrógeno y presentan una solubilidad total en agua. Sin embargo, a medida que la cadena orgánica aumenta, el alcohol se parece más a un hidrocarburo y por lo tanto, disminuye su solubilidad en agua.

1.2.1 Descomposición de alcoholes

La descomposición catalítica de diferentes tipos de alcoholes, por deshidrogenación o deshidratación, ha sido ampliamente analizada en la bibliografía⁸⁰⁻⁸⁵. La actividad y la selectividad de este tipo de reacciones esta gobernada por las características texturales y las propiedades ácido-básicas y electrónicas del catalizador. Entre los alcoholes analizados se encuentran el metanol⁸⁶⁻⁸⁹, el etanol^{90,91}, el 2-propanol⁹²⁻⁹⁴ y el 2-butanol^{95,96} entre otros⁹⁷⁻¹⁰⁰. Esta reacción se utiliza para obtener productos a escala industrial y como reacción tipo test para caracterizar las propiedades ácido-básicas de las superficies de catalizadores, ya que esta ampliamente aceptado que los productos de deshidrogenación, es decir,

aldehídos y cetonas, se producen preferentemente sobre catalizadores básicos, mientras que los productos de deshidratación, olefinas y éteres se generan fundamentalmente sobre catalizadores ácidos¹⁰¹⁻¹⁰³. Los alquenos u olefinas se producen por reacción de deshidratación catalizada por un único protón (deshidratación intramolecular), mientras que la formación de éteres supone una reacción de acoplamiento intermolecular (deshidratación intermolecular). La relación entre la cantidad de productos de deshidrogenación y de deshidratación no depende únicamente de la naturaleza del catalizador, sino que según Nagy et al¹⁰⁴, también es función de la temperatura de reacción. Este autor establece que la reacción de deshidrogenación se produce a mayores temperaturas de reacción que la de deshidratación como consecuencia de su mayor energía de activación.

Entre los catalizadores empleados para la descomposición de alcoholes se encuentran óxidos metálicos simples y compuestos¹⁰⁵⁻¹⁰⁹, silicoaluminatos o alúminas¹¹⁰⁻¹¹⁴ y zeolitas¹¹⁵⁻¹¹⁷. Sin embargo son pocos los trabajos en los que se ha empleado como catalizador para la descomposición de alcoholes el carbón activo, como soporte de fase activa^{118,119} y como catalizador¹²⁰⁻¹²⁴.

A continuación se analizan las características de la descomposición catalítica de los alcoholes utilizados en esta tesis, 2-propanol, 2-butanol, etanol y metanol.

2-propanol

La descomposición de 2-propanol se ha estudiado fundamentalmente para caracterizar las propiedades ácido-básicas de diferentes tipos de catalizadores. La mayoría de los autores aceptan que el 2-propanol se deshidrata sobre sitios ácidos

generando propileno o diisopropil éter y se deshidrogena sobre sitios básicos produciendo acetona¹²⁵. Sin embargo otros autores han establecido interesantes correlaciones entre las velocidades iniciales de reacción de la deshidratación y la deshidrogenación y la basicidad total de los catalizadores empleados⁸⁵.

Campelo et al¹⁰¹ estudiaron la conversión de diferentes tipos de alcoholes, entre ellos el 2-propanol, sobre fosfatos de aluminio, estableciendo que al aumentar la temperatura de reacción aumenta la conversión del 2-propanol y la selectividad a propileno y disminuyen la selectividad a diisopropil éter y acetona. Observaron una correlación entre la reacción de deshidratación y la acidez de los catalizadores medida mediante adsorción irreversible de vapores de piridina y 2,6-dimetilpiridina. Posteriormente, en los trabajos de Bautista et al^{126,127}, se afirmó que al añadir aluminio a fosfatos de vanadio se producen catalizadores que poseen una actividad mayor en la descomposición de 2-propanol, este incremento de la actividad se produce tanto para la reacción de deshidratación como para la reacción de deshidrogenación. La presencia de aluminio no solo genera una mayor cantidad de sitios ácidos, sino que también produce sitios ácidos más fuertes, aumentando la actividad en la deshidratación de 2-propanol. En cambio, la actividad de la deshidrogenación parecía estar más relacionada con la cantidad de vanadio del sólido. Los autores calcularon los valores de las energías aparentes de activación para la formación de propileno y acetona suponiendo reacción de orden 1, encontrándose que la energía de activación para la deshidratación (62.7-108.7 kJ/mol) era mayor que para la deshidrogenación (25.1-71.1 kJ/mol). La descomposición de 2-propanol también fue estudiada por Bautista et al¹²⁷ sobre sistemas de óxido de vanadio soportados en sepiolitas y mezclas TiO₂-sepiolitas. Los sistemas con vanadio mostraban mayores valores de actividad

tanto para la deshidratación como para deshidrogenación, mientras que la sepiolita únicamente generaba productos de deshidratación.

Aramendia et al¹²⁸⁻¹³⁰ utilizaron la descomposición de 2-propanol, entre otras reacciones, para caracterizar las propiedades ácido-base de diferentes catalizadores de óxidos de magnesio, asegurando que debido al carácter básico de los óxidos de magnesio predominaba la reacción de deshidrogenación sobre la de deshidratación, y asumieron un mecanismo de tipo E1cb como dominante para los sólidos con una gran cantidad de sitios básicos.

Diez et al¹³¹⁻¹³³ analizaron la descomposición de 2-propanol sobre óxidos de magnesio dopados con metales alcalinos (Li, Na, K y Cs)^{131,132} y sobre óxidos mixtos de aluminio-magnesio¹³³. La introducción de metales alcalinos aumentaba la presencia de sitios básicos y su fuerza relativa, incrementando la actividad de la reacción de descomposición de 2-propanol. La selectividad a productos de deshidratación o de deshidrogenación dependía de la naturaleza del sitio básico, si bien en todos los casos al tratarse de catalizadores fundamentalmente básicos se obtuvieron selectividades mayores al producto de deshidrogenación, la acetona. Los sitios básicos de fuerza intermedia generaban acetona, mientras que los sitios básicos fuertes producían propileno. Según estos autores la descomposición del 2-propanol a propileno y acetona se producía a través de un mecanismo tipo E1cb mediante dos caminos de reacción paralelos compartiendo un mismo intermediario de tipo carboanión. En el caso de los óxidos mixtos de Mg-Al, su naturaleza química y propiedades ácido-base y por lo tanto la actividad y selectividad de las reacciones de eliminación son fuertemente dependientes de la relación Mg/Al. En los catalizadores ricos en Mg ($Mg/Al \geq 1$), la reacción de eliminación era del tipo E1cb produciendo

mayoritariamente acetona y en menor medida productos de deshidratación, principalmente propileno con menores cantidades de diisopropil éter. Los catalizadores ricos en Al ($Mg/Al < 1$) eran mucho más activos que los ricos en Mg y convertían el 2-propanol principalmente a propileno mediante un mecanismo tipo E2, obteniéndose cantidades más pequeñas de diisopropil éter y acetona.

En cuanto a la descomposición de 2-propanol sobre catalizadores carbonosos destacan los trabajos realizados por Rioux y Vannice^{118,119}. Estos autores estudiaron la descomposición de 2-propanol sobre catalizadores de Pt, Cu y Pt-Cu soportados sobre un carbón activo y sobre el propio carbón activo sin fase metálica soportada. En su primer trabajo¹¹⁸ usaron como catalizador carbones sometidos a diferentes tipos de tratamientos, que además probaron tras depositar sobre ellos diferentes cantidades de Cu. Únicamente los carbones activos tratados con ácido nítrico generaban productos de deshidratación (propileno) en estado estacionario, como consecuencia de la introducción de grupos superficiales oxigenados de carácter ácido durante el tratamiento con el ácido. Para el resto de los carbones activos, tanto con fase metálica como sin ella, la selectividad hacia la acetona en el estado estacionario fue del 100%. En el segundo trabajo¹¹⁹ compararon las actividades obtenidas previamente con los catalizadores de Cu soportados en carbones activos con nuevos carbones activos sobre los que se soportó Pt y Pt-Cu. Observaron que los catalizadores monometálicos de Pt presentaban las mayores actividades específicas, unas 5 veces superiores a los catalizadores monometálicos de Cu. Los catalizadores bimetálicos Pt-Cu mostraban actividades específicas intermedias. En todos los casos la descomposición del 2-propanol generó únicamente acetona, es decir, solo se produjo reacción de deshidrogenación. En ambos trabajos realizaron estudios cinéticos de la reacción de deshidrogenación concluyendo que la reacción transcurría según un mecanismo del

tipo Langmuir-Hinshelwood en el que se supuso que la etapa controlante de la reacción es la pérdida de un primer átomo de hidrógeno por la ruptura del enlace O-H del grupo alcoholico de moléculas de 2-propanol adsorbidas.

Otro trabajo que analiza la descomposición de 2-propanol sobre carbones activos es el realizado por Szymanski y Rychlicki¹²². Estos autores emplearon carbones activos obtenidos por activación física de alcohol furfurílico con CO₂ y posteriormente los oxidaron con ácido nítrico. La descomposición catalítica del 2-propanol generó tanto productos de deshidratación (propileno y diisopropil éter) como de deshidrogenación (acetona). Los carbones oxidados producían en mayor medida reacción de deshidratación como consecuencia de la presencia de grupos carboxilos formados durante la etapa de oxidación. Según los autores la deshidratación se producía preferentemente sobre la superficie externa de las partículas de carbón, mientras que la deshidrogenación se producía en el interior de los poros del catalizador.

2-butanol

Al igual que en el caso del 2-propanol, la descomposición de 2-butanol se ha utilizado en la bibliografía principalmente para caracterizar las propiedades ácidas y redox de los catalizadores. El 2-butanol se deshidrogena a metil etil cetona y se deshidrata generando tres isómeros, 1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno.

La deshidratación del 2-butanol hacia las olefinas es una reacción de eliminación. Para comprender la formación y proporción de cada uno de los isómeros

formados (1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno) es necesario conocer los diferentes mecanismos de eliminación E1, E2 y E1cb¹³⁴. Existen tres posibilidades:

- I. El mecanismo E1 comienza con la adsorción del alcohol sobre un sitio ácido del catalizador y la formación del carbocatión, seguido por la pérdida de un protón. A partir del carbocatión se forman los tres tipos de alquenos, la orientación Saytzeff (es decir, formación de 2-olefinas) se favorece en este mecanismo.
- II. El mecanismo de tipo E1cb se relaciona con la cantidad de sitios básicos, y conduce a la formación de 1-buteno (orientación Hoffmann). El óxido de zirconio, ZrO_2 , es un ejemplo de catalizador que produce la deshidratación del 2-butanol a 1-buteno con elevada selectividad mediante este mecanismo^{135,136}, lo que sugiere la participación de un carbanión. Las elevadas selectividades hacia el 1-buteno del ZrO_2 se deben a que además de poseer sitios básicos suficientemente fuertes como para extraer un protón de un enlace C-H, también posee sitios ácidos capaces de estabilizar el carbanión que se produce¹³⁵. Sin embargo un catalizador como el óxido de magnesio que es fuertemente básico con sitios ácidos conjugados más débiles es incapaz de producir la deshidratación del 2-butanol, produciendo la deshidrogenación.
- III. El mecanismo E2 consiste en una reacción concertada en un único paso en la que intervienen sitios ácidos y básicos. El grupo hidroxilo del alcohol es extraído por un sitio ácido, y el protón por un sitio básico. Sin embargo este mecanismo se produce en un único paso de forma sincronizada solo

en casos excepcionales, y en realidad cubre un amplio espectro de posibilidades entre los mecanismo E1 y E1cb.

Los tres mecanismos anteriores no suelen producirse de forma independiente y muy generalmente se producen situaciones intermedias, particularmente con los mecanismos E1 y E2¹³⁷. Únicamente sobre sitios básicos fuertes, la deshidrogenación del 2-butanol a metil etil cetona puede convertirse en la reacción mayoritaria. Así por ejemplo en el caso del MgO, en la bibliografía se encuentran trabajos que obtienen altas selectividad en la deshidrogenación de 2-butanol a metil etil cetona^{138,139}. Aunque es necesario resaltar que otros autores explican la formación de la metil etil cetona por mecanismos tipo redox¹⁴⁰.

López et al¹⁴¹ analizaron la deshidratación de 2-butanol sobre óxidos mixtos MgO-SiO₂ tratados con ácido sulfúrico y sin tratar. La acidez total de los catalizadores aumentaba con el contenido en Mg de los mismos. Por otro lado el tratamiento con ácido sulfúrico aumentó de forma significativa no solo la cantidad de sitios ácidos sino también la cantidad de sitios básicos de los catalizadores. De esta forma, los catalizadores no tratados deshidrataron el 2-butanol a 1-buteno y a una mezcla de 2-butenos por mecanismos de eliminación de tipo E1cb y E2. Sin embargo, los catalizadores tratados con sulfúrico generaban prácticamente solo 1-buteno por un mecanismo E1cb (debido al aumento de sitios básicos del catalizador).

Baertsch et al¹⁴² y Match et al¹⁴³ caracterizaron los sitios ácidos en catalizadores mixtos WO_x-ZrO₂ con diferentes densidades superficiales mediante deshidratación de 2-butanol. Únicamente se obtuvieron productos de deshidratación (1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno). En general, las reacciones bimoleculares de deshidratación

de alcoholes secundarios o terciarios para producir éteres son muy lentas si se comparan con las reacciones monomoleculares para producir olefinas, especialmente a bajas concentraciones de alcohol^{110,144}. Las velocidades iniciales de deshidratación del 2-butanol estaban influenciadas por la densidad superficial de WO_x , de forma que la muestra con mayor densidad de óxido de tungsteno es la que mostró mayor actividad.

Uno de los pocos trabajos que analiza la descomposición de 2-butanol sobre carbones activos es el realizado por Szymanski y Rychlicki¹²⁰, que analiza la influencia de los grupos oxigenados superficiales en la reacción de deshidratación de 2-butanol sobre carbones activos preparados a partir alcohol furfurílico¹⁴⁵ y sometidos a diferentes tipos de tratamientos. El carbón activo original (no sometido a ningún tratamiento) solo mostraba una baja actividad para la reacción de deshidrogenación. Sin embargo el tratamiento con ácido nítrico del carbón aumenta la actividad de las reacciones de deshidrogenación y deshidratación, se obtuvieron cis-2-buteno, trans-2-buteno y metil etil cetona. Los autores concluyeron que el proceso de oxidación con ácido nítrico no solo aumenta la cantidad de grupos funcionales protogénicos (Brönsted), sino también los sitios ácidos de Lewis. La reacción de deshidratación se ve favorecida por el incremento de los grupos carboxilos, y se produce a través de un intermediario de tipo carbocatión. El proceso de deshidrogenación de 2-butanol sobre este carbón activo tratado con nítrico ocurre con la participación simultánea de sitios ácidos de Lewis y sitios básicos.

Etanol

En el caso del etanol, a diferencia de lo que ocurre con el 2-propanol y el 2-butanol, la mayoría de las investigaciones están enfocadas a la obtención de productos

de alto valor añadido para la industria. En concreto una gran parte de los trabajos se enfocan a la obtención de etileno a partir de la deshidratación de etanol obtenido por fermentación de biomasa (bioetanol)^{146,147}, ya que en la actualidad el etanol, petroleoquímico, se obtiene por hidratación de etileno. El etileno es un compuesto de gran importancia para la industria petroleoquímica, que actualmente se obtiene principalmente del craqueo de petróleo o del gas natural. La producción de etileno mediante deshidratación de bioetanol, actualmente, solo se emplea a escala comercial en unos pocos países como India y Brasil, debido a su elevado coste de producción y al elevado consumo de energía. Sin embargo, la creciente escasez de recursos naturales y energía, y el encarecimiento del crudo de petróleo hace de la deshidratación catalítica de etanol (especialmente de bioetanol) una alternativa cada vez más competitiva.

La descomposición de etanol se ha estudiado sobre diferentes tipos de catalizadores como alúminas puras o dopadas^{148,149}, zeolitas^{146,147,150}, óxidos de magnesio^{151,152}, de cobalto¹⁵³, de cromo¹⁵⁴, óxidos mixtos¹⁵⁵, ácido tungstofosfórico¹⁵⁶, etc.

El Katatny et al¹⁵⁷ analizaron la deshidratación de etanol sobre catalizadores con 1-10% de FeO_x sobre Al₂O₃. Los ensayos de actividad, a temperaturas de entre 140 y 250 °C, mostraron que al aumentar el contenido en FeO_x la selectividad cambiaba de dietil éter a etileno, aunque en todos los casos el producto mayoritario era el éter. Zaki¹⁵² estudió la deshidratación catalítica de etanol usando diferentes tipos de catalizadores incluyendo Fe₂O₃, Mn₂O₃ y mezclas de ambos sin soportar y soportados sobre alúmina y/o sílice. La deshidratación de etanol se analizó entre 200 y 500 °C, obteniendo conversiones máximas del 70%. Los principales productos obtenidos

fueron etileno y dietil éter con menores cantidades de acetaldehído y etano. Al aumentar la temperatura de reacción aumenta la selectividad a etileno y disminuye a dietil éter. Este autor concluyó que la actividad en la reacción de deshidratación esta fuertemente relacionada con la acidez de tipo Brönsted medida mediante adsorción de piridina.

Varisli et al¹⁵⁸ analizaron la producción de etileno y dietil éter por deshidratación de etanol sobre diferentes tipos de heteropoliácidos, tales como el ácido tungstofosfórico (TPA), ácido silicotungstico (STA) y ácido molibdofosfórico (MPA). A bajas temperaturas (<180 °C) el producto de deshidratación mayoritario era el dietil éter, sin embargo al aumentar la temperatura de reacción el etileno pasaba a ser el producto mayoritario, alcanzándose selectividades superiores al 75% a 250 °C sobre el catalizador TPA. Según los autores, el éter y la olefina se producen probablemente por mecanismos de reacción paralelos más que consecutivos, formándose el etileno por descomposición de las moléculas de etanol quimisorbidas ($C_2H_5OH_2^+$) y el dietil éter por reacción entre las moléculas de etanol quimisorbidas y fisisorbidas en la superficie del catalizador. La presencia de vapor de agua produce una reducción en la conversión de etanol, como consecuencia de que las moléculas de agua se adsorben sobre la superficie del catalizador disminuyendo el número de sitios activos disponibles para la quimisorción de las moléculas de etanol.

Di Cosimo et al¹⁵⁹ emplearon la descomposición de etanol para caracterizar la densidad y reactividad de los sitios básicos de óxidos mixtos de Mg-Al con relaciones molares Mg/Al de entre 0.5-9.0. Los productos mayoritarios de reacción han sido etileno, dietil éter, acetaldehído, n-butanol y n-butilaldehído. Además observaron trazas de acetato de etilo, 2-propanol, acetona y 2-pentanona. La deshidrogenación de

etanol genera acetaldehído como producto principal y la una condensación aldólica posterior genera n-butanol. La deshidratación produce dietil éter y etileno. El óxido de magnesio puro ha mostrado bajas velocidades de reacción, la adición de pequeñas cantidades de Al al MgO aumenta la velocidad de reacción de descomposición de etanol. Las muestras con contenidos bajos de Al deshidrogenan el etanol a acetaldehído, mientras que cuando el contenido en Al es alto el etanol se deshidrata produciendo principalmente etileno y dietil éter. La alúmina pura, mostró la mayor acidez de todas las muestras, obteniéndose una elevada reactividad y alta selectividad hacia el etileno.

Como puede verse la mayoría de los estudios se han centrado en la descomposición de etanol sobre catalizadores bastante complejos, estudiando incluso mezclas de diferentes óxidos metálicos. Son escasos los trabajos en los que se analiza la descomposición de etanol sobre materiales de carbono^{121,160,161}. Grunewald y Drago¹⁶⁰, analizaron la conversión de diferentes alcoholes sobre un tamiz molecular carbonoso. Cuando el etanol se diluía en N₂ y reaccionaba sobre el tamiz molecular carbonoso a 230 °C, el catalizador mostraba una baja actividad con una alta selectividad hacia etileno. Sin embargo, si el gas se cambiaba de N₂ a aire la actividad del catalizador aumentaba, alcanzándose conversiones cercanas al 70%. En este caso, los productos mayoritarios eran acetaldehído y acetato de etilo. Szymanski et al¹²¹ investigaron la descomposición de etanol sobre carbones activos preparados a partir de polifurfuril alcohol por activación física con CO₂, sin oxidar y oxidados con ácido nítrico, y con Ni depositado. El carbón activo inicial mostraba una actividad muy baja en la descomposición de etanol. Se producía deshidrogenación y deshidratación, generándose como productos principales acetaldehído (mayoritario), etileno y dietil éter junto con pequeñas cantidades de dietilacetil. La oxidación con ácido nítrico

produce un carbón con una superficie más ácida lo que se traduce en un aumento muy significativo en la actividad del carbón hacia la reacción de deshidratación. La introducción del Ni produce un aumento de la reacción de deshidrogenación, como consecuencia de la presencia de cationes Ni^{2+} sobre la superficie del carbón. Carrasco-Marín et al¹⁶¹ emplearon dos carbones activos obtenidos por activación física de hueso de aceituna con vapor de agua y los oxidaron con persulfato amónico. Todos los carbones mostraban una actividad moderada y se obtuvieron principalmente productos de deshidratación, siendo el dietil éter el mayoritario y una pequeña cantidad de productos de deshidrogenación cuando el gas de reacción es He. Los autores confirmaron que la actividad es consecuencia de la introducción de grupos carboxilos durante el tratamiento de oxidación. Si el gas de reacción es aire en lugar de He aumenta la reacción de deshidrogenación. Este fenómeno fue observado previamente por Szymanski et al¹²¹, que atribuyen este fenómeno a que los sitios activos superficiales son reducidos por el etanol y regenerados por el aire.

Metanol

La deshidratación de metanol para obtener dimetil éter (dme) y/o hidrocarburos esta siendo ampliamente estudiado en los últimos años¹⁶²⁻¹⁶⁴. El dme es un producto que se emplea como compuesto base para la obtención de múltiples productos químicos como el acetato de metilo, dimetil sulfato y olefinas ligeras/gasolinas. Además esta aumentando su uso como propelente en la formulación de aerosoles reemplazando a los clorofluorocarbonados (CFC), que se ha demostrado que destruyen la capa de ozono^{165,166}. El mayor incremento en su demanda se debe a su empleo como combustible alternativo limpio, ya que su eficiencia es muy similar a de los combustibles diesel tradicionales, disminuyen la formación de NO_x , casi no

producen humos y reducen el ruido que generan los motores de combustión¹⁶⁷⁻¹⁷⁰. Actualmente el dme se produce mediante deshidratación de metanol empleando materiales porosos ácidos, tales como zeolitas, silico-alúminas o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, como catalizadores.

Como ya se ha mencionado anteriormente, la síntesis de éter a partir de alcoholes es una reacción catalizada por ácidos. Sin embargo, la mayoría de catalizadores ácidos sólidos, debido a la presencia de sitios ácidos fuertes, generan productos no deseados como hidrocarburos^{170,171}. Además la deshidratación de metanol produce una rápida y generalmente irreversible desactivación de los catalizadores, debido a la deposición de coque. Para evitar la deposición de coque e incrementar la selectividad a dme, debe disminuirse la fuerza de los sitios ácidos del catalizador.

Por otro lado la tecnología para convertir el metanol en hidrocarburos (MTH) se estudió inicialmente como método para convertir carbón en gasolina, vía gasificación, de alto octanaje. Posteriormente este concepto se ha ido ampliando con respecto a la formación de otros combustibles y compuestos químicos en general. En realidad, esta tecnología permite obtener, a partir de carbón o gas natural, prácticamente cualquier producto que se obtenga de crudo petrolífero¹⁷². El metanol se obtiene a partir del gas de síntesis (una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno) que se produce mediante reformado con vapor de gas natural o gasificación de carbón. La representación clásica del mecanismo de reacción del metanol a hidrocarburos es una reacción en serie (Figura 1.5), en la que en el primer paso el metanol se convierte a una mezcla de metanol, dme y agua¹⁷³. En el siguiente paso esta mezcla de compuestos oxigenados se convierte en olefinas ligeras. La mayoría de los

investigadores están de acuerdo en que esta reacción se produce de forma autocatalítica una vez que se han formado las primeras olefinas ligeras, aunque existen diversos mecanismos propuestos por diferentes autores¹⁷⁴⁻¹⁷⁸. En el último paso se generan las parafinas, aromáticos y olefinas pesadas. El coque responsable de la desactivación de los catalizadores, se produce probablemente como consecuencia de polimerización de las especies aromáticas en el interior de los microporos¹⁷⁹. La conversión del metanol a hidrocarburos se puede orientar hacia la producción preferente de olefinas (proceso MTO) o gasolina (proceso MTG) mediante la selección del catalizador y/o las condiciones de reacción adecuadas.

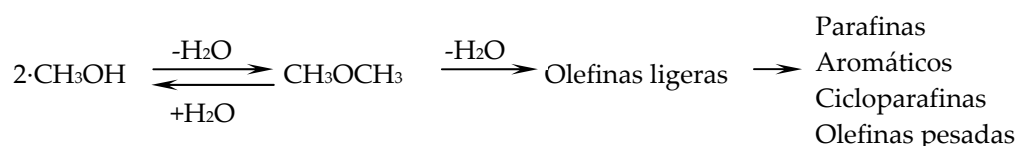


Figura 1.5. Esquema general de proceso de metanol a hidrocarburos (MTH).

En el campo de la MTO/MTG destacan los trabajos realizados por Bilbao et al^{86,180-184} empleando catalizadores inorgánicos, como la zeolita HZSM-5 y diferentes silicoaluminofosfatos como SAPO-18 y SAPO-34. Los autores han analizado tanto la cinética del proceso como la de desactivación de los catalizadores, debido a la deposición de coque sobre los centros activos. De estos trabajos se deriva que para obtener elevadas conversiones y selectividades a las olefinas ligeras se requiere la presencia de sitios ácidos fuertes y microporos de 4.3 Å (que impidan estéricamente la formación de hidrocarburos más pesados), condiciones que satisfacen tanto el SAPO-18 como el SAPO-34⁸⁶. Sin embargo, para reducir la velocidad de desactivación se necesita que la fuerza de los sitios ácidos no sea muy alta y una moderada densidad de

sitios en el interior de los microporos, siendo el SAPO-18 el catalizador de mejores prestaciones para el proceso MTO⁸⁶.

Uno de los pocos trabajos que analiza la deshidratación de metanol sobre carbones activos es el realizado por Moreno-Castilla et al¹²³. En este trabajo, los autores emplearon diferentes carbones oxidados con H_2O_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ y HNO_3 para introducir grupos oxigenados superficiales y aumentar su acidez superficial. Los carbones oxidados con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ desarrollaron los grupos ácidos más fuertes y demostraron ser los más activos en la deshidratación de metanol a dme. Los autores relacionaron la actividad de los diferentes carbones con los grupos carboxilos, aquellos que se desorben como CO_2 a bajas temperaturas durante ensayos de desorción térmica programada.

1.3 El monóxido de carbono

El monóxido de carbono es, en términos de masa, el contaminante atmosférico más abundante y se encuentra ampliamente distribuido. Es muy estable y tiene una vida media de 1 a 3 meses en la troposfera. Su concentración promedio es de 0.1 ppm.

El CO es un veneno que inhalado priva de oxígeno a los tejidos del cuerpo. Hasta principios de la década de los 70, no se consideraba al monóxido de carbono como un compuesto activo en la formación del smog fotoquímico. Sin embargo, hoy en día se conoce bien que la presencia de CO a concentraciones superiores a 50 ppm acelera la oxidación del monóxido de nitrógeno, que en presencia de olefinas da lugar a la formación de ozono troposférico.

La formación de monóxido de carbono se produce, fundamentalmente, durante los procesos de combustión¹⁸⁵. La combustión incompleta de combustibles fósiles es la principal causa de formación del CO. La reacción entre el dióxido de carbono formado en la combustión y el carbono del combustible no quemado presenta cierta importancia, a temperaturas elevadas, en la formación de CO en determinados procesos industriales. Otro posible mecanismo a través del cual se forma CO en los procesos de combustión es la disociación del dióxido de carbono a altas temperaturas. Aunque la concentración de oxígeno en el proceso de combustión sea elevada y las condiciones de mezcla sean buenas, cuando se opera a altas temperaturas, siempre se desprende monóxido de carbono, dado que la constante de equilibrio del proceso de descomposición del dióxido de carbono a CO aumenta con la temperatura.

1.3.1 Fuentes de emisión de monóxido de carbono

Las fuentes de emisión se pueden clasificar según su origen en naturales y antropogénicas¹⁸⁶:

Fuentes naturales

Se estima que aproximadamente el 85% del CO que se encuentra en la atmósfera proviene de fuentes naturales. El origen principal es la oxidación del metano (CH_4) y, puesto que la mayoría del metano de la atmósfera se produce por la descomposición anaerobia de la materia orgánica, cabe afirmar que estos procesos constituyen una fuente natural de CO.

Los océanos constituyen la segunda gran fuente de CO atmosférico. Las aguas superficiales en contacto con la atmósfera contienen una cantidad de CO disuelto de

10 a 40 veces superior a la esperada. Se cree que las algas y otras fuentes biológicas aportan cantidades significativas de CO a las aguas superficiales. Este monóxido de carbono se libera después a la atmósfera.

Otras fuentes naturales de emisión, de menor importancia, son los incendios forestales, gases volcánicos y la fotodisociación de CO₂ en la atmósfera superior.

Fuentes antropogénicas

La combustión interna en vehículos de motor representa la principal fuente de CO atmosférico. Las mayores concentraciones de CO se dan en zonas urbanas, muy densas, alcanzándose valores de 115 ppm cuando hay problemas de grandes embotellamientos de tráfico e inversión meteorológica prolongada. Se ha observado que siguen un modelo diario regular, claramente relacionado con las actividades humanas, correlacionándose con el volumen de tráfico: los fines de semana los niveles descienden y vuelven a aumentar los días laborables.

Además, del tráfico de vehículos, también se produce CO como consecuencia de las actividades industriales. En España, según el Registro Europeo de Emisiones Contaminantes (EPER), durante el año 2004 se emitieron un total de 2839 kt de CO debido a la actividad industrial repartiéndose como se indica en la Tabla 1.2, en la que destaca la contribución del sector siderúrgico.

1.3.2 Oxidación catalítica de monóxido de carbono

La oxidación de CO, a pesar de ser una de las reacciones catalíticas conocidas más simples, tiene una gran importancia, desde un punto de vista práctico y

fundamental¹⁸⁷⁻¹⁹⁵. La simplicidad de esta reacción la ha convertido en una reacción modelo para investigación en ciencia de superficies¹⁸⁹⁻²⁰⁷. Estas investigaciones han conducido a un conocimiento exhaustivo de los mecanismos por los que transcurre la reacción. El mecanismo de reacción más ampliamente aceptado en la bibliografía, es un mecanismo del tipo Langmuir-Hinshelwood (LH) entre las moléculas de CO quimisorbidas y los átomos de oxígeno quimisorbidos disociativamente^{189,208-217}, como se describe en el mecanismo mostrado a continuación:

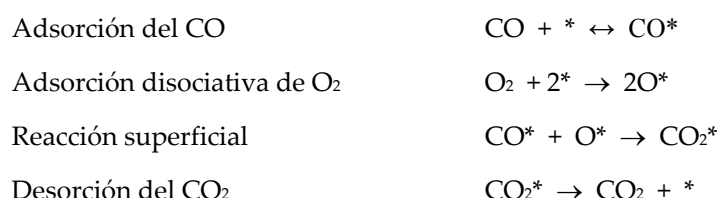


Tabla 1.2. Emisiones de CO por sector de actividad en España (2004).

Actividad	Emisiones (kt)
Instalaciones de combustión > 50 MW	101
Refinerías de petróleo y gas	70
Siderurgia	1745
Producción de clinker, cal, vidrios o productos cerámicos	671
Química orgánica básica	103
Química inorgánica básica y fertilizantes	70
Eliminación o tratamiento de residuos	48
Industria de la madera y el papel	27
TOTAL	2839

La oxidación catalítica de CO se emplea habitualmente en la industria minera, láser de CO₂, detectores de CO y máscaras protectoras de gas²¹⁸⁻²²³. Aunque, posiblemente, las aplicaciones más extendidas y estudiadas en la bibliografía son la purificación de los gases de combustión de vehículos y procesos industriales y la

eliminación de trazas de CO en las corrientes de H₂ para la alimentación a células combustibles.

En las últimas décadas se han realizado grandes esfuerzos en la búsqueda de catalizadores que puedan oxidar selectivamente CO en presencia de un exceso de H₂. Las células de combustible basadas en membranas poliméricas de electrolitos, también conocidas como de intercambio de protones o PEMFC, pueden generar electricidad sin producir contaminación directa y poseen la potencia y durabilidad adecuadas para sustituir paulatinamente los motores de combustión interna²²⁴. En estos sistemas, el hidrógeno se oxida sobre un electrodo de Pt o de una aleación para generar energía eléctrica, de forma que la reacción genera únicamente H₂O²²⁵. El hidrógeno se puede producir a partir de diferentes fuentes como metanol, gas natural o gasolina²²⁶⁻²²⁹, vía oxidación parcial directa, reformado con vapor o reacción de gas de agua. Idealmente, los productos de estas reacciones serían únicamente CO₂ y H₂, sin embargo en la realidad, además, se obtiene una cantidad variable de H₂O y, aproximadamente, entre un 0.5 y un 2% de CO. El CO presente en los gases envenena los ánodos debido a su fuerte adsorción sobre los mismos. La concentración de CO máxima admisible para ánodos de Pt es menor de 10 ppm, aunque existen ánodos especialmente preparados para ser más resistentes al envenenamiento por CO, con concentración máxima admisible menor de 100 ppm²³⁰⁻²³². De todos los métodos disponibles para la eliminación de CO en atmósferas ricas en hidrógeno, la oxidación catalítica selectiva con oxígeno molecular (o PROX) es considerada la más sencilla, directa y de menor coste^{233,234}.

Una gran cantidad de investigaciones sobre PROX se han centrado en el empleo de Pt soportado sobre alúmina, zeolitas o carbones activos²³⁴⁻²⁴³. A

concentraciones bajas de oxígeno, la selectividad de los catalizadores basados en Pt para la oxidación de CO en corrientes ricas en H₂ se puede aumentar incrementando la cantidad de oxígeno suministrada a los sitios de Pt mediante el empleo de promotores del tipo CeO₂ o SnO₂^{235,238,239,244}. La presencia de CO₂ y H₂O en los gases de entrada influye en el comportamiento de los catalizadores para la reacción PROX. Se ha demostrado que la presencia de vapor de agua incrementa la oxidación de CO en catalizadores de Pt/Al₂O₃ reduciendo la energía de activación del proceso de los 74 kJ/mol obtenidos en ausencia de agua hasta 37 kJ/mol²⁴⁵. Sin embargo, la presencia de CO₂ disminuye la actividad de la oxidación de CO. Cuando CO₂ y H₂O(v) forman parte de la corriente a tratar se observa que la velocidad de oxidación de CO aumenta y, además, disminuye la temperatura a la cual se alcanza la conversión máxima. Esto sugiere que el efecto positivo del vapor de agua tiene mayor importancia relativa que el efecto negativo que produce el CO₂^{237,245}.

El carbón activo se ha usado como soporte en diversos trabajos empleando Pt o aleaciones del mismo como catalizador. Schubert et al²⁴⁶ analizaron la oxidación catalítica de CO en corrientes ricas en hidrógeno sobre un catalizador comercial de Pt-Sn soportado sobre carbón activo, comprobando que este mostraba una mayor actividad que uno soportado sobre Al₂O₃. Özkara y Aksoylu²³⁵ estudiaron catalizadores de Pt-Ce y Pt-Sn soportados sobre carbones activos no oxidados y oxidados con aire o HNO₃. Los autores concluyeron que el carbón activo constituía un prometedor soporte para la catálisis PROX y que el catalizador de Pt-Sn preparado sobre el carbón activo oxidado con aire era el que tenía mayor actividad y selectividad de entre todos los analizados. En un trabajo posterior²⁴⁷ se analizaron los efectos de la presencia de CO₂ y CO₂+H₂O en el comportamiento de diferentes catalizadores de Pt-Sn y Pt-Ce soportados sobre carbones activos oxidados y no oxidados. En todos los

casos la adición de un 15% de CO_2 a las corrientes ricas en H_2 incrementaba enormemente los valores de conversión de CO , a diferencia de lo que ocurre para otro tipo de soportes. La adición suplementaria de un 10% de H_2O junto con el CO_2 , en la mayoría de los casos, no modificó significativamente los valores de conversión respecto a los obtenidos cuando la corriente contenía CO_2 .

La oxidación catalítica de CO para la purificación de los gases de combustión de vehículos y procesos industriales se ha estudiado ampliamente. Los catalizadores situados en la zona de salida de los gases de escape de los vehículos suelen estar constituidos, tradicionalmente, por un pequeño porcentaje de un metal noble, como Pt o Pd , disperso sobre un soporte con una elevada superficie específica^{248,249}, generalmente, alúmina depositada sobre cordierita. El proceso de fabricación y el elevado coste y escasez de estos materiales hace que estos sistemas catalíticos presente un precio elevado. Además, estos materiales son muy sensibles y se pueden degradar fácilmente en presencia de otras impurezas provenientes del combustible. Estos factores han fomentado la investigación y el desarrollo de nuevos materiales más baratos y eficientes, generalmente basados en óxidos metálicos^{250,251}. Una posible alternativa al empleo de estos materiales, es el uso de carbones activos soportados^{240,252}. Así, Kang et al²⁵³ investigaron la actividad y estabilidad de varios catalizadores de Pt soportados sobre carbón activo para la oxidación catalítica de CO y observaron que al aumentar la temperatura del tratamiento térmico a que se somete al catalizador aumenta la concentración de Pt^0 y disminuye la concentración de PtO_2 y PtO , mejorando la actividad del catalizador. El catalizador que mostró una mayor actividad se mantuvo estable durante más de 80 horas de reacción. Choi y Vannice^{254,255} analizaron la oxidación de CO mediante catalizadores bimetálicos $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ soportados sobre carbón activo. El PdCl_2 resultó ser mucho más activo que el

CuCl₂ y se observaron fuertes sinergias en el catalizador bimetalico PdCl₂-CuCl₂. En presencia de H₂O, el catalizador bimetalico soportado sobre carbón activo se mostró más activo que uno depositado sobre Al₂O₃. Conclusiones muy similares fueron encontradas por Yamamoto et al²⁵² en un trabajo posterior. Aksoylu et al²⁴⁰ emplearon un carbón activo comercial sin oxidar y oxidado con aire o HNO₃ como soporte para catalizadores bimetalicos Pt-Sn. Los autores analizaron los efectos de las propiedades químicas y texturales de los carbones activos, el procedimiento de preparación, la relación Pt:Sn y los procedimientos de reducción en la oxidación catalítica de CO. Las conclusiones más relevantes que obtuvieron fueron que el aumento en la temperatura de reducción favorecía la actividad catalítica, al igual que el tratamiento previo de oxidación con HNO₃ del carbón activo.

También, ha despertado un gran interés el empleo de nanopartículas de oro altamente dispersas sobre diferentes tipos de óxidos metálicos²⁵⁶⁻²⁵⁹ para la preparación de catalizadores con elevada actividad en la oxidación catalítica de CO a baja temperatura²⁶⁰⁻²⁶². La eficiencia de los sistemas soportados con nanopartículas de oro en la oxidación de CO a baja temperatura dependen de varios factores, como el tamaño de las partículas de oro, el método de preparación y las condiciones de los pretratamientos²⁶³⁻²⁶⁵. Sun et al²⁶⁶ y Chang et al²⁶⁷ emplearon catalizadores de Au/CeO₂ de una elevada actividad para la oxidación de CO en aire a temperatura ambiente. Russo et al²⁶⁸ estudiaron la actividad de catalizadores Au/CeO₂ y Au/ZrO₂. Sin embargo, sus resultados mostraron que estos catalizadores eran poco activos a temperaturas por debajo de 150 °C. Por otro lado, catalizadores de Au/ZrO₂ preparados por un método de deposición-precipitación se han mostrado activos para la oxidación catalítica de CO tanto a temperatura ambiente como por debajo de 0 °C, como se comprobó en los trabajos de Konova et al²⁶⁹ y Wolf y Schüth²⁷⁰,

respectivamente. Otro de los sustratos ampliamente estudiados es el TiO_2 ²⁷¹⁻²⁷³. Catalizadores de Au/TiO_2 con partículas muy pequeñas de Au y muy activos para la oxidación de CO fueron obtenidos por Willneff et al²⁷⁴, empleando un método estándar de deposición-precipitación descrito por Haruta et al²⁷⁵, seguido de secado en aire a unos 50 °C. También, se ha empleado el carbón activo como soporte de partículas de Au para la oxidación catalítica de CO. Así, Bulushev et al^{276,277} prepararon catalizadores de Au/FeO_x y Au soportados sobre carbón activo. La introducción del óxido de hierro fue beneficiosa para conseguir una mayor dispersión del Au, además, de un aumento de la actividad catalítica, hasta el punto de superar la actividad catalítica de catalizadores del tipo $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Au/FeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ a temperatura ambiente.

1.4 Los compuestos orgánicos volátiles (COVs)

Se denomina compuesto orgánico a todo compuesto que contenga al menos el elemento carbono y uno o más de los siguientes: hidrógeno, halógenos, oxígeno, azufre, fósforo, silicio o nitrógeno, salvo los óxidos de carbono y los carbonatos o bicarbonatos inorgánicos. Un compuesto orgánico se considera volátil si su presión de vapor a 293.15 K es de 0.01 kP o más, o tiene una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso.

La definición más aceptada de los compuestos orgánicos volátiles corresponde a la Comisión Económica de las Naciones Unidas para Europa del año 1991, que dice textualmente que “compuestos orgánicos volátiles son todos aquellos compuestos orgánicos de naturaleza antropogénica, distintos del metano, que son capaces de producir oxidantes fotoquímicos en presencia de luz solar por reacción con óxidos de

nitrógeno". Se incluye, así, una amplia variedad de compuestos entre los que se encuentran aldehídos, cetonas, ésteres, ácidos orgánicos, alcoholes e hidrocarburos alifáticos, aromáticos y clorados. La definición de COV dada por Naciones Unidas excluía expresamente el metano, dado su bajo potencial para la formación de neblina fotoquímica y la gran importancia que tienen las emisiones no antropogénicas de metano. Sin embargo, actualmente está empezado a ser considerado por numerosos autores por su elevado potencial de calentamiento global (20 veces mayor que el del CO₂) y por la analogía química con otros COV. Así, los listados de la EPA (*"Environmental Protection Agency"*) distinguen entre COV (incluyendo el metano) y NMCOV (COV distintos del metano).

Los compuestos orgánicos volátiles aparecen en la mayoría de las emisiones de los procesos industriales y constituyen uno de los más importantes grupos de contaminantes traza de la atmósfera. Se encuentran presentes en bajas concentraciones en corrientes de salida de gases de procesos químicos y son considerados contaminantes atmosféricos debido a su toxicidad o a los malos olores que producen a veces y, además, contribuyen a la formación de smog.

Su formación tiene dos orígenes diferentes: natural o antropogénico (Figura 1.6). Las emisiones de origen natural pueden llegar a ser significativas y, entre ellas, se encuentran las debidas a las emisiones de gas en los pantanos, en los bosques, digestión entérica en rumiantes, emisiones geológicas, incendios forestales, etc. Sin embargo, las emisiones verdaderamente importantes son las antropogénicas.

El peligro de los COVs se debe a su elevada volatilidad y persistencia en el ambiente, así como a la posibilidad de ser transportados a grandes distancias desde el

foco emisor y a su capacidad para sufrir procesos de transformación en la atmósfera generando compuestos de mayor toxicidad o peligro.

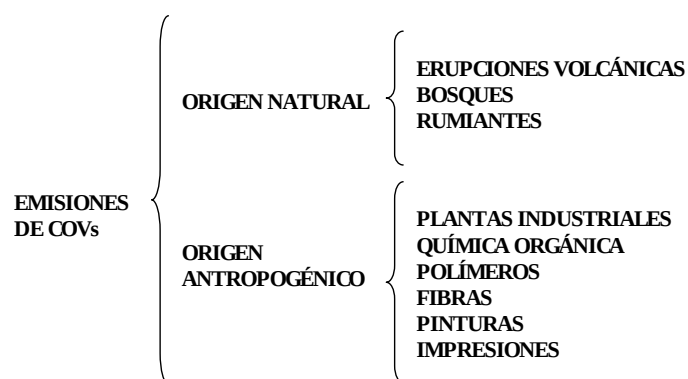


Figura 1.6. Fuentes de emisión de COVs.

El principal problema asociado a estos compuestos es la formación de oxidantes fotoquímicos (lo que conlleva la formación de neblina fotoquímica, smog, y del ozono troposférico de gran toxicidad para los organismos vivos), pero, además, contribuyen al calentamiento global del planeta (efecto invernadero), están involucrados en la formación de la lluvia ácida y son causantes de efectos nocivos para la salud humana, siendo el cáncer uno de los más preocupantes²⁷⁸.

1.4.1 Emisiones y legislación aplicable

La Tabla 1.3 recoge las emisiones de COVNM en España por sector de actividad desde 1990 hasta el año 2006, obtenidas del “*Informe Inventarios GEI 1990-2006*” del Ministerio de Medio Ambiente. De todas las actividades industriales, el uso de disolventes constituye más del 50% de las emisiones totales de estos compuestos, y

si se añaden las actividades de procesado de energía, estas dos actividades engloban más del 85% de las emisiones totales.

La Directiva 2001/81/ CE, del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2001, sobre techos nacionales de emisión de determinados contaminantes atmosféricos, tiene como objeto limitar las emisiones de diferentes contaminantes. En concreto, la directiva se aplica a todas las fuentes resultantes de actividades humanas que generen los siguientes contaminantes: amoníaco (NH_3), óxidos de nitrógeno (NO_x), dióxido de azufre (SO_2) y compuestos orgánicos volátiles (COV). Para alcanzar su cometido la directiva establece unos techos nacionales de emisión, para el año 2010 para los contaminantes considerados. En particular, para el caso de España, el techo de emisión de COVs es de 662 kt/año y en el año 2006 las emisiones se encontraban en 965 kt/año (Tabla 1.3). Esto pone de manifiesto el enorme esfuerzo que aún queda por realizar para reducir las emisiones de estos compuestos.

Tabla 1.3. Emisiones de COVNM en España por sector de actividad (cifras en kt).

	Año						
	1990	1995	2002	2003	2004	2005	2006
Total (Emisión bruta)	1092.42	1030.35	1022.43	1038.82	1027.25	989.94	964.61
Procesado de la energía	570.14	547.52	412.94	402.38	382.88	365.66	343.14
Procesos industriales	56.92	46.70	66.31	60.45	67.23	63.69	68.60
Uso de disolventes y otros productos	395.65	364.38	480.04	490.45	501.81	500.43	491.07
Agricultura	57.89	55.89	42.97	64.82	54.88	40.27	40.27
Tratamiento y eliminación de residuos	13.83	15.87	20.17	20.72	20.45	19.89	21.53

Además, dada su importancia como contaminantes, el Consejo de la Unión Europea aprobó el 11 de marzo de 1999 la Directiva 1999/13/CE relativa a la limitación de las emisiones de COV debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones. Para complementar la normativa anterior, el 21 de abril de 2004 se aprobó la Directiva 2004/42/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, relativa a la limitación de las emisiones de COV debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas pinturas y barnices y en los productos de renovación del acabado de vehículos, por la que se modifica la Directiva 1999/13/CE. Ambas directivas se trasladaron al derecho español en sus Reales Decretos 177/2003 y 227/2006, por los que se limitan las emisiones de COV.

Por último, existen dos Reales Decretos que regulan las emisiones de COV de las gasolinas: El Real Decreto 2102/1996, de 20 de septiembre, sobre el control de emisiones de COV resultantes de almacenamiento y distribución de gasolinas desde las terminales a las estaciones de servicio y el Real Decreto 1437/2002, de 27 de diciembre, por el que se adecuan las cisternas de gasolina al Real Decreto 2102/96.

1.4.2 Métodos de eliminación de COVs

Como consecuencia de las restricciones legislativas cada día más estrictas, se hace necesario seleccionar el tratamiento más adecuado para cada corriente de gas contaminado. Los parámetros a tener en cuenta son el flujo, naturaleza y carga del contaminante, los límites de emisión exigidos y la presencia de sólidos en la corriente gaseosa.

La modificación de equipos y procesos (cambios en las condiciones de operación, sustitución de alguna materia prima, reducción de los gases de escape, etc.) deben ser la primera alternativa tenida en cuenta para evitar la emisión de COVs a la atmósfera. Sin embargo, la mayoría de las veces, o no es posible, o si lo es no se consigue eliminar totalmente la emisión de COVs y es necesario algún tipo de procesamiento adicional de los efluentes en el punto de emisión (*"end of pipe treatment"*) para alcanzar los niveles exigidos²⁷⁹. Cuando esto ocurre, existen dos conjuntos de técnicas para reducir las emisiones de COVs: destructivas y no destructivas. Las primeras conllevan una transformación química de los COVs en compuestos inertes o al menos de menor peligrosidad. Las segundas se caracterizan porque retienen o eliminan de la corriente gaseosa dichos compuestos pero sin transformarlos. En este último caso, la depuración ocurre por un cambio de fase del compuesto contaminante.

A continuación se enumeran los métodos más empleados para la eliminación de COVs²⁸⁰.

1.- Métodos no destructivos.

- Adsorción.
- Concentración.
- Condensación.
- Absorción/desabsorción.

2.- Métodos destructivos.

- Combustión térmica.
- Combustión térmica regenerativa.

- Oxidación catalítica.
- Filtración biológica.
- Degradación con ultravioletas.

En esta tesis se analiza la oxidación catalítica de COVs, empleando catalizadores de Pd soportados sobre carbones activos obtenidos mediante activación química de diferentes residuos biomásicos.

1.4.3 Oxidación catalítica de COVs

La oxidación catalítica, también llamada incineración o combustión catalítica, es una de las técnicas que ha atraído más atención en los últimos años. Tiene la ventaja de que permite la destrucción de los compuestos a temperaturas significativamente más bajas (200-500 °C) a las que se emplean en la combustión térmica, evitando la formación de subproductos no deseados (tales como dioxinas y óxidos de nitrógeno). Supone, además, un considerable ahorro energético^{279,281}. Una ventaja adicional de esta técnica es su gran versatilidad. Así, dependiendo de los COV a tratar y de la presencia de otras moléculas en la corriente, se elegirán unos catalizadores u otros.

Sin embargo, presenta el inconveniente de la sensibilidad del catalizador frente a partículas que pueden envenenarlo, por lo que suele requerir frecuentes intervenciones de mantenimiento para limpieza. Además, el catalizador envejece, siendo notable el coste de reposición del mismo.

Los catalizadores para oxidación catalítica de COVs pueden dividirse en catalizadores de metal precioso soportado y catalizadores de óxidos metálicos²⁸². En

general, los catalizadores de óxidos metálicos presentan una menor actividad que los de metal precioso soportado, pero tienen la ventaja de ser más resistentes al envenenamiento y tener menor precio.

1.4.3.1 Oxidación de COVs sobre catalizadores carbonosos

En la bibliografía se encuentran muchos trabajos de oxidación de COVs sobre diferentes tipos de catalizadores. Entre los sustratos más ampliamente analizados se encuentran la alúmina²⁸³⁻²⁹¹, los óxidos metálicos²⁹²⁻²⁹⁷ y las zeolitas²⁹⁸⁻³⁰², además de otros tipos de sustratos^{303,304}. En cuanto a los COVs analizados, en general, en la bibliografía se distingue entre compuestos orgánicos volátiles clorados (COVCs) y no clorados (COVs). Entre los COVs se ha prestado una especial atención a la oxidación catalítica de benceno, tolueno y xileno (BTX), debido a que se encuentran comúnmente en los flujos de salida de procesos industriales.

Sin embargo, los estudios de oxidación catalítica de COVs sobre soportes carbonos son más escasos, debido, fundamentalmente, a la baja resistencia a la oxidación de este tipo de soporte. A pesar de este inconveniente existen algunas publicaciones que analizan la oxidación catalítica de COVs sobre carbones activos impregnados con metales³⁰⁵⁻³¹¹. Chuang et al³⁰⁵ prepararon anillos Raschig recubiertos con una capa de carbón tratados con HF y Teflón y los impregnaron con Pt. A una temperatura de oxidación de 150 °C, se producía la conversión completa de formaldehído en CO₂ y H₂O. La cinética de la reacción se describió por un mecanismo del tipo Mars-van Krevelen³⁰⁶. En un estudio posterior, Zhang et al³⁰⁷ examinaron la eficacia de un catalizador de Pt soportado sobre carbón activo para la oxidación de COVs a temperaturas menores de 200 °C. En presencia de vapor de agua, la actividad

de un catalizador Pt/carbón activo era incluso superior a la de un catalizador Pt/alúmina. Hay que resaltar que uno de los principales problemas del uso de catalizador de Pt y/o Pd soportados sobre materiales inorgánicos como alúminas, sílices o zeolitas es que sufren una significativa desactivación en presencia de vapor de agua. Wu y Chang³⁰⁸ prepararon catalizadores de Pt soportados sobre carbón activo para la oxidación de tolueno. La oxidación completa de tolueno (<100 ppm) en CO₂ y H₂O se producía a temperaturas menores de 200 °C. Se propuso un mecanismo de reacción y se concluyó que la velocidad de oxidación aumentaba como consecuencia de la hidrofobicidad de la superficie del carbón activo. En otro estudio Wu et al³⁰⁹ alcanzaron idéntica conclusión. Alvim-Ferraz et al^{310,311} examinaron la oxidación catalítica de diferentes COVs, entre ellos el tolueno y el benceno, sobre carbones activos impregnados con óxidos de Cr y Co. La impregnación se realizó antes y después del proceso de activación para investigar su influencia en el desarrollo de la estructura porosa del catalizador. La actividad catalítica aumentaba con el área aparente, el volumen de poro y el contenido metálico del catalizador. El Co mostraba actividades catalíticas superiores al Cr. Petrosius et al³¹² analizaron la oxidación catalítica de diferentes compuestos orgánicos volátiles clorados sobre carbones activos impregnados con diferentes óxidos metálicos tales como óxidos de Cr, Ti, Sb, V, Co y Fe. Se evaluó la actividad de cada catalizador en la oxidación catalítica de diclorometano. Los autores comprobaron que el catalizador de óxido de cromo era el más activo, aunque subrayaron el hecho de que algunos de los carbones activos no impregnados mostraban actividades muy significativas en la oxidación. El exceso de agua en la corriente a tratar no solo no inhibía la reacción sino que a bajas temperaturas incluso aumentaba la actividad, lo que supone una importante ventaja frente al empleo de otros sustratos inorgánicos. Álvarez-Merino et al³¹³ utilizaron óxido de tungsteno soportado sobre carbón activo para analizar la oxidación catalítica

de tolueno. La actividad de los catalizadores aumentaba con el contenido en óxido de tungsteno, según los autores como consecuencia de un aumento de la acidez del catalizador. Es conocido que la acidez de los catalizadores favorece las reacciones de oxidación de compuestos orgánicos³¹⁴⁻³¹⁵. Lu et al³¹⁶ utilizaron un carbón activo comercial como soporte para fases activas de Cu, Co, Fe y Ni para oxidar catalíticamente benceno, tolueno y xileno (BTX). La deposición se realizó mediante un proceso que permitía obtener fases activas bien dispersas en forma de partículas nanométricas. La actividad de la oxidación catalítica de tolueno seguía la secuencia Cu>Co>Fe>Ni. Por otro lado la actividad del catalizador soportado con Cu respecto del COV seguía la secuencia siguiente xileno>tolueno>benceno. Kang y Lee³¹⁷ utilizaron carbones previamente oxidados con una corriente de O₂/N₂ a 425 °C como soporte para catalizadores de óxido de cromo. Los autores observaron mediante XPS como la introducción de grupos oxigenados favorecía la formación de iones de cromo de elevada valencia, concretamente Cr⁶⁺, sobre la superficie del carbón durante la impregnación. La elevada valencia de los iones de cromo formados aumentaba la acidez superficial del carbón y proporcionaba una mayor cantidad de sitios de adsorción mejorando la actividad final del catalizador en la oxidación de diclorometano. Gaur et al³¹⁸ estudiaron la oxidación catalítica de m-xileno y tolueno sobre fibras de carbón activo con Co, Cr, Ni y Cu. La oxidación catalítica se realizó siempre a temperaturas inferiores a 300 °C para evitar la combustión del catalizador carbonoso. Se mostró que la actividad de los catalizadores en el intervalo de temperaturas entre 150 y 300 °C seguía el orden siguiente Ni>Co>Cu>Cr (casi opuesto al observado por Lu et al³¹⁶). El aumento de la cantidad de Ni soportado sobre el carbón activo mostraba un efecto positivo en la actividad hasta cantidades de un 5%. Si se aumentaba más la cantidad de metal, la actividad del catalizador disminuía como consecuencia de la formación de cristales metálicos de mayor tamaño que

causaban el bloqueo de parte de los micro y mesoporos del carbón. Los autores propusieron un modelo cinético consistente en varias reacciones secuenciales comenzando por la adsorción del COV, a continuación este compuesto se oxidaba para formar un complejo transicional y finalmente se producía la descomposición en CO₂ y H₂O, siendo esta última etapa considerada como el paso controlante de la reacción.

Bibliografía

- ¹ J de D López-González, F Martínez-Vilchez, F Rodríguez-Reinoso. Preparation and characterization of active carbons from olive stones. *Carbon* **1980**, 18, 413-418.
- ² F Rodríguez-Reinoso, M Molina-Sabio. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. *Carbon* **1992**, 30, 1111-1118.
- ³ MT González, M Molina-Sabio, F Rodríguez-Reinoso. Steam activation of olive stone chars, development of porosity. *Carbon* **1994**, 32, 1407-1413.
- ⁴ JC Gonzalez, MT Gonzalez, M Molina-Sabio, F Rodriguez-Reinoso, A Sepulveda-Escribano. Porosity of activated carbons prepared from different lignocellulosic materials. *Carbon* **1995**, 33, 1175-1177.
- ⁵ A Baçaoui, A Yaacoubi, A Dahbi, C Bennouna, R Phan Tan Luu, FJ Maldonado-Hodar, J Rivera-Utrilla, C Moreno-Castilla. Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. *Carbon* **2001**, 39, 425-432.
- ⁶ C Moreno-Castilla, F Carrasco-Marín, MV López-Ramón, MA Alvarez-Merino. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons. *Carbon* **2001**, 39, 1415-1420.
- ⁷ R Ubago-Pérez, F Carrasco-Marín, D Fairén-Jiménez, C Moreno-Castilla. Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones. *Microp Mesop Mat* **2006**, 92, 64-70.
- ⁸ J Rodríguez-Mirasol, T Cordero, JJ Rodríguez. High-temperature carbons from kraft lignin. *Carbon* **1996**, 34, 43-52.
- ⁹ E González Serrano, T Cordero, J Rodríguez-Mirasol, JJ Rodríguez. Development of porosity upon chemical activation of kraft lignin with ZnCl₂. *Ind Eng Chem Res* **1997**, 36, 4832-4838.
- ¹⁰ J Rodríguez-Mirasol, T Cordero, JJ Rodríguez. Activated carbons from carbon dioxide partial gasification of eucalyptus kraft lignin. *Energy& Fuels* **1993**, 7, 133-139.
- ¹¹ N Tancredi, T Cordero, J Rodríguez-Mirasol, JJ Rodríguez. Activated carbons from Uruguayan eucalyptus wood. *Fuel* **1996**, 75, 1701-1706.
- ¹² J Rodríguez-Mirasol, T Cordero, JJ Rodríguez. Preparation and characterization of activated carbons from eucalyptus kraft lignin *Carbon* **1993**, 31, 87-95.
- ¹³ O Ioannidou, A Zabaniotou. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2007**, 11, 1966-2005.
- ¹⁴ JM Dias, MCM Alvim-Ferraz, MF Almeida, J Rivera-Utrilla, M Sánchez-Polo. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *J Environ Manag* **2007**, 85, 833-846.

-
- ¹⁵ JS Macedo, L Otubo, OP Ferreira, IF Gimenez, IO Mazali, LS Barreto. Biomorphic activated porous carbons with complex microstructures from lignocellulosic residues. *Microp Mesop Mat* **2008**, 107, 276-285.
- ¹⁶ P Álvarez, C Blanco, M Granda. The adsorption of chromium (VI) from industrial wastewater by acid and base-activated lignocellulosic residues. *J Hazard Mat* **2007**, 144, 400-405.
- ¹⁷ E Sjostrom. *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*. Academic Press, Nueva York, 1981.
- ¹⁸ WG Glaser, ES Sarkanen (Edts.). *Lignin: Properties and Materials*. American Chemical Society. Washington DC, 1989.
- ¹⁹ J Rodríguez-Mirasol, T Cordero, JJ Rodríguez. High-temperature carbons from kraft lignin. *Carbon* **1995**, 34, 43-52.
- ²⁰ J Rodríguez-Mirasol. *Estudio de la Carbonización y Activación de Lignina kraft de Eucalipto*. Tesis Doctoral, Universidad de Málaga, 1991.
- ²¹ E González-Serrano. *Estudio de la Activación Química con ZnCl₂ de la Lignina kraft*. Tesis Doctoral, Universidad de Málaga, 1996.
- ²² E Gonzalez-Serrano, T Cordero, J Rodriguez-Mirasol, L Cotoruelo, JJ Rodríguez. Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H₃PO₄ activation of lignin from kraft black liquors. *Water Research* **2004**, 38, 3043-3050
- ²³ C Pedrero, T Cordero, J Rodríguez-Mirasol, JJ Rodríguez. Carbon molecular sieves from lignin. Carbon'99, Charleston, SC, 1999.
- ²⁴ C Pedrero, T Cordero, J Rodríguez-Mirasol, JJ Rodríguez. Preparation of carbon molecular sieves by chemical vapor infiltration of lignin based microporous carbon. Carbon'01, Lexington, KEN, 2001.
- ²⁵ M Lallave, J Bedia, R Ruiz-Rosas, J Rodríguez-Mirasol, T Cordero, JC. Otero, M Marquez, A Barrero, IG Loscertales. Filled and hollow carbon nanofibers by coaxial electrospinning of alcell lignin without binder polymers. *Adv Mater* **2007**, 19, 4292-4296
- ²⁶ E Adler. Lignin chemistry - past, present and future. *Wood Sci Technol* **1977**, 11, 169-218.
- ²⁷ MT González, F Rodríguez-Reinoso, AN García, A Marcilla. CO₂ activation of olive stones carbonized under different experimental conditions. *Carbon* **1997**, 35, 159-162.
- ²⁸ MA Rodríguez-Valero, M Martínez-Escandell, M Molina-Sabio, F Rodríguez-Reinoso. CO₂ activation of olive stones carbonized under pressure. *Carbon* **2001**, 39, 320-323.
- ²⁹ PT Williams, AR Reed. Pre-formed activated carbon matting derived from the pyrolysis of biomass natural fiber textile waste. *J Anal Appl Pyrolysis* **2003**, 70, 563-577.
- ³⁰ PT Williams, AR Reed. High grade activated carbon matting derived from the chemical activation and pyrolysis of natural fibre textile waste. *J Anal Appl Pyrolysis* **2004**, 71, 971-986.
-

- ³¹ RJ Braddock. *Handbook of citrus by-products processing technology*. John Wiley and Sons, New York, 1999.
- ³² F Márquez-Montesinos, T Cordero, J Rodríguez-Mirasol, JJ Rodríguez. CO₂ and steam gasification of a grapefruit skin char. *Fuel* **2002**, 81, 423-429.
- ³³ JV Ibarra, R Moliner, JM Palacios. Catalytic effects of zinc chloride in the pyrolysis of Spanish high sulphur coals. *Fuel* **1991**, 70, 727-732.
- ³⁴ MR Khan, RG Jenkins. Influence of K and Ca additives in combination on swelling, plastic and devolatilization properties of coal at elevated pressure. *Fuel* **1989**, 68, 1336-1339.
- ³⁵ V Verheyen, M Jagtoyen, F Derbyshire. Activated carbons from bituminous coals, a comparison of H₂PO₄ and KOH activants *Prep Pap Am Chem Soc., Div Fuel Chem* **1993**, 38, 400-407.
- ³⁶ M Jagtoyen, F Derbyshire. Activated carbon from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation. *Carbon* **1998**, 36, 1085-1097.
- ³⁷ F Rodríguez-Reinoso. *Porosity in Carbons: Characterization and Applications*. Ed. JW de Patrick, E Arnold. Londres (1995) p. 253.
- ³⁸ LR Radovic, F Rodríguez-Reinoso. *Chemistry and Physics of Carbons*. Ed. P.A. Thrower. Marcel Dekker, Nueva York, Vol 25 (1997) p. 243.
- ³⁹ LR Radovic, C Sudhakar. *Introduction to Carbon Technologies*. Ed. H Marsh, EA Heintz, F Rodríguez-Reinoso. Secretariado de Publicaciones, Universidad de Alicante, Alicante (1997) p.107.
- ⁴⁰ I Martín-Gullón, C Prado-Burguete, F Rodríguez-Reinoso. Effect of carbon properties on the preparation and activity of carbon-supported molybdenum sulfide catalysts. *Carbon* **1993**, 31, 1099-1105.
- ⁴¹ J Laine, M Labady, F Severino, S Yunes. Sink effect in activated carbon-supported hydrodesulfurization catalysts. *J Catal* **1997**, 166, 384-387.
- ⁴² F Rodríguez-Reinoso, C Salinas-Martínez de Lecea, A Sepúlveda-Escribano, JD López-Gonzalez. Platinum catalysts supported on activated carbons : I. Preparation and characterization. *J Catal* **1986**, 99, 171-183.
- ⁴³ V Macheck, J Hanika, K Sporka, V Ruzicka, J Kunz. *Coll Czech Chem Commun* **1981**, 46, 3270.
- ⁴⁴ F Derbyshire, VHJ de Beer, GMK Abotsi, AW Scaroni, JM Solar, DJ Skrovanek. The influence of surface functionality on the activity of carbon-supported catalysts. *Appl Catal* **1986**, 27, 117-131.
- ⁴⁵ C Prado-Burguete, A Linares-Solano, F Rodríguez-Reinoso, C Salinas-Martínez de Lecea. The effect of oxygen surface groups of the support on platinum dispersion in Pt/carbon catalysts. *J Catal* **1989**, 115, 98-106.
- ⁴⁶ C Prado-Burguete, A Linares-Solano, F Rodríguez-Reinoso, C Salinas-Martínez de Lecea. The effect of carbon support and mean Pt particle size on hydrogen chemisorption by carbon supported Pt catalysts. *J Catal* **1991**, 128, 397-404.

- ⁴⁷ DL Trim. *Catálisis*. Vol. 4. The Royal Society of Chemistry, Londres (1981) p.210.
- ⁴⁸ GS Szymanski, G Rychlicki. Influence of oxygen surface groups in catalytic dehydration and dehydrogenation of 2-butanol promoted by carbon catalysts. *Carbon* **1991**, 29, 489-498.
- ⁴⁹ JX Zhao, RC Bradt, PL Walker Jr. Effect of air oxidation at 873 K on the mechanical properties of a carbon-carbon composite. *Carbon* 1985, 23, 9-13.
- ⁵⁰ PL Walter, F Rusinko, LG Austin. *Advances in Catalysis*. Ed. DD Eley, PW Sherwood, PB Weisz. Academic Press, Nueva York, Vol 11, (1959) pp. 133-221.
- ⁵¹ LE Jones, PA Thrower, PL Walker. Reactivity and related microstructure of 3d carbon/carbon composites. *Carbon* **1986**, 24, 51-59.
- ⁵² EJ Hippo, RG Jenkins, PL Walker. Enhancement of lignite char reactivity to steam by cation addition. *Fuel* **1977**, 58, 338-344.
- ⁵³ RG Jenkins, SP Naudi, PL Walker. Reactivity of heat-treated coals in air at 500 °C. *Fuel* **1973**, 52, 288-293.
- ⁵⁴ TK Hirai, T Goto. Oxidation of CVD Si₃N₄ at 1550° to 1650°C. *J Am Ceramic Soc* **1980**, 63, 419-424.
- ⁵⁵ V Strelko, M Streat, O Kozynchenko. Preparation, characterization and sorptive properties of polymer based phosphorus-containing carbon. *Reactive Funct Polym* **1999**, 41, 245-253.
- ⁵⁶ EJ Hippo, N Murdie, A Hyjazie. The role of active sites in the inhibition of gas-gas reactions. *Carbon* **1989**, 27, 689-695.
- ⁵⁷ JB Lewis. *Modern aspects of graphite technology*. Ed. LCF Blackman. Academic Press, Nueva York (1970) p. 149.
- ⁵⁸ YL Lee, LR Radovic. Oxidation inhibition effects of phosphorus and boron in different carbon fabrics. *Carbon* **2003**, 41, 1987-1997.
- ⁵⁹ LE Jones, PA Thrower. The effect of boron on carbon fiber microstructure and reactivity. *J Chim Phys* **1987**, 84, 1431-1438.
- ⁶⁰ LR Radovic, M Karra, K Skokova, PA Thrower. The role of substitutional boron in carbon oxidation. *Carbon* **1972**, 36, 1841-1854.
- ⁶¹ DW McKee. Effect of adsorbed phosphorus oxychloride on the oxidation behavior of graphite. *Carbon* **1972**, 10, 491-497.
- ⁶² DW McKee, CL Spiro, EJ Lamby. The inhibition of graphite oxidation by phosphorus additives. *Carbon* **1984**, 22, 285-290.
- ⁶³ S Labruquère, P Pailler, R Naslain, B Desbat. Oxidation inhibition of carbon fibre performs and C/C composites by H₃PO₄. *J Eur Ceram Soc* **1998**, 18, 1953-1960

-
- ⁶⁴ DW McKee. *Oxidation protection of carbon materials*. En: Thrower PA, editor. Chemistry and physics of carbon, vol. 23. Nueva York: Marcel Dekker; 1991. pp. 173–232.
- ⁶⁵ SG Oh, NM Rodríguez. In situ electron microscopy studies of the inhibition of graphite oxidation by phosphorus. *J Mater Res* **1993**, 8, 2879–2888.
- ⁶⁶ X Wu, CG Pantano, LR Radovic. Inhibition of catalytic oxidation by boron and phosphorus. In: The international carbon conference. Lexington, USA, 2001. P2.33
- ⁶⁷ TL Dhami, OP Bahl, BR Awasthy. Oxidation-resistant carbon–carbon composites up to 1700 °C. *Carbon* **1995**, 33, 479–490.
- ⁶⁸ WM Lu, DDL Chung. Oxidation protection of carbon materials by acid phosphate impregnation. *Carbon* **2002**, 40, 1249–1254
- ⁶⁹ WF Wilson, E Tenn. Oxidation retardant for graphite. US patent 4.439.491, 1984
- ⁷⁰ LE McAllister, NE Jannasch. Barrier coating and penetrant providing oxidation protection for carbon–carbon materials. US patent 4.837.073, 1989.
- ⁷¹ J-C Cavalier, A Nale. Process for obtaining an article made of a carbon-containing composite materials protected against oxidation. US patent 5.102.689, 1992.
- ⁷² ER Stover, RP Dietz. Inhibition of catalyzed oxidation of carbon–carbon composites. US patent 5.401.440, 1995.
- ⁷³ ER Stover. Method of inhibiting catalyzed oxidation of carbon–carbon composites. US patent 5.759.622, 1998.
- ⁷⁴ TB Walker, LA Booker. Inhibition of catalytic oxidation in carbon–carbon composite friction materials. In: The international carbon conference. Berlin, Alemania, 2000. pp. 235–236.
- ⁷⁵ JF Rakaszawski, WE Parker. The effect of group IIIA–VIA elements and their oxides on graphite oxidation. *Carbon* **1964**, 2, 53–63.
- ⁷⁶ T Durkic, A Peric, M Lausevic, A Dekanski, O Neskovic, M Veljkovic, Z Lausevic. Boron and phosphorus doped glassy carbon: I. Surface properties. *Carbon* **1997**, 35, 1567–1572
- ⁷⁷ EJ Hippo, N Murdie, W Kowbel. The effect of acid treatments on subsequent reactivity of carbon–carbon composites. *Carbon* **1989**, 27, 331–336.
- ⁷⁸ SA Suvorov, EV Chaikun, SL Korobkin, GS Sokolova. Protective mechanism of phosphorus-containing coatings. *Ceramics Abstracts* **1988**, 9, 24–27.
- ⁷⁹ X Wu, LR Radovic. Inhibition of catalytic oxidation of carbon/carbon composites by phosphorus *Carbon* **2006**, 44, 141–151.
- ⁸⁰ PB Venuto, PS Landis. *Adv Catal* **1968**, 18, 259–371.

-
- ⁸¹ OV Krylov. *Catalysis by nonmetals*. Academic Press, Nueva York, EEUU, 1970, p 115.
- ⁸² H Knözinger. Specific poisoning and characterization of Ca- talytically active oxide surfaces. *Adv Catal* **1975**, 25, 184-271.
- ⁸³ F Pepe, C Angeletti, S de Rossi. Catalytic behavior and surface chemistry of the ZnO/Al₂O₃ system for the decomposition of 2-propanol. *J Catal* **1989**, 118,1-9.
- ⁸⁴ MM Wu, WW Kaeding. Conversion of methanol to hydrocarbons : II. Reaction paths for olefin formation over HZSM-5 zeolite catalyst. *J Catal* **1984**, 88, 478-489.
- ⁸⁵ A Gervasini, A Auroux. Acidity and basicity of metal oxide surfaces II. Determination by catalytic decomposition of isopropanol. *J Catal* **1991**, 131, 190-198.
- ⁸⁶ AT Aguayo, AG Gayubo, R Vivanco, M Olazar, J Bilbao. Role of acidity and microporous structure in alternative catalysts for the transformation of methanol into olefins. *Appl Catal A* **2005**, 283, 197-207.
- ⁸⁷ D Chen, K Moljord, T Fuglerud, A Holmen The effect of crystal size of SAPO-34 on the selectivity and deactivation of the MTO reaction. *Microp Mesop Mat* **1999**, 29, 191-203.
- ⁸⁸ M Stöcker. Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behaviour. *Microp Mesop Mat* **1999**, 29, 3-48.
- ⁸⁹ SD Kim, SC Baek, YJ Lee, KW Jun, MJ Kim, IS Yoo. Effect of g-alumina content on catalytic performance of modified ZSM-5 for dehydration of crude methanol to dimethyl ether. *App Catal A* **2006**, 309, 139-143.
- ⁹⁰ SR Segal, KA Carrado, CL Marshall, KB Anderson. Catalytic decomposition of alcohols, including ethanol, for in situ H₂ generation in a fuel stream using a layered double hydroxide-derived catalyst. *Appl Catal A* **2003**, 248, 33-45.
- ⁹¹ EA El-Katatny, SA Halawy, MA Mohamed, MI Zaki. Recovery of ethene-selective FeO_x/Al₂O₃ ethanol dehydration catalyst from industrial chemical wastes. *Appl Catal A* **2000**, 199, 83-92.
- ⁹² M Ai. The oxidation activity and acid-base properties of SnO₂-based binary catalysts : I. The SnO₂---V₂O₅ system. *J Catal* **1975**, 40, 318-326.
- ⁹³ Q Zhuang, JM Miller. ZrO₂/SiO₂ mixed oxides as catalysts for alcohol dehydration. *Appl Catal A* **2001**, 209, L1-L9.
- ⁹⁴ JR Sohn, HJ Jang. Correlation between the infrared band frequency of the silanol bending vibration in TiO₂---SiO₂ catalysts and activity for acid catalysis. *J Catal* **1991**, 132, 563-565.
- ⁹⁵ V Macho, M Králik, E Jurecekova, J Hudec, L Jurecek Dehydration of C₄ alkanols conjugated with a positional and skeletal isomerisation of the formed C₄ alkenes. *Appl Catal A* **2001**, 214, 251-257.
- ⁹⁶ PJ Skrdla, C Lindemann. Dehydration of 2-butanol by a sulfated zirconia/γ-alumina mixed metal oxide catalyst inside a gas chromatograph injection port. *Appl Catal A* **2003**, 246, 227-235.
-

-
- ⁹⁷ S Sato, R Takahashi, N Yamamoto, E Kaneko, H Inoue. Vapor-phase dehydration of 1,5-pentanediol into 4-penten-1-ol. *Appl Catal A* **2008**, 334, 84-91.
- ⁹⁸ S Sato, R Takahashi, T Sodesawa, A Igarashi, H Inoue. Catalytic reaction of 1,3-butanediol over rare earth oxides. *Appl Catal A* **2007**, 328, 109-116.
- ⁹⁹ A Igarashi, N Ichikawa, S Sato, R Takahashi, T Sodesawa. Dehydration of butanediols over CeO₂ catalysts with different particle sizes. *Appl Catal A* **2006**, 300, 50-57.
- ¹⁰⁰ J Tejero, C Fité, M Iborra, JF Izquierdo, R Bringué, F Cunill. Dehydration of 1-pentanol to di-n-pentyl ether catalyzed by a microporous ion-exchange resin with simultaneous water removal. *Appl Catal A* **2006**, 308, 223-230.
- ¹⁰¹ JM Campelo, A Garcia, JF Herencia, D Luna, JM Marinas, AA Romero. Conversion of Alcohols , α -Methylated Series, on ALPO₄ Catalysts. *J Catal* **1995**, 151, 307-314.
- ¹⁰² J March. *Advanced organic chemistry. Reactions, mechanism and structure*. John Wiley and Sons, 4th ed, Nueva York, EEUU ,1992, pp 982-1010
- ¹⁰³ MA Aramendia, V Borau, C Jiménez, JM Marinas, A Parras, FJ Urbano. Magnesium oxides as Basic catálisis for organic processes. Study of the dehydrogenation-dehydration of 2-propanol. *J Catal* **1996**, 161, 829-838.
- ¹⁰⁴ JB Nagy, JP Lange, A Gourgue, P Bodart, Z Gabelita. *Catalysis by acid and bases*. Elsevier, Amsterdam, Holanda , 1985, p 127.
- ¹⁰⁵ MP Rosynek, RJ Koprowski, GN Dellisante. The nature of catalytic sites on lanthanum and neodymium oxides for dehydration/dehydrogenation of ethanol. *J Catal* **1990**, 122, 80-94.
- ¹⁰⁶ G Larsen, E Lotero, LM Petkovic DS Shobe Alcohol dehydration reactions over tungstated zirconia catalysts. *J Catal* **1997**, 169, 67-75.
- ¹⁰⁷ ME Manríquez, T López, R Gómez, J Navarrete. Preparation of TiO₂-ZrO₂ mixed oxides with controlled acid-basic properties. *J Mol Catal A* **2004**, 220, 229-237.
- ¹⁰⁸ N Satoh, JI Hayashi, H Hattori. Kinetic study of hydrogen adsorption on sulfated zirconia-supported platinum. *Appl Catal A* **2000**, 202, 207-213.
- ¹⁰⁹ JA Wang, X Bokhimi, O Novaro, T López, R Gómez. Effects of the surface structure and experimental parameters on the isopropanol decomposition catalyzed with sol-gel MgO. *J Mol Catal A* **1999**, 145, 291-300.
- ¹¹⁰ H Knözinger, H Büll, K Kochloefl. The dehydration of alcohols on alumina : XIV. Reactivity and mechanism. *J Catal* **1972**, 24, 57-68.
-

- ¹¹¹ H Knözinger, A Schengilia. Influence of steric and inductive effects on product distributions in the dehydration of secondary alcohols on alumina. *J Catal* **1974**, 33, 142-144.
- ¹¹² JL Swecker, AK. Datye. Alcohol dehydration over model nonporous alumina powder. *J Catal* **1990**, 121, 196-201.
- ¹¹³ R Takahashi, S Sato, T Sodesawa, K Arai, M Yabuki Effect of diffusion in catalytic dehydration of alcohol over silica–alumina with continuous macropores. *J Catal* **2005**, 229, 24-29.
- ¹¹⁴ EC DeCanio, VP Nero, JW Bruno. Identification of alcohol adsorption sites on γ -alumina. *J Catal* **1992**, 135, 444-457.
- ¹¹⁵ DE Bryant, WL Kranich. Dehydration of alcohols over zeolite catalysts. *J Catal* **1967**, 8, 8-13.
- ¹¹⁶ E Santacesaria, D Gelosa, E Giorgi, S. Carrà. Role of basic and acid sites in the bimolecular dehydration of alcohols catalyzed by HY zeolite. *J Catal* **1984**, 90, 1-9.
- ¹¹⁷ PA Jacobs, M Tielen, JB Uytterhoeven. Active sites in zeolites: Part 6. Alcohol dehydration over alkali cation-exchanged X and Y zeolites. *J Catal* **1977**, 50, 98-108.
- ¹¹⁸ RM Rioux, MA Vannice. Dehydrogenation of isopropyl alcohol on carbon-supported Pt and Cu–Pt catalysts. *J Catal* **2005**, 233, 147-165.
- ¹¹⁹ RM Rioux, MA Vannice. Hydrogenation/dehydrogenation reactions: isopropanol dehydrogenation over copper catalysts. *J Catal* **2003**, 216, 362-376.
- ¹²⁰ GS Szymanski, G Rychlicki. Importance of oxygen surface groups in catalytic dehydration and dehydrogenation of butan-2-ol promoted by carbon catalysts. *Carbon* **1991**, 29, 489-498.
- ¹²¹ GS Szymanski, G Rychlicki, AP Terzyk. Catalytic conversion of ethanol on carbon catalysts. *Carbon* **1994**, 32, 265-271.
- ¹²² GS Szymaski, G Rychlicki. Catalytic conversion of propan-2-ol on carbon catalysts. *Carbon* **1993**, 31, 247-257.
- ¹²³ C Moreno-Castilla, F Carrasco-Marín, C Parejo-Pérez, MV López Ramón. Dehydration of methanol to dimethyl ether catalyzed by oxidized activated carbons with varying surface acidic character. *Carbon* **2001**, 39, 869-875.
- ¹²⁴ F Carrasco-Marín, A Mueden, C Moreno-Castilla. Surface treated activated carbons as catalysts for the dehydration and dehydrogenation reactions of ethanol. *J Phys Chem B* **1998**, 102, 9239–9244.
- ¹²⁵ DC Tomczak, JL Allen, KR Poeppelmeier. Characterization of the acidic and basic properties of α -LiAlO₂, γ -LiAlO₂, and calcined “HAIO₂” using isopropyl alcohol. *J Catal* **1994**, 146, 155-165

- ¹²⁶ FM Bautista, JM Campelo, A García, D Luna, JM Marinas, AA Romero, MT Siles. Vanadyl-Aluminum binary phosphate: Effect of thermal treatment over its structure and catalytic properties in selective oxidation of aromatic hydrocarbons. *Stud Surf Sci Catal* **2000**, 130, 803-808.
- ¹²⁷ FM Bautista, JM Campelo, A García, D Luna, JM Marinas, AA Romero, MT Siles. Vanadyl-aluminum binary phosphate: Al/V ratio influence on their structure and catalytic behavior in the 2-propanol conversion. *Catal Today* **2003**, 78, 269-280.
- ¹²⁸ MA Aramendia, V Boráu, C Jiménez, JM Marinas, A Porras, FJ Urbano. Magnesium oxides as Basic catalysts for organici processes. *J Catal* **1996**, 161, 829-838.
- ¹²⁹ MA Aramendia, V Boráu, IM García, C Jiménez, A Marinas, JM Marinas, A Porras, FJ Urbano. Comparison of different organic test reactions over acid-base catalysts. *Appl Catal A* **1999**, 184, 115-125.
- ¹³⁰ MA Aramendia, V Boráu, C Jiménez, A Marinas, JM Marinas, JR Ruiz, FJ Urbano. Magnesium-containing mixed oxides as Basic catalysts: base characterization by carbon dioxide TPD-MS and test reactions. *J Mol Catal A* **2004**, 21, 81-90.
- ¹³¹ VK Díez, CR Apesteguía, JI Di Cosimo. Acid-base site requirements for elimination reactions on alkali promoted MgO. *Stud Surf Sci Catal* **2000**, 130, 2219-2224.
- ¹³² VK Díez, CR Apesteguía, JI Di Cosimo. Acid-base properties and active site requirements for elimination reactions on alcali-promoted MgO catalysts. *Catal Today* **2000**, 63, 53-62.
- ¹³³ VK Díez, CR Apesteguía, JI Di Cosimo. Effect of the chemical composition on the catalytic performance of Mg_yAlO_x catalysts for alcohol elimination reactions. *J Catal* **2003**, 215, 220-223.
- ¹³⁴ H Noller, P Andréu, M Hunger. The mechanism of contact elimination, a contribution to understanding the function of polar catalysts. *Angew Chem Int Ed* **1971**, 10, 172-181.
- ¹³⁵ E Iglesia, DG Barton, JA Biscardi, MJL Gines, SL Soled. Bifunctional pathways in catalysis by solid acids and bases. *Catal Today* **1997**, 38, 339-360.
- ¹³⁶ H Hattori. Heterogeneous basic catalysis. *Chem Rev* **1995**, 95, 537-558.
- ¹³⁷ P Bertuau, M Ruwet, B Delmon. *Bull Soc Chim Belg* **1985**, 94, 859.
- ¹³⁸ S Delsarte, P Grange. Butan-1-ol and butan-2-ol dehydration on nitrated aluminophosphates: influence of nitridation on reaction pathways. *App Catal A* **2004**, 259, 269-279.
- ¹³⁹ P Thomasson, OS Tyagi, H Knözinger. Characterisation of the basicity of modified MgO-catalysts. *App Catal* **1999**, 181, 181-188.
- ¹⁴⁰ C Lahousse, J Bachelier, JC Lavalley, H Lauron-Pernot, AM Le Govic. Validity of using isopropanol decomposition as a test-reaction for the characterization of metal oxides basicity; comparison with results obtained from methylbutynol decomposition. *J Mol Catal* **1994**, 87, 329-332.

- ¹⁴¹ T López, R Gómez, ME Llanos, E López-Salinas. Acidic-base properties of silica-magnesia sol-gel mixed oxides: use of 2-butanol as test reaction. *Mater Lett* **1999**, 38, 283-288.
- ¹⁴² CD Baertsch, KT Komala, YH Chua, E Iglesia. Genesis of Brønsted acid sites during dehydration of 2-butanol on tungsten oxide catalysts. *J Catal* **2002**, 205, 44-57.
- ¹⁴³ J Macht, CD Baertsch, M May-Lozano, SL Soled, Y Wang, E Iglesia. Support effects on Brønsted acid site densities and alcohol dehydration turnover rates on tungsten oxide domains. *J Catal* **2004**, 227, 479-491.
- ¹⁴⁴ H Knozinger, R Khone. The dehydration of alcohols over alumina: I. The reaction scheme. *J Catal* **1966**, 5, 264-270.
- ¹⁴⁵ H Marsh, WFK Wynne-Jones. The surface properties of carbon-I the effect of activated diffusion in the determination of surface area. *Carbon* **1964**, 1, 269-279.
- ¹⁴⁶ AG Gayubo, AM Tarrio, AT Aguayo, M Olazar, J Bilbao. Kinetic modelling of the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons on a HZSM-5 zeolite. *Ind Eng Chem Res* **2001**, 40, 3467-3474.
- ¹⁴⁷ AT Aguayo, AG Gayubo, AM Tarrio, A Atutxa, J Bilbao. Study of operation variables in the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons on an HZSM-5 zeolite. *J Chem Technol Biotechnol* **2002**, 77, 211-216.
- ¹⁴⁸ S Golay, R Doepper, A Renten. Reactor performance enhancement under periodic operation for the ethanol dehydration over γ -alumina, a reaction with a stop-effect. *Chem Eng Sci* **1999**, 54, 4469-4474.
- ¹⁴⁹ G Chen, S Li, F Jiao, Q Yuan. Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts in microchannel reactors. *Catal Today* **2007**, 125, 111-119.
- ¹⁵⁰ RL van Mao, TM Nugyen, GP McLaughlin. The bioethanol-to-ethylene ,B.E.T.E., process. *Appl Catal* **1989**, 48, 265-277.
- ¹⁵¹ P Berteau, B Delmon. Modified Aluminas: Relationship between activity in 1-butanol dehydration and acidity measured by NH_3 TPD. *Catal Today* **1989**, 5, 121-137.
- ¹⁵² T Zaki. Catalytic dehydration of ethanol using transition metal oxide catalysts. *J Colloid Interf Sci* **2005**, 284, 606-613.
- ¹⁵³ GA El-Shobaky, MM Doheim, AM Goza, HA El-Boohy. Catalytic conversion of ethanol over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MgO}$ system treated with γ -irradiation. *Mater Lett* **2002**, 57, 525-531.
- ¹⁵⁴ BM Abu-Zied, AM El-Awad. The synergism of cadmium on the catalytic activity of Cd-Cr-O system: II. Ethanol decomposition, catalysts reducibility, and in situ electrical conductivity measurements. *J Mol Catal A* **2001**, 176, 227-246.
- ¹⁵⁵ X Gao, IE Wachs. Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties. *Catal Today* **1999**, 51, 233-254.

- ¹⁵⁶ J Haber, K Pamin, L Matachowski, B Napruszewska, J Poltowicz. Potassium and silver salts of tungstophosphoric acid as catalysts in dehydration of ethanol and hydration of ethylene. *J Catal* **2002**, 207, 296-306.
- ¹⁵⁷ EA El-Katatny, SA Halawy, MA Mohamed, MI Zaki. Recovery of ethene-selective FeO_x/Al₂O₃ ethanol dehydration catalyst from industrial chemical wastes. *Appl Catal A* **2000**, 199, 83-92.
- ¹⁵⁸ D Varisli, T Dogu, G Dogu. Ethylene and diethyl-ether production by dehydration reaction of ethanol over different heteropolyacid catalysts. *Chem Eng Sci* **2007**, 62, 5349-5352.
- ¹⁵⁹ JI Di Cosimo, VK Díez, M Xu, E Iglesia, CR Apesteguía. Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides. *J Catal* **1998**, 178, 499-510.
- ¹⁶⁰ GC Grunewald, RS Drago. Carbon molecular sieves as catalysts and catalysts supports. *J Am Chem Soc* **1991**, 113, 1636-1639.
- ¹⁶¹ F Carrasco-Marín, A Mueden, C Moreno-Castilla. Surface treated activated carbons as catalysts for the dehydration and dehydrogenation reactions of ethanol. *J Phys Chem B* **1998**, 102, 9239-9244.
- ¹⁶² DM Brown, BL Bhatt, TH Hsiung, JJ Lewnard, FJ Waller. Novel technology for the synthesis of dimethyl ether from syngas. *Catal Today* **1991**, 8, 279-304.
- ¹⁶³ WW Kaeding, SA Butter. Production of chemicals from methanol : I. Low molecular weight olefins. *J Catal* **1980**, 61, 155-164.
- ¹⁶⁴ G Cai, Z Liu, R Shi, C He, L Yang, C Sun, Y Chang. Light alkenes from syngas via dimethyl ether. *Appl Catal A* **1999**, 125, 29-38.
- ¹⁶⁵ T Shikada, K Fujimoto, M Miyauchi, H Tominaga. Vapor phase carbonylation of dimethyl ether and methyl acetate with nickel-active carbon catalysts. *Appl Catal* **1983**, 7, 361-368.
- ¹⁶⁶ BH minor, TE Chisolm, GS Shelay. US Patent 5 480 572 ,1996.
- ¹⁶⁷ JB Hansen, T Oishi. *Petrotech* **1997**, 20, 823.
- ¹⁶⁸ AM Rouhi. Amoco, haldor topsoe develop dimethyl ether as alternative diesel fuel. *Chem Eng News* **1995**, 73, 37-39.
- ¹⁶⁹ N Inoue, Y Ohno. A view of future synthetic fuel oil - 5. Dimethyl ether synthesis technology. *Petrotech* **2001**, 24, 319-322.
- ¹⁷⁰ M Xu, JH Lunsford, DW Goodman, A Bhattacharyya. Synthesis of dimethyl ether, DME, from methanol over solid-acid catalysts. *Appl Catal A* **1997**, 149, 289-301.
- ¹⁷¹ T Takeguchi, K Yanagisawa, T Inui, M Inoue. Effect of the property of solid acid upon syngas-to-dimethyl ether conversion on the hybrid catalysts composed of Cu-Zn-Ga and solid acids. *Appl Catal A* **2000**, 192, 201-209.

-
- ¹⁷² M Stöcker. Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior. *Microp Mesop Mat* **1999**, 29, 3-48.
- ¹⁷³ CD Chang. Hydrocarbons from methanol. *Catal Rev Sci Eng* **1983**, 25, 1-118.
- ¹⁷⁴ CD Chang, AJ Silvestri. The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts. *J Catal* **1977**, 47, 249-259.
- ¹⁷⁵ JB Nagy, JP Gilson, EG Derouane. A ¹³C-N.M.R. investigation of the conversion of methanol on H-ZSM-5 in the presence of carbon monoxide. *J Mol Catal* **1979**, 5, 393-397.
- ¹⁷⁶ CD Chang, SD Hellring, JA Pearson. On the existence and role of free radicals in methanol conversion to hydrocarbons over HZSM-5 : I. Inhibition by NO. *J Catal* **1989**, 115, 282-285.
- ¹⁷⁷ IM Dahl, S Kolboe. On the Reaction Mechanism for Hydrocarbon Formation from Methanol over SAPO-34 : I. Isotopic Labeling Studies of the Co-Reaction of Ethene and Methanol. *J Catal* **1994**, 149, 458-464.
- ¹⁷⁸ IM Dahl, S Kolboe. On the reaction mechanism for propene formation in the MTO reaction over SAPO-34. *Catal Lett* **1993**, 20, 329-336.
- ¹⁷⁹ M Bjorgen, U Olsbye, S Kolboe. Coke precursor formation and zeolite deactivation: mechanistic insights from hexamethylbenzene conversion. *J Catal* **2003**, 215, 30-44.
- ¹⁸⁰ AG Gayubo, AT Aguayo, M Olazar, R Vivanco, J Bilbao. Kinetics of the irreversible deactivation of the HZSM-5 catalyst in the MTO process. *Chem Eng Sci* **2003**, 58, 5239-5249.
- ¹⁸¹ AG Gayubo, AT Aguayo, AE Sánchez del Campo, PL Benito, J Bilbao. The role of water on the attenuation of coke deactivation of a SAPO-34 catalyst in the transformation of methanol into olefins. *Stud Surf Sci Catal* **1999**, 126, 129-136.
- ¹⁸² AG Gayubo, AT Aguayo, A Alonso, A Atutxa, J Bilbao. Reaction scheme and kinetic modelling for the MTO process over a SAPO-18 catalyst. *Catal Today* **2005**, 106, 112-117.
- ¹⁸³ AG Gayubo, AT Aguayo, AE Sánchez del Campo, AM Tarrío, J Bilbao. Kinetic modelling of methanol transformation into olefins on a SAPO-34 catalyst. *Ind Eng Chem Res* **2000**, 39, 292-300.
- ¹⁸⁴ AG Gayubo, AT Aguayo, M Castilla, M Olazar, J Bilbao. Catalyst reactivation kinetics for methanol transformation into hydrocarbons. Expressions for designing reaction-regeneration cycles in isothermal and adiabatic fixed bed reactor. *Chem Eng Sci* **2001**, 56, 5059-5071.
- ¹⁸⁵ JM Alfayate Blanco, N González Delgado, C Orozco Barrenetxea, A Pérez Serrano, FJ Rodríguez Vidal. *Contaminación Ambiental, una visión desde la química*. Ed. Thomson, Madrid, España ,2002,.
- ¹⁸⁶ JH Seinfeld, SN Pandis. *Atmospheric chemistry and physics. From air pollution to climate change*. Ed. John Wiley & Sons, Nueva York, EEUU ,1998, pp. 85-86.
-

-
- ¹⁸⁷ I Langmuir. The mechanism of the catalytic action of platinum in the reactions $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ and $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$. *Trans Faraday Soc* **1922**, 17, 621-654.
- ¹⁸⁸ RP Eischens, WA Pliskin. Infrared study of the catalyzed oxidation of CO. *Adv Catal* **1957**, 9, 662.
- ¹⁸⁹ T Engel, G Ertl. Elementary steps in the catalytic oxidation of carbon monoxide on platinum metals. *Adv Catal* **1979**, 28, 1-78.
- ¹⁹⁰ PJ Berlowitz, CHF. Peden, DW Goodman. Kinetics of CO oxidation on single-crystal Pd, Pt, and Ir. *J Phys Chem* **1988**, 92, 5213-5221.
- ¹⁹¹ JA Rodriguez, DW Goodman. High-pressure catalytic reactions over single-crystal metal-surfaces. *Surf Sci Rep* **1991**, 14, 1-107.
- ¹⁹² DW Goodman. Model studies in catalysis using surface science probes. *Chem Rev* **1995**, 95, 523-536.
- ¹⁹³ GA Somorjai, KR McCrea. Sum frequency generation: surface vibrational spectroscopy studies of catalytic reactions on metal singlecrystal surfaces. *Adv Catal* **2000**, 45, 385-438.
- ¹⁹⁴ M Valden, X Lai, DW Goodman. Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties. *Science* **1998**, 281, 1647-1650.
- ¹⁹⁵ MS Chen, DW Goodman. Catalytically active gold: from nanoparticles to ultra-thin films. *Acc Chem Res* **2006**, 39, 739-746.
- ¹⁹⁶ DW Goodman, CHF Peden. CO oxidation over Rh and Ru – a comparative-study. *J Phys Chem* **1986**, 90, 4839-4843.
- ¹⁹⁷ J Szanyi, DW Goodman. CO oxidation on palladium – a combined kinetic-infrared reflection-absorption spectroscopic study of Pd,100. *J Phys Chem* **1994**, 98, 2972-2978.
- ¹⁹⁸ S Volkening, J Wintterlin. CO oxidation on Pt,111, – scanning tunneling microscopy experiments and Monte Carlo simulations. *J Chem Phys* **2001**, 114, 6382-6395.
- ¹⁹⁹ XC Su, PS Cremer, YR Shen, GA Somorjai. High-pressure CO oxidation on Pt,111, monitored with infrared-visible sum frequency generation ,SFG.. *J Am Chem Soc* **1997**, 119, 3994-4000.
- ²⁰⁰ S Akhter, JM White. The effect of oxygen islanding on CO and H₂ oxidation on Pt,111. *Surf Sci* **1986**, 171, 527-542.
- ²⁰¹ EM Stuve, RJ Madix, CR Brundle. CO oxidation on Pd,100, – a study of the coadsorption of oxygen and carbon-monoxide. *Surf. Sci* **1984**, 146, 155-178.
- ²⁰² JT Kiss, RD Gonzalez. Catalytic-oxidation of carbon-monoxide over Ru/SiO₂; Rh/SiO₂ – an in situ infrared and kinetic-study. *J. Phys Chem* **1984**, 88, 892-898.
- ²⁰³ CT Campbell, G Ertl, H Kuipers, J Segner. A molecular-beam study of the catalytic-oxidation of CO on a Pt,111, surface. *J Chem Phys* **1980**, 73, 5862-5873.
-

- ²⁰⁴ JZ Xu, JT Yates. Catalytic-oxidation of CO on Pt,335, – a study of the active-site. *J Chem Phys* **1993**, 99, 725-732.
- ²⁰⁵ MS Chen, DW Goodman. The structure of catalytically active Au on titania. *Science* **2004**, 306, 252-255.
- ²⁰⁶ MS Chen, DW Goodman. Active structure of supported Au catalysts. *Catal Today* **2006**, 111, 22-33.
- ²⁰⁷ MS Chen, Y Cai, Z Yan, DW Goodman. On the origin of the unique properties of supported Au bilayers. *J Am Chem Soc* **2006**, 128, 6341-6346.
- ²⁰⁸ MS Chen, Y Cai, Z Yan, KK Gath, S Axnanda, D Wayne Goodman. Highly active surfaces for CO oxidation on Rh, Pd, and Pt. *Surf Sci* **2007**, 601, 5326-5331.
- ²⁰⁹ G Ertl. Oscillating catalytic reactions at single-crystal surfaces. *Adv Catal* **1990**, 37, 213-277.
- ²¹⁰ A Bourane, D Bianchi. Oxidation of CO on a Pt/Al₂O₃ catalyst: From the Surface Elementary Steps to Light-Off Tests: I. Kinetic Study of the Oxidation of the Linear CO Species. *J Catal* **2001**, 202, 34-44.
- ²¹¹ A Bourane, D Bianchi. Oxidation of CO on a Pt/Al₂O₃ Catalyst: From the Surface Elementary Steps to Light-Off Tests: II. Kinetic Study of the Oxidation of Adsorbed CO Species Using Mass Spectroscopy. *J Catal* **2002**, 209, 114-125.
- ²¹² A Bourane, D Bianchi. Oxidation of CO on a Pt/Al₂O₃ Catalyst: From the Surface Elementary Steps to Light-Off Tests: III. Experimental and Kinetic Model for Light-Off Tests in Excess CO. *J Catal* **2002**, 209, 126-134.
- ²¹³ A Bourane, D Bianchi. Oxidation of CO on a Pt/Al₂O₃ catalyst: from the surface elementary steps to light-off tests: IV. Kinetic study of the reduction by CO of strongly adsorbed oxygen species. *J Catal* **2003**, 220, 3-12.
- ²¹⁴ A Bourane, D Bianchi. Oxidation of CO on a Pt/Al₂O₃ catalyst: from the surface elementary steps to light-off tests: V. Experimental and kinetic model for light-off tests in excess of O₂. *J Catal* **2004**, 222, 499-510.
- ²¹⁵ NW Cant, PC Hicks, BS Lennon. Steady-state oxidation of carbon monoxide over supported noble metals with particular reference to platinum. *J Catal* **1978**, 54, 372-383.
- ²¹⁶ NW Cant. Metal crystallite size effects and low-temperature deactivation in carbon monoxide oxidation over platinum. *J Catal* **1980**, 62, 173-175.
- ²¹⁷ J Sarkany, RD Gonzalez. Support and dispersion effects on silica- and alumina-supported platinum catalysts: II. Effect on the CO-O₂ reaction. *Appl Catal* **1983**, 5, 85-97.
- ²¹⁸ YZ Yuan, AP Kozlova, K Asakura, H Wan, K Tsai, Y Iwasawa. Supported Au Catalysts Prepared from Au Phosphine Complexes and As-Precipitated Metal Hydroxides: Characterization and Low-Temperature CO Oxidation. *J Catal* **1997**, 170, 191-199.

- ²¹⁹ GC Bond, LR Molloy, MJ Fuller. Oxidation of carbon monoxide over palladium–tin,IV, oxide catalysts: an example of spillover catalysis. *J Chem Soc Chem Commun* **1975**, 19, 796-797.
- ²²⁰ G Croft, MJ Fuller. Water-promoted oxidation of carbon monoxide over tin ,IV, oxide-supported palladium. *Nature* **1977**, 269, 585-586.
- ²²¹ SD Gardner, GB Hoflund, DR Schryer, BT Upchurch. Characterization study of silica-supported platinumized tin oxide catalysts used for low-temperature carbon monoxide oxidation: effect of pretreatment temperature. *J Phys Chem* **1991**, 95, 835-838.
- ²²² SD Gardner, GB Hoflund, DR. Schyer, J Schryer, BT Upchurch, EJ Kielin. Catalytic behavior of noble metal/reducible oxide materials for low-temperature carbon monoxide oxidation. 1. Comparison of catalyst performance. *Langmuir* **1991**, 7, 2135-2139.
- ²²³ SD Gardner, GB Hoflund, MR Davidson, HA Laitinen, DR Schryer, BT Upchurch. Catalytic behavior of noble metal/reducible oxide materials for low-temperature carbon monoxide oxidation. 2. Surface characterization of gold/manganese oxide. *Langmuir* **1991**, 7, 2140-2145.
- ²²⁴ H Tanaka, S Ito, S Kameoka, K Tomishige, K Kunimori. Catalytic performance of K-promoted Rh/USY catalysts in preferential oxidation of CO in rich hydrogen. *Appl Catal A* **2003**, 250, 255-263.
- ²²⁵ RJH Grisel, BE Nieuwenhuys. Selective Oxidation of CO, over Supported Au Catalysts. *J Catal* **2001**, 199, 48-59.
- ²²⁶ B Hohlein, S von Andrian, T Grube, R Menzer. Critical assessment of power trains with fuel-cell systems and different fuels. *J Power Sources* **2000**, 86, 243.
- ²²⁷ S Freni, G Calogero, S Cavallaro. Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions. *J Power Sources* **2000**, 87, 28-38.
- ²²⁸ JM Odien, MM Steinbugler, TG Kreutz. A comparison of hydrogen, methanol and gasoline as fuels for fuel cell vehicles: implications for vehicle design and infrastructure development. *J Power Sources* **1999**, 79, 143-168.
- ²²⁹ LJ Pettersson, R Westerholm. State of the art of multi-fuel reformers for fuel cell vehicles: problem identification and research needs. *Int J Hydrogen Energy* **2001**, 26, 243-264.
- ²³⁰ H Igarashi, T Fujino, M Watanabe. Hydrogen electro-oxidation on platinum catalysts in the presence of trace carbon monoxide. *J Electroanal Chem* **1995**, 391, 119-123.
- ²³¹ M Watanabe, H Uchida, K Ohkubo, H Igarashi. Hydrogen purification for fuel cells: selective oxidation of carbon monoxide on Pt–Fe/zeolite catalysts. *Appl Catal B* **2003**, 46, 595-600.

- ²³² M Shou, K Tanaka, K Yoshioka, Y Moro-oka, S Nagano. New catalyst for selective oxidation of CO in excess H₂ designing of the active catalyst having different optimum temperature. *Catal Today* **2004**, 90, 255-261.
- ²³³ RA Lemons. Fuel cells for transportation. *J Power Sources* **1990**, 29, 251-264.
- ²³⁴ SH Oh, RM Sinkevych. Carbon monoxide removal from hydrogen-rich fuel cell feedstreams by selective catalytic oxidation. *J Catal* **1993**, 142, 254-262.
- ²³⁵ S Özkara, AE Aksoylu. Selectivity low temperature carbon monoxide oxidation in H₂-rich gas stream over activated carbon supported catalysts. *Appl Catal A* **2003**, 251, 75-83.
- ²³⁶ DL Trimm. Minimisation of carbon monoxide in a hydrogen stream for fuel cell application. *Appl Catal A* **2005**, 296, 1-11.
- ²³⁷ JW Park, JH Jeong, WL Yoon, CS Kim, DK Lee, YK Park, YW Rhee. Selective oxidation of CO in hydrogen-rich stream over Cu-Ce catalyst promoted with transition metals. *Int J Hydrogen Energy* **2005**, 30, 209-220.
- ²³⁸ T Ince, G Uysal, AN Akin, R Yıldırım. Selective low-temperature CO oxidation over Pt-Co-Ce/Al₂O₃ in hydrogen-rich streams. *Appl Catal A* **2005**, 292, 171-176.
- ²³⁹ G Uysal, AN Akin, ZI Önsan, R Yıldırım. Hydrogen clean-up by preferential CO oxidation over Pt-Co-Ce/MgO. *Catal Lett* **2006**, 108, 193-196.
- ²⁴⁰ AE Aksoylu, MMA Freitas, JL Figueiredo. Bimetallic Pt-Sn catalysts supported on activated carbon. II. CO oxidation. *Catal Today* **2000**, 62, 337-346.
- ²⁴¹ G Avgouropoulos, T Ioannides, Ch Papadopoulou, J Batista, S Hocevar, HK Matralis. A comparative study of Pt/ γ -Al₂O₃, Au/ α -Fe₂O₃ and CuO-CeO₂ catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen. *Catal Today* **2002**, 75, 157-167.
- ²⁴² MJ Kachlich, A Gasteiger, RJ Behm. Kinetics of the selective CO oxidation in H₂-rich gas on Pt/Al₂O₃. *J Catal* **1997**, 171, 93-105.
- ²⁴³ H Igarashi, H Ushida, M Suzuki, Y Sasaki, M Watanabe. Removal of carbon monoxide from hydrogen-rich fuels by selective oxidation over platinum catalyst supported on zeolite. *Appl Catal A* **1997**, 159, 159-169.
- ²⁴⁴ IH Son, AM Lane. Promotion of Pt/ γ -Al₂O₃ by Ce for Preferential Oxidation of CO in H₂. *Catal Lett* **2001**, 76, 151-155.
- ²⁴⁵ A Manasilp, E Gulari. Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cell applications. *Appl Catal B* **2002**, 37, 17-25.

- ²⁴⁶ MM Schubert, MJ Kahlich, G Feldmeyer, M Hüttner, S Hackenberg, HA Gasteiger, RJ Behm. Bimetallic PtSn catalyst for selective CO oxidation in H₂-rich gases at low temperatures. *Phys Chem Chem Phys* **2001**, 3, 1123-1131.
- ²⁴⁷ E Simsek, S Özkara, E Aksoylu, ZI Önsan. Preferential CO oxidation over activated carbon supported catalysts in H₂-rich streams containing CO₂ and H₂O. *Appl Catal A* **2007**, 316, 169-174.
- ²⁴⁸ DI Kochubey, SN Pavlova, BN Novgorodov, GN Kryukova, VA Sadykov. The influence of support on the low-temperature activity of Pd in the reaction of CO oxidation: 1. The structure of supported Pd. *J Catal* **1996**, 161, 500-506.
- ²⁴⁹ SN Pavlova, VA Sadykov, VA Razdobarov, EA Paukshtis. The influence of support on the low-temperature activity of Pd in the reaction of CO oxidation: 2. Adsorption properties and reactivity of adsorbed species. *J Catal* **1996**, 161, 507-516.
- ²⁵⁰ JL Cao, Y Wang, TY Zhang, SH Wu, ZY Yuan. Preparation, characterization and catalytic behavior of nanostructured mesoporous CuO/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalysts for low-temperature CO oxidation. *Appl Catal B* **2008**, 78, 120-128.
- ²⁵¹ T Cheng, Z Fang, Q Hu, K Han, X Yang, Y Zhang Low-temperature CO oxidation over CuO/Fe₂O₃ catalysts. *Catal Commun* **2007**, 8, 1167-1171.
- ²⁵² Y Yamamoto, T Matsuzaki, K Ohdan, Y Okamoto. Structure and electronic state of PdCl₂-CuCl₂ catalysts supported on activated carbon. *J Catal* **1996**, 161, 577-586.
- ²⁵³ M Kang, YS Bae, CH Lee. Effect of heat treatment of activated carbon supports on the loading and activity of Pt catalysts. *Carbon* **2005**, 43, 1512-1516.
- ²⁵⁴ KI Choi, MA Vannice. CO oxidation over Pd and Cu catalysts I. Unreduced PdCl₂ and CuCl₂ dispersed on alumina or carbon. *J Catal* **1991**, 127, 465-488.
- ²⁵⁵ KI Choi, MA Vannice. CO oxidation over Pd and Cu catalysts II. Unreduced bimetallic PdCl₂-CuCl₂ dispersed on Al₂O₃ or carbon. *J Catal* **1991**, 127, 489-511.
- ²⁵⁶ GJ Hutchings, M Haruta. A golden age of catalysis: A perspective. *Appl Catal A* **2005**, 291, 2-5.
- ²⁵⁷ GJ Hutchings. Catalysis by gold. *Catal Today* **2005**, 100, 55-61.
- ²⁵⁸ Q Fu, S Kudriavtseva, H Saltsburg, M Flytzani-Stephanopoulos. Gold-ceria catalysts for low-temperature water-gas shift reaction. *Chem Eng J* **2003**, 93, 41-53.
- ²⁵⁹ W Deng, J de Jesus, H Saltsburg, M Flytzani-Stephanopoulos. Low-content gold-ceria catalysts for the water-gas shift and preferential CO oxidation reactions. *Appl Catal A* **2005**, 291, 126-135.
- ²⁶⁰ SD Lin, M Bollinger, MA Vannice. Low-temperature CO oxidation over Au/TiO₂ and Au/SiO₂ catalysts. *Catal Lett* **1993**, 17, 245-262.

-
- ²⁶¹ M Haruta, N Yamada, T Kobayashi, S Iijima. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *J Catal* **1989**, 115, 301-309.
- ²⁶² M Haruta, S Tsubota, T Kobayashi, H Kageyama, MJ Genet, B Delmon. Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO₂, α -Fe₂O₃, and Co₃O₄. *J Catal* **1993**, 144, 175-192.
- ²⁶³ GJ Hutchings, AA Mirzaei, RW Joyner, MRH Siddiqui, SH Taylor. Effect of preparation conditions on the catalytic performance of copper manganese oxide catalysts for CO oxidation. *Appl Catal A* **1998**, 166, 143-152.
- ²⁶⁴ I Dobrosz, K Jiratova, V Pitchon, JM Rynkowski. Effect of the preparation of supported gold particles on the catalytic activity in CO oxidation reaction. *J Mol Catal A* **2005**, 234, 187-197.
- ²⁶⁵ F Arena, P Famulari, N Interdonato, F Frusteri, L Spadaro. Physico-chemical properties and reactivity of Au/CeO₂ catalysts in total and selective oxidation of CO. *Catal Today* **2006**, 116, 384-390.
- ²⁶⁶ C Sun, H Lia, L Chen. *J Phys Chem Soc* **2007**, 68, 1785-1790.
- ²⁶⁷ LH Chang, N Sasirekha, B Rajesh, YW Chen. CO oxidation on ceria- and manganese oxide-supported gold catalysts. *Sep Purif Technol* **2007**, 58, 211-218.
- ²⁶⁸ N Russo, D Fino, G Saracco, V Specchia. Supported gold catalysts for CO oxidation. *Catal Today* **2006**, 117, 214-219.
- ²⁶⁹ P Konova, A Naydenov, T Tabakova, D Mehandjiev. Deactivation of nanosize gold supported on zirconia in CO oxidation. *Catal Commun* **2004**, 5, 537-542.
- ²⁷⁰ A Wolf, F Schüth. A systematic study of the synthesis conditions for the preparation of highly active gold catalysts. *Appl Catal A* **2002**, 226, 1-13.
- ²⁷¹ M. Haruta. Novel catalysis of gold deposited on metal oxides. *Catal Surv Jpn* **1997**, 1, 61-73.
- ²⁷² F Boccuzzi, A Chiorino. FTIR study of CO oxidation on Au/TiO₂ at 90 K and room temperature. An insight into the nature of the reaction centers. *J Phys Chem B* **2000**, 104, 5414-5416.
- ²⁷³ GC Bond, DT Thompson. Gold Catalysed Oxidation of Carbon Monoxide. *Gold Bull* **2000**, 33, 41-51.
- ²⁷⁴ EA Willneff, S Braun, D Rosenthal, H Bluhm, H Hävecker, E Kleimenov, A Knop-Gericke, R Schlögl, SLM. Schroeder. Dynamic electronic structure of a Au/TiO₂ catalyst under reaction conditions. *J Am Chem Soc* **2006**, 128, 12052-12053.
- ²⁷⁵ M Haruta, S Tsubota, T Kobayashi, H Kageyama, MJ Genet, B Delmon. Low-temperature oxidation of CO over gold supported on TiO₂, α -Fe₂O₃, and Co₃O₄. *J Catal* **1993**, 144, 175-192.
- ²⁷⁶ DA Bulushev, L Kiwi-Minsker, I Yuranov, EI Suvorova, PA Buffat, A Renken. Structured Au/FeO_x/C catalysts for low-temperature CO oxidation. *J Catal* **2002**, 210, 149-159.
-

- ²⁷⁷ DA Bulushev, I Yuranov, EI Suvorova, PA. Buffet, L Kiwi-Minsker. Highly dispersed gold on activated carbon fibers for low-temperature CO oxidation. *J Catal* **2004**, 224, 8-17.
- ²⁷⁸ L Bello, R Rosal, H Sastre, FV Díez. Compuestos orgánicos volátiles y el medio ambiente. *Ingeniería Química* **1995**, 5, 183-187.
- ²⁷⁹ MP Pina, S Irusta, M Menéndez, J Santamaría Control de VOCs mediante combustión catalítica. *Ingeniería Química*, Marzo **1997**, 123-130.
- ²⁸⁰ P Hunter, ST Oyama. *Control of volatile organic compound emissions: Conventional and emerging technologies*. Ed. John Wiley & Sons, Nueva York, EEUU, 2000.
- ²⁸¹ L Suárez Escandón, P Hurtado Revuelta, S Ordóñez García, FV Díez Sanz. Las emisiones de COV y su tratamiento. Estudio de la incineración catalítica. *Ingeniería Química*, Junio, **2001**, 161-166.
- ²⁸² JJ Spivey. Complete catalytic oxidation of volatile organics. *Ind Eng Chem Res* **1987**, 26, 2165-2180.
- ²⁸³ JA Rossin. Complete catalytic oxidation of diethyl sulfide over 1% Pt/Al₂O₃ catalyst. *Ind Eng Chem Res* **1989**, 28, 1564-1567.
- ²⁸⁴ AA Klinghoffer, JA Rossin. Catalytic oxidation of chloroacetonitrile over a 1% platinum alumina catalyst. *Ind Eng Chem Res* **1992**, 31, 481-486.
- ²⁸⁵ DM Papenmeier, JA Rossin. Catalytic oxidation of dichloromethane, chloroform, and their binary mixtures over a platinum alumina catalyst. *Ind Chem Eng Res* **1994**, 33, 3094-3103.
- ²⁸⁶ JA Rossin, MM Farris. Catalytic oxidation of chloroform over a 2% platinum alumina catalyst. *Ind Eng Chem Res* **1993**, 32, 1024-1029.
- ²⁸⁷ A Aranzabal, JL Ayastuy-Arizti, JA González-Marcos, JR González-Velasco. The reaction pathway and kinetic mechanism of the catalytic oxidation of gaseous lean TCE on Pd/alumina catalysts. *J Catal* **2003**, 214, 130-135.
- ²⁸⁸ A Aranzabal, JL Ayastuy-Arizti, JA González-Marcos, JR González-Velasco. Kinetics of the catalytic oxidation of lean trichloroethylene in air over Pd/Alumina. *Ind Eng Chem Res* **2003**, 42, 6007-6011.
- ²⁸⁹ S Ordóñez, L Bello, H Sastre, R Rosal, FV. Díez. Kinetics of the deep oxidation of benzene, toluene, n-hexane and their binary mixtures over a platinum on γ -alumina catalyst. *Appl Catal B* **2002**, 38, 139-149.
- ²⁹⁰ CH Wang. Al₂O₃-supported transition-metal oxide catalysts for catalytic incineration of toluene. *Chemosphere* **2004**, 55, 11-17.
- ²⁹¹ TF Garetto, CR Apesteguía. Structure sensitivity and in situ activation of benzene combustion on Pt/Al₂O₃ catalysts. *Appl Catal B* **2001**, 32, 83-94.

- ²⁹² A Gervasini, P Carniti, J Keränen, L Niinistö, A Auroux Surface characteristics and activity in selective oxidation of o-xylene of supported V₂O₅ catalysts prepared by standard impregnation and atomic layer deposition. *Catal Today* **2004**, 96, 187-194.
- ²⁹³ Y Liu, Y Lu, P Liu, R Gao, Y Yin. Effects of microwaves on selective oxidation of toluene to benzoic acid over a V₂O₅/TiO₂ system. *Appl Catal A* **1998**, 170, 207-214.
- ²⁹⁴ S del Val, M López Granados, JLG. Fierro, J Santamaría-González, A Jiménez-López Oxidation of Toluene and o-Xylene on Ti Phosphate-Supported Vanadium Oxide Catalysts. *J Catal* **1999**, 188, 203-214.
- ²⁹⁵ A Bottino, G Capannelli, A Comite, R Di Felice. Vapour phase oxidation of toluene in V/Al₂O₃-TiO₂ catalytic reactors. *Catal Today* **2005**, 99, 171-177.
- ²⁹⁶ S Velu, N Shah, TM Jyothi, S Sivasanker. Effect of manganese substitution on the physicochemical properties and catalytic toluene oxidation activities of Mg-Al layered double hydroxides. *Microp Mesop Mat* **1999**, 33, 61-75.
- ²⁹⁷ F Rainone, L Kiwi-Minsker, DA Bulushev, PA Buffat, A Renken. Structural and catalytic properties of vanadia-based fibrous catalysts in toluene partial oxidation. *Appl Catal A* **2003**, 244, 251-263.
- ²⁹⁸ AP Antunes, MF Ribeiro, JM Silva, FR Ribeiro, P Magnoux, M Guisnet. Catalytic oxidation of toluene over CuNaHY zeolites: Coke formation and removal. *Appl Catal B* **2001**, 33, 149-164.
- ²⁹⁹ M Guisnet, P Dégé, P Magnoux. Catalytic oxidation of volatile organic compounds 1. Oxidation of xylene over a 0.2 wt% Pd/HFAU,17, catalyst. *Appl Catal B* **1999**, 20, 1-13.
- ³⁰⁰ J Tsou, L Pinard, P Magnoux, JL Figueiredo, M. Guisnet. Catalytic oxidation of volatile organic compounds, VOCs: Oxidation of o-xylene over Pt/HBEA catalysts. *Appl Catal B* **2003**, 46, 371-379
- ³⁰¹ MF Ribeiro, JM Silva, S Brimaud, AP Antunes, ER Silva, A Fernandes, P Magnoux, DM Murphy Improvement of toluene catalytic combustion by addition of cesium in copper exchanged zeolites. *Appl Catal B* **2007**, 70, 384-392.
- ³⁰² JR González-Velasco, R López-Fonseca, A Aranzabal, JI Gutiérrez-Ortiz, P Steltenpohl. Evaluation of H-type zeolites in the destructive oxidation of chlorinated volatile organic compounds. *Appl Catal B* **2000**, 24, 233-242.
- ³⁰³ FM Bautista, JM Campelo, A García, D Luna, JM Marinas, AA Romero, MT Siles. Vanadyl-aluminum binary phosphate: Effect of thermal treatment over its structure and catalytic properties in selective oxidation of aromatic hydrocarbons. *Stud Surf Sci Catal* **2000**, 130, 803-808.
- ³⁰⁴ A Predoeva, S Damyanova, EM Gaigneaux, L Petrov. Total oxidation of Cl-containing VOCs over mixed heteropoly compounds derived catalysts. *Catal Today* **2007**, 128, 208-215.

- ³⁰⁵ KT Chuang, B Zhou, S Tong. Kinetics and mechanism of catalytic oxidation of formaldehyde over hydrophobic catalysts. *Ind Eng Chem Res* **1994**, 33, 1680-1686.
- ³⁰⁶ KT Chuang, S Cheng, S Tong. Removal and destruction of benzene, toluene, and xylene, from wastewater by air stripping and catalytic oxidation. *Ind Eng Chem Res* **1992**, 31, 2466-2472.
- ³⁰⁷ M Zhang, B Zhou, KT Chuang. Catalytic deep oxidation of volatile organic compounds over fluorinated carbon supported platinum catalysts at low temperatures. *Appl Catal B* **1997**, 13, 123-130.
- ³⁰⁸ JCS Wu, TY Chang, VOC deep oxidation over Pt catalysts using hydrophobic supports. *Catal Today* **1998**, 44, 111-118.
- ³⁰⁹ JCS Wu, ZA Lin, FM Tsai, JW Pan. Low temperature complete oxidation of BTX on Pt/activated carbon catalysts. *Catal Today* **2000**, 63, 419-426.
- ³¹⁰ MCM Alvim-Ferraz, S Moser, M Tonhaeuser. Control of atmospheric emissions of volatile organic compounds using impregnated activated carbons. *Fuel* **1999**, 78, 1567-1573.
- ³¹¹ MCM Alvim-Ferraz, Gaspar CMTB. Active carbons impregnated before activation of olive stones: catalytic activity to remove benzene from gaseous emissions. *J Phys Chem Solids* **2004**, 65, 655-659.
- ³¹² SC Petrosius, RS Drago, V Young, GC Grunewald. Low-temperature decomposition of some halogenated hydrocarbons using metal oxide/porous carbon catalysts. *J Am Chem Soc* **1993**, 115, 6131-6137.
- ³¹³ MA Álvarez-Merino, MF Ribeiro, JM Silva, F Carrasco-Marín, FJ Maldonado-Hódar. Activated carbon and tungsten oxide supported on activated carbon catalysts for toluene catalytic combustion. *Environ Sci Technol* **2004**, 38, 4664-4670.
- ³¹⁴ CH Lee, YW Chen. Effect of support on a catalytic converter for removing CO and HC emissions from a two-stroke motorcycle. *Ind Eng Chem Res* **1997**, 36, 5160-5169.
- ³¹⁵ A Ishikawa, S Komai, A Satsuma, T Hattori, Y Murakami. Solid superacid as the support of a platinum catalyst for low-temperature catalytic combustion. *Appl Catal A* **1994**, 110, 61-66.
- ³¹⁶ CY Lu, MY Wey, LI Chen. Application of polyol process to prepare AC-supported nanocatalysts for VOC oxidation. *Appl Catal A* **2007**, 325, 163-174.
- ³¹⁷ M Kang, C-H Lee. Methylene chloride oxidation on oxidative carbon-supported chromium catalyst. *Appl Catal A* **2004**, 226, 163-172.
- ³¹⁸ V Gaur, A Sharma, N Verma. Catalytic oxidation of toluene and m-xylene by activated carbon fiber impregnated with transition metals. *Carbon* **2005**, 43, 3041-3053.

2 Metodología experimental.

En este capítulo se explican los procedimientos de preparación y posterior caracterización de los catalizadores ácidos carbonosos y los catalizadores de Pd soportados sobre carbón activo. Los carbones activos se obtuvieron mediante activación química, con ácido fosfórico, de diferentes residuos lignocelulósicos como lignina, residuos de aglomerado de madera, restos de cáñamo, cáscara de cítrico y huesos de aceituna.

Concluida la etapa de preparación de los catalizadores se procede a la caracterización de los mismos. Se caracterizó la estructura porosa y la morfología y química superficial. Para el estudio de la estructura porosa, se obtuvieron las isothermas de adsorción-desorción de N_2 y de adsorción de CO_2 , mientras que para el estudio de la química superficial se realizaron análisis de XPS, FTIR y DTP. La acidez superficial se determinó mediante ensayos de adsorción-desorción-DTP de diferentes moléculas sonda, como amoníaco, piridina y 2,6-dimetilpiridina. En algunos casos se analizó la morfología superficial mediante las técnicas de microscopía SEM y TEM.

Por último se realizaron ensayos de actividad de los catalizadores, en reacciones de descomposición de alcoholes y de oxidación de CO y compuestos orgánicos volátiles.

2.1 Preparación de los catalizadores.

Para la preparación de los carbones activos se emplearon como precursores diferentes residuos lignocelulósicos, que se activaron por activación química con H_3PO_4 . Este método consta de las siguientes etapas: impregnación con el agente activante, activación propiamente dicha, lavado y secado.

2.1.1 Impregnación.

Se ponen en contacto el agente activante, H_3PO_4 (Sigma-Aldrich, disolución al 85%, CAS No. 7664-38-2), con la materia prima carbonosa, en las proporciones adecuadas para satisfacer la relación de impregnación.

Se emplearon relaciones de impregnación 0.5:1, 1:1, 2:1 y 3:1. La impregnación se realiza mezclando el precursor con el H_3PO_4 en un vaso de precipitado, y homogeneizándolo durante una hora a temperatura ambiente.

Este impregnado se deposita en un crisol cerámico rectangular, repartiéndolo de forma uniforme y se introduce en una estufa a una temperatura de 80 °C durante 24 horas.

2.1.2 Activación.

El impregnado se introduce en el horno disponiendo el crisol en la zona isoterma con una corriente de N₂ de 150 cm³ STP/min. Se eleva la temperatura a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, manteniendo el caudal de N₂ en 150 cm³ STP/min, hasta alcanzar la temperatura de activación.

La temperatura de activación se mantiene durante dos horas y finalmente se deja enfriar hasta temperatura ambiente, manteniendo el flujo de N₂ para evitar el quemado de la muestra.

Para la realización de los experimentos de activación se empleó una instalación como la esquematizada en la Figura 2.1 que estaba formada por los siguientes elementos:

- Botella de nitrógeno. Proporciona el gas que mantiene la atmósfera inerte dentro del horno.
- Medidor de flujo másico. Es un elemento transductor de señal (caudal-señal eléctrica). Se ubica a la salida de la botella de nitrógeno. El medidor usado es de la marca BROOKS, modelo 5850 TR.
- Controlador de flujo másico. Este dispositivo junto con el medidor de flujo másico permite fijar el caudal de gas usado en los experimentos. El controlador usado es de la marca GOOSEN, modelo 5878.
- Horno, es de tipo tubular horizontal. Permite obtener temperaturas de hasta 1000 °C. El horno utilizado es de la casa CARBOLITE FURNACES, modelo CFT 12/75, de 75 mm de diámetro y 750 mm de longitud.

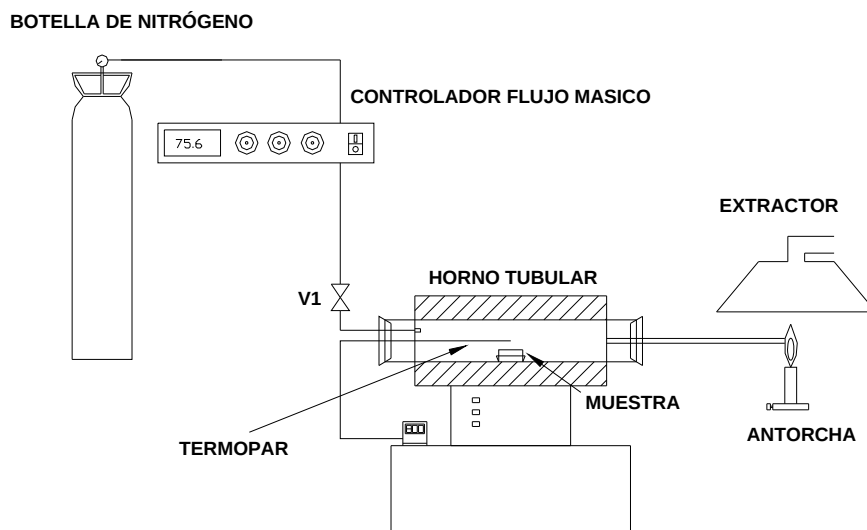


Figura 2.1. Esquema de la instalación empleada para la activación.

2.1.3 Lavado y secado.

Tras el proceso de activación es necesario extraer el agente activante que se encuentra ocluyendo los poros y de esta forma liberar la estructura porosa del carbón. El lavado se realiza con agua destilada a 60 °C en un sistema de filtración a vacío, empleando un embudo Büchner, hasta que se obtiene un agua de lavado con pH neutro.

Una vez filtrada la muestra, el sólido resultante, se seca en estufa durante 24 horas a 80 °C, obteniéndose el carbón seco que posteriormente se tamiza a un tamaño de partícula entre 100 y 300 μm . Para ello se emplearon tamices en acero inoxidable de la casa CISCA® fabricados según la norma ISO-3310.1.

Los carbones obtenidos se emplearán directamente como catalizadores o bien como soportes para depositar sobre ellos una fase activa, que el caso concreto de este estudio será paladio.

2.1.4 Deposición de la fase activa.

La deposición de la fase activa sobre los carbones activos se realizó por el método de la humedad incipiente. Se comienza determinando el volumen de agua que puede adsorber la estructura porosa de los carbones. La muestra se seca durante 24 horas en una estufa de vacío a 100 °C para eliminar completamente la humedad. Seguidamente se calcula la masa en base seca y se deposita sobre la muestra, gota a gota, agua destilada. Tras cada gota, la muestra se agita para homogeneizarla, con objeto de que el agua destilada se reparta uniformemente ocupando toda la estructura porosa del carbón activo. Este procedimiento se repite, gota tras gota, hasta observar que el carbón comienza a adherirse a las paredes del bote, señal inequívoca de que su estructura porosa se encuentra llena de agua destilada. Llegado este punto se anota la cantidad de agua destilada que es capaz de adsorber la estructura porosa de cada uno de los carbones. El conocimiento de estos volúmenes de agua destilada permite posteriormente diluir en ellos la masa apropiada de fase activa, ya que toda ella quedará retenida en la estructura porosa del catalizador durante la calcinación.

Se prepararon catalizadores con un 0.5% en peso de paladio. La fase activa (paladio), fue incorporada por adsorción de una solución acuosa de PdCl_2 (acidificada con HCl). Los carbones secos se impregnan, con su disolución correspondiente. Una vez finalizado este proceso, se deja secar la muestra durante 24 horas a 100 °C en la estufa de vacío para de esta forma eliminar el agua.

En la siguiente etapa se procede a la calcinación de las muestras para conseguir la fijación de la fase activa a la superficie del catalizador. Para esto se empleó la instalación esquematizada previamente en la Figura 2.1. Se introduce la muestra en el interior del horno y se calienta hasta 400 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en un flujo de 150 cm³ STP/min de N₂, manteniendo la muestra a esta temperatura durante tres horas. Transcurrido este tiempo, se realizó un proceso de reducción manteniendo las muestras durante otras tres horas a 400 °C en un flujo de N₂/H₂ de 150 cm³ STP/min (3:1 volumen) tras el cual se deja enfriar la muestra en un flujo de N₂.

2.1.5 Notación de los catalizadores.

Los carbones activos obtenidos se detonan con el acrónimo de su precursor, recogido en la Tabla 2.1, seguido de un número que representa la relación de impregnación y, tras un guión, la temperatura de activación en grados Celsius. En el caso de los catalizadores de paladio soportados se incluye a continuación del nombre del carbón y separado por un guión el símbolo de la fase activa depositada.

Tabla 2.1. Acrónimos de los diferentes precursores empleados.

Precursor	Acrónimo
Lignina Alcell®	LA
Lignina kraft	LK
Hueso de Aceituna	HA
Cáscara de cítrico	CC
Aglomerado de Madera	AM
Cáñamo	CÑ

Los carbonizados se denotan con el acrónimo del precursor (Tabla 2.1) seguido por la temperatura de carbonización en grados Celsius tras un guión.

En la Tabla 2.2 se muestran algunos ejemplos de carbones empleados junto con su correspondiente notación.

Tabla 2.2. Ejemplos de notación de carbones.

Notación	Procedimiento de obtención
HA1-600	Carbón activo obtenido a partir de hueso de aceituna (HA) por activación química con H_3PO_4 con relación de impregnación 1 y activado a 600 °C.
CC3-500-Pd	Catalizador obtenido por activación química, con H_3PO_4 , de cáscara de cítrico (CC) con relación de impregnación 3, activado a 500 °C y depositado con una fase activa de Pd
CÑ-800	Carbonizado de cáñamo (CÑ) a 800 °C

2.2 Caracterización de los catalizadores.

El conocimiento de la composición global, superficial, estructural y morfológica del catalizador es esencial para su posterior aplicación, dado que finalmente su actividad será función de muchas de estas propiedades. De ahí la importancia que tiene el establecimiento de técnicas que permitan determinar de manera precisa y fiable las características fundamentales de un sistema catalítico.

Así pues, una vez obtenidos los carbones y/o catalizadores, se procedió a la caracterización de los mismos. Para ello se analizó su composición, estructura porosa, química, acidez y morfología superficial y estructura.

2.2.1 Análisis elemental y cenizas.

El análisis elemental proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno (por diferencia del total de muestra seca, descontadas las cenizas), de las muestras.

Los análisis elementales se realizaron en un analizador elemental LECO® CHNS-932, en el cual se introduce la muestra seca previamente pesada y empaquetada en un contenedor de estaño/aluminio, a una temperatura de aproximadamente 1000 °C en atmósfera de oxígeno puro y las cantidades de CO₂, SO₂ y H₂O se cuantifican mediante sensores de infrarrojos y el N₂ mediante un catarómetro.

Para el cálculo de las cenizas se empleó un horno de tipo mufla. Se deposita la muestra (aproximadamente 1 g) en un crisol, que se introduce en la mufla, aumentando la temperatura hasta 650°C. Se mantiene a esta temperatura hasta pesada constante, tal y como establece la norma ASTM 2866-83.

2.2.2 Estructura porosa.

La superficie específica, el volumen de poro y la distribución de tamaño de poro, son propiedades de gran importancia en relación con la actividad del catalizador. Los poros se pueden dividir según su tamaño en microporos (<2nm), mesoporos y macroporos (>50 nm).

La estructura porosa de las muestras se caracterizó mediante adsorción-desorción de N₂ a -196 °C en un equipo Omnisorb 100cx de la casa Coulter® y adsorción de CO₂ a 0 °C en un equipo Autosorb-1 de Quantachrome®. El rango de presiones relativas cubierto en la adsorción de CO₂ a 0 °C es mucho menor que el cubierto en la adsorción de N₂ a -196 °C en sistemas de adsorción convencionales, ya que las presiones de saturación son de 26142 y 760 torr respectivamente. Por tanto, como el tamaño de poro en el cual se realiza la adsorción está relacionado con la presión relativa de adsorción. Con la adsorción de CO₂ a 0 °C se podrá obtener información sobre los microporos más estrechos. Las muestras fueron previamente desgasificadas durante al menos 8 horas a una temperatura de 150 °C.

A partir de las isothermas de adsorción-desorción de N₂, se ha calculado el área aparente (A_{BET}) mediante la aplicación de la ecuación BET¹, el volumen de microporo (V_i) y el área externa (A_t) se determinaron empleando el método t^2 y el volumen de mesoporo (V_{mes}) se calculó como la diferencia entre el volumen de nitrógeno adsorbido a la presión relativa de 0.95 y el volumen de microporo (V_i)³. Por otro lado el área de microporo estrecho (A_{DR}) y el volumen de microporo estrecho (V_{DR}) se obtuvieron mediante la aplicación del método de Dubinin-Raduskevich⁴ aplicado a las isothermas de adsorción de CO₂. Para los cálculos se emplearon como áreas moleculares de N₂ y de CO₂, 16.2 y 18.7 Å², respectivamente.

2.2.3 Química superficial.

La química superficial se analizó mediante ensayos de espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS), espectroscopía infrarroja (FTIR) y desorción térmica programada (DTP).

2.2.3.1 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

Los análisis de XPS se llevaron a cabo usando un espectrofotómetro modelo 5700C de la casa Physical Electronics® con radiación $MgK\alpha$ de 1253.6 eV. Para el análisis de los espectros de alta resolución del XPS, la posición del pico del C1s fue establecida en 284.4 eV y usada como referencia para posicionar los demás picos del espectro^{5,6}. Los espectros de alta resolución se deconvolucionaron usando curvas Gaussiana-Lorentziana.

Una vez obtenido el espectro de baja resolución e identificados los elementos que corresponden a cada uno de los picos, se obtienen los espectros de alta resolución o picos de cada elemento, gracias a los cuales pueden visualizarse con claridad los estados de oxidación de los distintos elementos de la muestra, así como el tipo de enlace que forma con otros elementos presentes en la superficie.

2.2.3.2 Espectroscopia infrarroja

Los espectros FTIR se realizaron en un espectrómetro infrarrojo modelo Bruker Optics Tensor 27, realizando 256 barridos en el rango de número de onda de 4000-400 cm^{-1} y a una resolución de 4 cm^{-1} .

Las muestras se mezclaron en una proporción de alrededor de 1:250 con KBr para obtener la pastilla.

2.2.3.3 Desorción térmica programada (DTP).

Los experimentos de DTP se realizaron empleando un reactor de cuarzo tubular situado en el interior de un horno eléctrico. Las muestras (aproximadamente 0.1 g) se introdujeron en el interior del reactor y se calentaron desde temperatura ambiente hasta 900 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en un flujo de helio (200 cm³ STP/min). Las cantidades de CO y CO₂ desorbidas se monitorizaron con analizadores de gases mediante infrarrojos no dispersivos (NDIR, Siemens® ULTRAMAT 22) y las cantidades desorbidas de otros gases con un espectrómetro de masas de Pfeiffer Vacuum® modelo ThermoStar MSC-200.

2.2.4 Acidez superficial.

El conocimiento de la acidez del catalizador es fundamental para establecer su ámbito de aplicación más adecuado. No solo es importante conocer la cantidad de sitios ácidos y la fuerza relativa de los mismos, sino también establecer si son sitios ácidos de Brönsted, aquellos capaces de ceder protones, o sitios ácidos de Lewis, capaces de aceptar un par de electrones.

La técnica de DTP es una de las técnicas más flexibles y ampliamente utilizadas para la caracterización de los sitios ácidos de catalizadores sólidos. En esta técnica la muestra se satura con una molécula sonda a una temperatura adecuada, posteriormente se realiza una desorción a la temperatura de adsorción para eliminar las moléculas débilmente adsorbidas o fisisorbidas. Finalmente se realiza una DTP para eliminar las moléculas más fuertemente adsorbidas o quimisorbidas. Las cantidades globales desorbidas, en la DTP, permiten cuantificar la acidez de la

muestra, mientras que las temperaturas a las cuales se produce la desorción establecen la fuerza de los sitios ácidos, ya que las moléculas adsorbidas sobre sitios ácidos débiles desorben a menores temperaturas que si están adsorbidas sobre sitios ácidos fuertes.

Entre las moléculas sonda más empleadas se encuentra el amoníaco. El amoníaco es una molécula muy pequeña, lo que hace que, en ocasiones, pueda sobreestimar la cantidad de sitios ácidos disponibles para la reacción catalítica. Su pequeño tamaño le permite penetrar en el interior de los poros más pequeños, mientras que las moléculas más grandes habitualmente empleadas en catálisis solo tienen acceso a los microporos más anchos y mesoporos.

La acidez total y la distribución de la fuerza de acidez de los carbones y/o catalizadores se han determinado mediante desorción térmica programada de amoníaco. La DTP-NH₃ se ha realizado con 80 mg de muestra que se saturan con NH₃ a 100 °C. Después de la saturación, el NH₃ débilmente adsorbido se desorbe en un flujo de helio (100 cm³ STP/min) a la temperatura de adsorción, hasta que no se detecta NH₃ en los gases de salida. La DTP se realiza aumentando la temperatura hasta 500 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El NH₃ desorbido se mide mediante un cromatógrafo de gases usando un detector de conductividad térmica (TCD).

Para evitar los inconvenientes del amoníaco se usan otras moléculas de mayor tamaño como pueden ser la piridina (Py) y la 2,6-dimetilpiridina (DMPy). Además, la piridina se adsorbe sobre los dos tipos de centros ácidos, Brönsted y Lewis, mientras que la 2,6-dimetilpiridina se adsorbe únicamente sobre los centros ácidos de Brönsted,

por lo que el empleo de estas dos moléculas permite no solo cuantificar la cantidad de sitios ácidos, sino también la proporción de sitios ácidos Brönsted-Lewis, lo cual es de suma importancia para establecer las posibles aplicaciones del catalizador. Para diferenciar entre sitios ácidos del tipo Brönsted o Lewis se realizaron ensayos de adsorción-desorción de piridina y 2,6-dimetilpiridina en un sistema termogravimétrico (CI Electronics). Además también se analizaron carbones adsorbidos con estas dos moléculas mediante la técnica de FTIR.

2.2.5 Morfología superficial y estructura.

La morfología superficial se examinó mediante microscopia electrónica de barrido, SEM (*“Scanning Electron Microscopy”*). El microscopio electrónico empleado es un modelo JSM 840 de la casa comercial JEOL® trabajando a un elevado voltaje de entre 20 y 25 kV.

Para analizar la estructura de algunas de las muestra se utilizó microscopía de transmisión electrónica, TEM (*“Transmission Electron Microscopy”*). El TEM empleado es el modelo CM200 de la casa comercial Philips®.

2.3 Reacciones catalíticas.

Para la realización de los experimentos de descomposición de alcoholes y de oxidación catalítica de CO y de COV se ha empleado una instalación como la que se esquematiza en la Figura 2.2 y que consta de los siguientes elementos:

- Botellas de gases.

- Medidores de flujo másico. Elementos transductores de señal (caudal-señal eléctrica). Se ubican a la salida de las botellas de gases. El medidor usado es de la marca BROOKS, modelo 5850 TR.
- Controlador de flujo másico. Este dispositivo junto con los medidores de flujo másico permite fijar el caudal de gas usado en los experimentos. El controlador usado es de la marca GOOSEN, modelo 5878.
- Baño termostático, para mantener los alcoholes y COVs a una temperatura conocida, y de esta forma poder controlar la cantidad del mismo que entra en el reactor.
- Refrigerador y calentador, para controlar la temperatura del baño termostático.
- Saturador, un recipiente de vidrio que permite el burbujeo de los gases a través del líquido (alcohol o COV), de esta forma a partir de la temperatura se conoce la presión parcial del líquido y por tanto se pueden ajustar las concentraciones del mismo en la corriente gaseosa al reactor.
- Cable térmico, mediante el cual se calefactan las conducciones de entrada y salida del reactor para evitar que se produzca condensación de reactivos o productos en las paredes de estas conducciones.
- Reactor, tubo de cuarzo de 4mm de diámetro interior y una longitud de unos 40 cm, en el interior del cual se deposita el catalizador y en el que se realiza la reacción.
- Horno, para elevar la temperatura en el interior de reactor.
- Termopar, para poder medir y controlar la temperatura en el interior de reactor.

- Controlador del horno, compara la temperatura del termopar con la temperatura programada y actúa en consecuencia.
- Analizadores de gases, para poder seguir la evolución de los reactivos y de los productos de reacción se emplearon un espectrómetro de masas y un cromatógrafo de gases. El espectrómetro de masas es de la casa Pfeiffer Vacuum® modelo OmniStar. El cromatógrafo de gases es de la marca Perkin Elmer® modelo AutoSystem, y esta equipado con una columna HP-1 de 50 m de longitud y un detector de ionización de llama (FID).

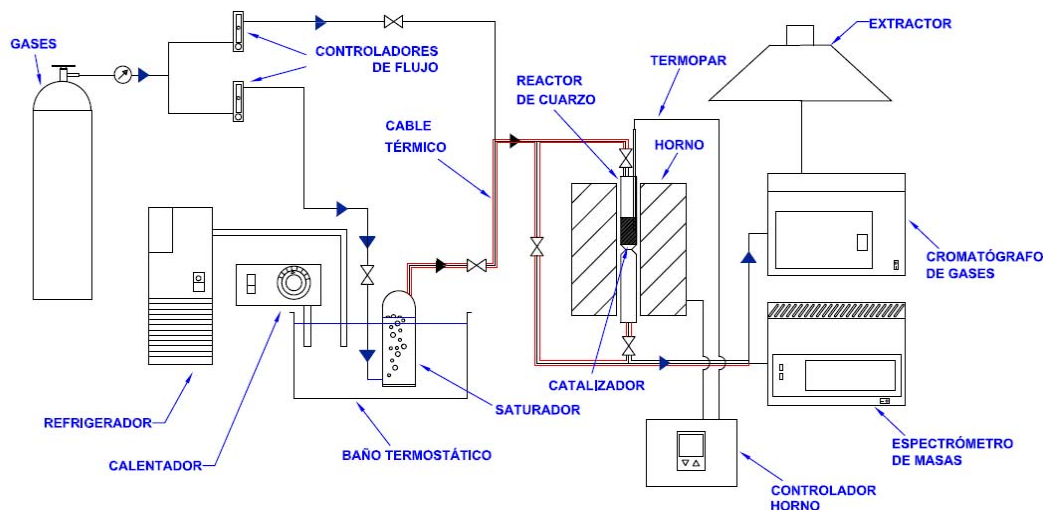


Figura 2.2. Esquema de la instalación empleada en las reacciones catalíticas.

Bibliografía

- ¹ S Brunauer, PH Emmett, E Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J Amer Chem Soc* **1938**, 60, 309-319.
- ² BC Lippens, JH de Boer. Studies on pore systems in catalysis V. The t method. *J Catal* **1965**, 4, 319-323.
- ³ F Rodríguez-Reinoso, M Molina-Sabio, MT González. The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons. *Carbon* **1995**, 33, 15-23.
- ⁴ MM Dubinin, ED Zaverina, LV Radushkevich. Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors. *J. Phys. Chem. (URSS)* **1947**, 21, 1351-1362.
- ⁵ S Biniak, G Szymanski, J Siedlewski, A Swiatkowski. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. *Carbon* **1997**, 35, 1799-1810.
- ⁶ E Desimoni, GI Casella, A Morone, AM Salvi. XPS determination of oxygen containing functional groups on carbon-fibre surfaces and the cleaning of these surfaces. *Surf Interface Anal* **1990**, 15, 627-634.

3 Activación química de residuos lignocelulósicos con H_3PO_4

En este capítulo se analiza la preparación de carbón activo en forma de monolito a partir de un residuo de origen lignocelulósico como son los restos de cáñamo, que se generan fundamentalmente en la industria textil. A partir de estos residuos se han obtenido carbones activos mediante activación química con ácido fosfórico, estudiándose la influencia de la relación de impregnación y la temperatura de carbonización en la estructura porosa y la química superficial. La estructura porosa se ha caracterizado mediante adsorción-desorción de N_2 y adsorción de CO_2 y la química superficial empleando las técnicas de espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS), espectroscopia de infrarrojos (FTIR) y desorción térmica programada (DTP). La morfología superficial de los carbones se ha estudiado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Se han obtenido carbones activos en forma de monolito con un área aparente de unos $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ y una contribución significativa de la mesoporosidad. Además se ha empleado la adsorción de vapor de agua como técnica complementaria para la caracterización de la química superficial de los carbones, ya que la adsorción de vapor de agua, especialmente a bajas presiones relativas, se

encuentra fuertemente influenciada por la química superficial de los carbones activos. Las capacidades de adsorción obtenidas son comparables al las del gel de sílice, un material ampliamente utilizado como desecante, debido a la presencia de oxígeno ligado a fosfatos y/o polifosfatos sobre la superficie de los carbones. Finalmente, se ha estudiado la resistencia a la oxidación de los carbones obtenidos, confirmándose que la presencia de fósforo, procedente de la etapa de activación, incrementa la resistencia a la oxidación de los carbones obtenidos.

3.1 Antecedentes

El cáñamo ("*Cannabis Sativa*") se ha cultivado desde hace siglos como fuente de fibras para la fabricación de cuerdas, velas de navegación y ropa. La parte más externa del cáñamo contiene fibras largas y fuertes, mientras que el interior del tallo contiene la caña, que se emplea fundamentalmente en la producción de papel. Hoy en día el cáñamo se utiliza en la industria textil, la de producción de papel y la de plásticos, siendo la producción anual de aproximadamente 84000 ton en el año 2004. Sin embargo, el procesamiento industrial de este cáñamo genera un gran cantidad de residuos, aproximadamente 50-55% del material tratado^{1,2}. Así pues, el desarrollo de técnicas de revalorización y/o reciclado de estos residuos esta generando un gran interés.

Los carbones activos se pueden obtener a partir de múltiples precursores carbonosos, tales como madera³, carbón⁴, huesos de frutas⁵, lignina⁶⁻⁹ y otros polímeros¹⁰. La demanda mundial de carbón activo se incrementa constantemente debido a sus características como adsorbente para purificación y separación en múltiples procesos. La utilización de residuos de origen agrícola, como cáscaras de

frutas¹¹ y frutos secos^{12,13}, huesos^{14,15}, residuos de cañas^{16,17} y serrín¹⁸ procedente de especies de árboles de rápido crecimiento esta siendo intensivamente estudiada. El cáñamo y sus residuos pueden ser empleados para producir carbones activos con la ventaja de presentar un gran potencial de revalorización y ser fácilmente procesables. Tanto es así, que la preparación de fibras de carbón activado mediante activación física con vapor de agua y mediante activación química con ZnCl_2 ya ha sido estudiada, encontrándose los resultados recogidos en la bibliografía^{1,2}.

Así pues, el objetivo de este capítulo es la preparación de carbones activos en forma de monolitos mediante activación química con ácido fosfórico de residuos de cáñamo, prestando una especial atención a la influencia de la temperatura de carbonización y la relación de impregnación sobre la estructura porosa y la química superficial de los carbones obtenidos. Además se analizará la resistencia a la oxidación de los carbones obtenidos.

3.2 Procedimiento experimental

Los tallos de cáñamo utilizados fueron proporcionados por Alsativa (Sociedad Cooperativa Agraria Andaluza del Cáñamo, Portugos, Granada). Una vez eliminadas las fibras, los tallos de las cañas, que presentan canales longitudinales de entre 5 y 20 μm , se cortan en trozos de unos 3 cm de longitud y se emplean como material de partida para la preparación de los carbones activos. Estos, son impregnados con una solución acuosa al 85% de H_3PO_4 a temperatura ambiente y secados durante 24 horas a 80 °C en una estufa. En este caso se han usado valores de relación de impregnación, R (masa de H_3PO_4 /masa de precursor), de 1 y 2.

Las cañas impregnadas fueron activadas en atmósfera inerte usando un flujo de N_2 ($150 \text{ cm}^3 \text{ STP/min}$) en un horno tubular de laboratorio. La temperatura final de activación, que se alcanza a una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$, se estableció entre 350 y $550 \text{ }^\circ\text{C}$, manteniéndose constante durante 2 horas. Posteriormente los activados se lavan con agua destilada a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ para extraer el agente activante y liberar la estructura porosa. Los monolitos de carbón activo resultantes se secan en una estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ y se pesan para calcular el rendimiento del proceso de activación o relación entre la masa de carbón activo respecto a la masa de precursor. También, se han preparado algunos monolitos de carbón mediante carbonización de los residuos de cáñamo a diferentes temperaturas de carbonización en atmósfera de N_2 ($150 \text{ cm}^3 \text{ STP/min}$).

La notación de los carbones y los carbones activos obtenidos se recoge en el Apartado 2.1.5 de esta memoria.

El estudio de la adsorción-desorción de vapor de agua se ha llevado a cabo en un sistema termogravimétrico (CI Electronics). La termobalanza mide automáticamente el peso de la muestra en función del tiempo. Las isothermas de adsorción de vapor de agua se realizan estableciendo intervalos de presión relativos a la presión de saturación del vapor (P/P_0) a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Antes de cada experimento, las muestras son desgasificadas a vacío (10^{-3} Torr) para eliminar todo el agua fisisorbida sobre la superficie del carbón, en una estufa de vacío a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ durante al menos 24 horas.

Para el análisis de la resistencia a la oxidación se empleo el sistema termogravimétrico descrito anteriormente. Las muestras, previamente desgasificadas

a 110 °C y 10⁻³ Torr, se oxidaron en atmósfera de aire (150 cm³ STP/min) desde temperatura ambiente hasta 900 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

3.3 Resultados y discusión

La Tabla 3.1 resume las principales características analíticas y estructurales del cáñamo empleado como precursor en esta tesis. El cáñamo presenta una superficie aparente medida mediante adsorción de N₂ muy baja. Sin embargo, los valores de área aparente y volumen de microporo medidos mediante adsorción con CO₂ indican la presencia de cierta microporosidad estrecha. Esta Tabla muestra también que el contenido en cenizas del material de partida es bastante bajo.

Tabla 3.1. Características analíticas y estructurales del cáñamo.

Contenido en cenizas (% b.s.)	0.8
Análisis elemental (% b.s.l.m.m)	
C	49.7
H	5.4
N	0.4
O*	44.5
Componentes mayoritarios	
Celulosa	40.0
Hemicelulosa	20.0
Lignina	20.0
Área aparente (m²/g)	
A _{BET} (N ₂)	9
A _{DR} (CO ₂)	102
Volumen de microporos (cm³/g)	
V _t (N ₂)	--
V _{DR} (CO ₂)	0.039

b.s.: base seca

b.s.l.m.m.: base seca y libre de materia mineral

*: calculado por diferencia

Como ya se ha mencionado anteriormente, se han considerado como variables principales en el proceso de activación la relación de impregnación y la temperatura de activación. La Tabla 3.2 muestra los valores de rendimiento y el análisis elemental de los diferentes monolitos de carbón y de carbón activo preparados. Como puede observarse, los rendimientos de los monolitos de carbón son significativamente menores que los de los monolitos de carbón activo obtenidos a la misma temperatura. Esto es debido a que el agente activante, el ácido fosfórico, restringe la formación de alquitranes durante el proceso de activación, incrementando por tanto el rendimiento final en sólido³.

Los monolitos activados muestran valores de rendimiento cercanos al 40%, similares a los valores referenciados en la bibliografía para la activación de fibras de cañamo^{1,2} y de otros residuos naturales de origen biomásico^{5,16}. Los rendimientos disminuyen al aumentar la temperatura de activación, como consecuencia de una mayor deshidratación de la estructura carbonosa del precursor.

Tabla 3.2. Rendimientos y análisis elemental de los monolitos de carbón y de los monolitos de carbón activo de cañamo.

	Rdto (%b.s.)	C (%b.s.l.m.m)	H (%b.s.l.m.m)	N (%b.s.l.m.m)	O* (%b.s.l.m.m)
CÑ-450	21.1	90.2	3.0	0.7	6.1
CÑ-550	20.2	95.6	2.1	0.6	1.7
CÑ-800	16.6	98.1	0.5	0.6	0.8
CÑ1-450	47.1	68.2	2.6	0.2	29.0
CÑ2-350	51.2	84.0	3.3	0.3	12.6
CÑ2-400	43.6	80.6	1.9	0.2	17.3
CÑ2-450	40.4	78.6	2.2	0.3	18.9
CÑ2-500	37.9	74.8	2.4	0.3	22.5
CÑ2-550	34.4	73.3	2.0	0.3	24.4

b.s.: base seca

b.s.l.m.m.: base seca y libre de materia mineral

*: calculado por diferencia

El contenido en carbono decrece con la temperatura, y se incrementa con la relación de impregnación. Esto es, posiblemente, debido a que mayores relaciones de impregnación restringen aún más la formación de alquitranes y volátiles y producen un mayor grado de deshidratación, aumentando el contenido en carbono del sólido final, como han descrito Williams et al². La cantidad de oxígeno aumenta con la temperatura de activación debido a la incorporación de oxígeno enlazado con el fósforo a la matriz carbonosa^{5,10} y decrece con la relación de impregnación, posiblemente, debido a que la eficacia del proceso de lavado mejora a mayores relaciones de impregnación, como consecuencia de la formación de una estructura porosa más ancha. Hay que considerar que el oxígeno está calculado por diferencia sobre base seca y libre de materia mineral. Además en las muestras activadas queda retenido fósforo, por tanto, parte del oxígeno computado en la Tabla 3.2 para los monolitos de carbón activo será fósforo en forma de fosfatos, ésteres fosfato y otros compuestos relacionados.

3.3.1 Estructura porosa

La Figura 3.1 representa las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a -196°C para algunos de los monolitos de carbón, obtenidos a diferentes temperaturas de carbonización, y de los monolitos de carbón activo preparados a diferentes temperaturas de activación y diferentes relaciones de impregnación.

Las isotermas de los carbonizados monolíticos son del tipo I, con una cantidad adsorbida prácticamente constante desde muy bajas presiones relativas, indicando que la estructura porosa está compuesta fundamentalmente por microporos estrechos. Al aumentar la temperatura de carbonización aumenta el volumen de microporo,

como puede comprobarse por el aumento del volumen de N_2 adsorbido a bajas presiones relativas. El monolito de carbón obtenido a 800 °C muestra un pequeño ciclo de histéresis, que indica la presencia de una incipiente mesoporosidad estrecha.

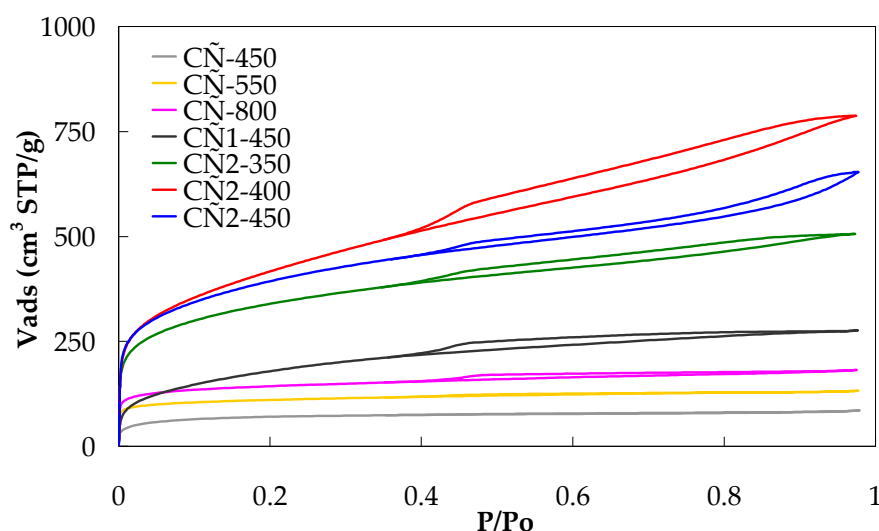


Figura 3.1. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los monolitos de carbón y los monolitos de carbón activo de cáñamo.

En la Figura 3.1 se puede observar como el volumen de N_2 adsorbido por los monolitos activados es significativamente superior al adsorbido por los monolitos de carbón, mostrando el efecto de la activación con ácido fosfórico en el desarrollo de la estructura porosa del cáñamo. Todos los monolitos de carbón activo presentan una isoterma de tipo I modificada, característica de carbones con una microporosidad bien desarrollada y una contribución significativa de mesoporosidad, la cual depende de los dos factores estudiados, la temperatura de activación y la relación de impregnación. El volumen total de N_2 adsorbido, que proporciona una primera aproximación del desarrollo de porosidad, aumenta con la temperatura de activación hasta 400 °C y decrece para mayores temperaturas de activación. Por otro lado, un

incremento de la cantidad relativa de agente activante produce un mayor desarrollo de la estructura porosa. Además, la forma de las isothermas, con una curva más abierta a bajas presiones relativas, un aumento de la pendiente a presiones relativas medias y un ciclo de histéresis mayor a altas presiones relativas, indica que al aumentar la relación de impregnación se produce un ensanchamiento de la estructura porosa del carbón activo monolítico resultante, con una mayor contribución de la mesoporosidad.

Los parámetros característicos de la estructura porosa de los monolitos de carbón y de los monolitos de carbón activo obtenidos se recogen en la Tabla 3.3. En esta tabla se muestran el área aparente total, A_{BET} , el volumen de microporo y el área externa, V_t y A_t , respectivamente, obtenidos por el método t y el volumen mesoporo, V_{mes} . Además, se ha incluido el área aparente y el volumen de microporo estrecho obtenido mediante aplicación del método de Dubinin-Raduskevich a la isoterma de CO_2 . Las diferencias entre los volúmenes de microporos obtenidos a partir de las isothermas de N_2 y de CO_2 confirman que la porosidad de los monolitos activados es más ancha que la de los carbonizados⁶. La adsorción de N_2 tiene lugar en todo el rango de presiones relativas, produciéndose el llenado de los microporos estrechos y anchos. Sin embargo, la adsorción de CO_2 se lleva a cabo a presiones relativas muy bajas, menores de 0.03, lo que permite únicamente el llenado de los microporos más estrechos.

El desarrollo de porosidad por activación química con ácido fosfórico se produce cuando el ácido se combina con las especies orgánicas para formar fosfatos y polifosfatos que conectan y entrecruzan fragmentos de los biopolímeros que constituyen el cáñamo. La interacción de los grupos fosfato entre las láminas

hidrocarbonadas produce una expansión de la matriz carbonosa, dejando, después de extraer el ácido, la estructura porosa accesible^{3,16,17}. La activación del cáñamo con ácido fosfórico se produce a temperaturas moderadas de entre 300-400 °C, produciendo un considerable desarrollo tanto de la micro como de la mesoporosidad. A mayores temperaturas, los enlaces de los fosfatos y/o polifosfatos se hacen inestables, produciendo una contracción de la estructura porosa.

Tabla 3.3. Parámetros característicos de la estructura porosa de los monolitos de carbón y de los monolitos de carbón activo de cáñamo.

	Isoterma de N ₂				Isoterma de CO ₂	
	A _{BET} (m ² /g)	A _t (m ² /g)	V _t (cm ³ /g)	V _{mes} (cm ³ /g)	A _{DR} (m ² /g)	V _{DR} (cm ³ /g)
CÑ-450	256	12	0.113	0.019	484	0.184
CÑ-550	397	20	0.178	0.026	481	0.183
CÑ-800	516	44	0.226	0.057	578	0.220
CÑ1-450	695	95	0.312	0.099	313	0.119
CÑ2-350	1214	203	0.515	0.241	817	0.311
CÑ2-400	1574	449	0.601	0.631	621	0.236
CÑ2-450	1481	286	0.630	0.339	670	0.255
CÑ2-500	1250	402	0.447	0.563	713	0.271
CÑ2-550	1209	334	0.482	0.469	742	0.282

Un aumento de la relación de impregnación produce un mayor desarrollo de la estructura porosa, principalmente, de los poros más anchos. Este incremento se produce por la incorporación de una mayor cantidad de ácido fosfórico en forma de ésteres fosfato a la matriz carbonosa, lo que resulta en una mayor dilatación de la estructura. Al emplear una temperatura de activación de 400 °C y una relación de impregnación de 2, se obtiene un carbón activo monolítico con un área aparente de 1500 m²/g y cerca de 450 m²/g de área externa.

La Figura 3.2 representa la distribución de tamaño de microporo del monolito de carbón CÑ-450 y diferentes monolitos de carbón activo. El monolito de carbón CÑ-450 muestra una estructura microporosa poco desarrollada. Por otro lado, en los monolitos de carbón activo la mayor parte de los microporos tienen un diámetro efectivo de poro en el rango de 7-9 Å. A bajas temperaturas de activación, 350 °C, la distribución muestra una contribución significativa de microporos estrechos, con un máximo a un diámetro de unos 7 Å. A mayores temperaturas de activación, se generan microporos más anchos.

Al aumentar la relación de impregnación no solo se produce un mayor desarrollo de la microporosidad, sino también un incremento del tamaño de los microporos generados. La distribución de tamaño de microporo del carbón activo CÑ2-550 muestra el efecto de la contracción de la estructura porosa al aumentar la temperatura de activación.

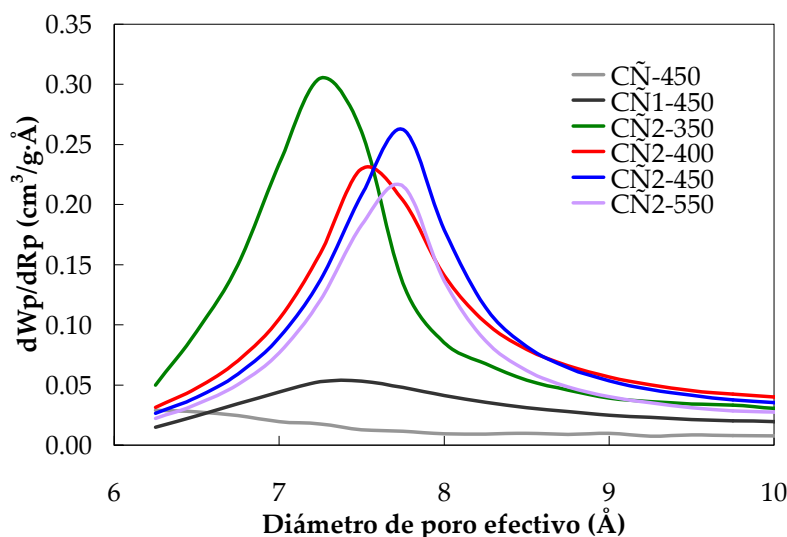


Figura 3.2. Distribución de tamaño de microporo del monolito de carbón CÑ-450 y algunos monolitos de carbón activo.

3.3.2 Química superficial.

Para estudiar la química superficial de los monolitos se utilizaron las técnicas de espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS), espectroscopía infrarroja (FTIR) y desorción térmica programada (DTP). La morfología superficial se ha analizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Un análisis cuantitativo de la señal de XPS ha permitido obtener la concentración másica superficial del cáñamo, las cenizas del cáñamo, el monolito de carbón obtenido a 800 °C y los monolitos de carbón activo. Estos resultados se muestran en la Tabla 3.4. Las cenizas del cáñamo muestran una cantidad significativa de fósforo además de calcio y magnesio, estos últimos, probablemente, en forma de carbonatos y fosfatos. Los elementos mayoritarios que se encuentran sobre la superficie de los monolitos de carbón activo son carbono y oxígeno, con cantidades más pequeñas de fósforo, que queda retenido en la estructura del carbón durante la activación y no se elimina totalmente durante el proceso de lavado. Otros elementos tales como nitrógeno y silicio también se detectan, pero en muy bajas concentraciones.

La Tabla 3.4 muestra como al aumentar la temperatura de activación se produce una mayor incorporación de fósforo a la estructura de los monolitos activados, bien combinado con la estructura carbonosa, en forma de fosfatos, o físicamente retenido en los poros más estrechos³. Únicamente, a la mayor temperatura de activación estudiada, 550 °C, se produce una ligera disminución del fósforo superficial. Por otro lado, al aumentar la relación de impregnación se produce una disminución de la cantidad de fósforo que permanece en la superficie. Así, el monolito de carbón activo CN1-450 es el que muestra la mayor cantidad de fósforo superficial, a

pesar de que ha sido activado con la menor relación de impregnación. Esto es, posiblemente, debido a que este carbón presenta la estructura porosa más estrecha, con una contribución muy poco significativa de mesoporosidad. Los compuestos de fósforo pueden enlazarse más fuertemente al carbón en el interior de los microporos³, por ejemplo, por efecto en doble pared, lo cual reduce la eficiencia en la extracción durante el proceso de lavado.

Tabla 3.4. Concentración másica superficial (%) determinada por análisis cuantitativo de XPS de muestras de cáñamo.

	C1s	O1s	N1s	P2p	Ca2p	S2p	Mg2s	K2p	Si2p	Na1s
Cenizas de cáñamo	9.70	48.28	--	9.50	20.49	1.75	8.98	0.66	--	0.62
Cáñamo	65.65	30.79	0.93	1.12	0.97	--	--	--	0.49	0.05
CÑ-800	87.63	8.87	0.25	0.81	2.17	--	--	--	0.27	--
CÑ1-450	61.95	26.90	--	11.14	--	--	--	--	--	--
CÑ2-350	79.51	16.72	0.83	2.21	--	--	--	--	0.72	--
CÑ2-400	82.25	11.90	--	4.69	--	--	--	--	1.16	--
CÑ2-450	78.33	16.64	--	4.63	--	--	--	--	0.41	--
CÑ2-500	75.26	16.49	0.36	7.57	--	--	--	--	0.32	--
CÑ2-550	78.14	14.41	0.23	6.41	--	--	--	--	0.82	--

Los espectros XPS del fósforo, P2p, obtenidos para los diferentes monolitos de carbón activo se muestran en la Figura 3.3. Los espectros P2p muestran sus máximos en una banda alrededor de una energía de ligadura de 133.7 eV, característica de fósforo pentavalente tetracoordinado, PO₄, como en fosfatos y/o polifosfatos^{3,5,19-21}. Al aumentar la temperatura de activación desde 350 hasta 500 °C, la energía de ligadura del máximo cambia hasta un valor próximo a 134.0 eV, la cual Wu y Radovic²² asignaron a grupos del tipo C-O-PO₃. Si se aumenta todavía más la temperatura de activación hasta los 550 °C, este pico se desplaza hacia menores energías de ligadura, características de un átomo de fósforo ligado a un átomo de carbono y tres de oxígeno,

como en grupos C-PO_3^{22} (133.4 eV) o de un átomo de fósforo enlazado a tres átomos de carbono, como en grupos C_3P (132.0 eV).

Aunque la mayor parte del agente activante se elimina durante el proceso de lavado, liberando la matriz carbonosa y dejando accesible la estructura porosa²³, parte del fósforo, como ya se ha mencionado, permanece sobre la superficie del carbón activo. El análisis de los XPS sugiere la presencia de grupos C-O-PO_3 , C-PO_3 y C_3P sobre la superficie de los carbones preparados. La contribución de los grupos C-O-PO_3 aumenta con la temperatura de activación hasta 500 °C, disminuyendo en favor de los grupos C-PO_3 y C_3P cuando aumenta la temperatura de activación por encima de este valor. La presencia de una pequeña cantidad de fósforo en forma de pentóxido de fósforo, P_2O_5 (135.6 eV)²¹, no puede ser completamente descartada en base a los análisis de XPS, si bien, en caso de existir, su cantidad sería muy pequeña.

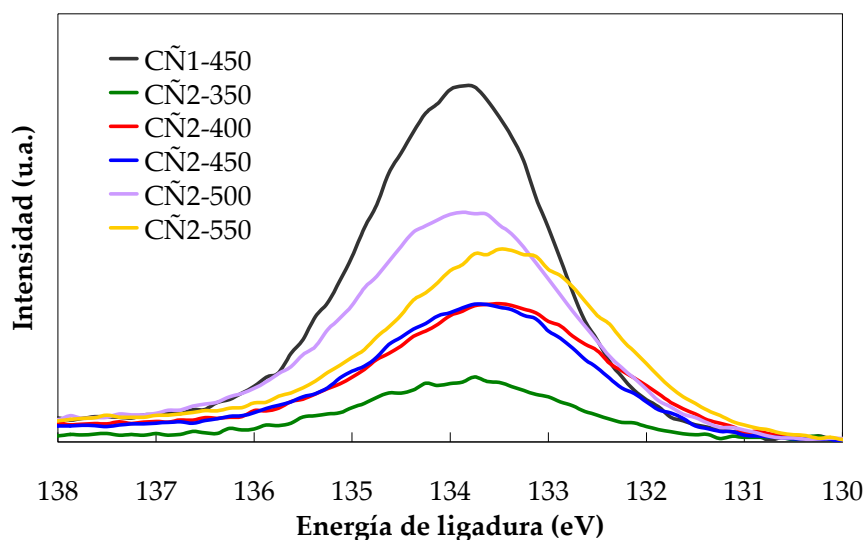


Figura 3.3. Zona P2p de los XPS de los monolitos de carbón activo de cáñamo.

La espectroscopia infrarroja (FTIR) proporciona información sobre la estructura química de los catalizadores carbonosos. La Figura 3.4 muestra el espectro FTIR del monolito de carbón obtenido mediante activación química de cañaño a una relación de impregnación 1 y temperaturas de activación de 450 °C. El espectro se ha interpretado en base a las frecuencias de vibración características de los grupos funcionales y componentes estructurales más comunes²⁴. El pico a 1560 cm^{-1} es característico de la vibración de anillos aromáticos. El carácter aromático de los carbones se confirma por las vibraciones de enlaces C-H aromáticos fuera del plano (890, 820 y 760 cm^{-1}). El espectro también sugiere la presencia de estructuras alifáticas como muestran las vibraciones de tensión de los grupos alifáticos C-H (tensión asimétrica de grupos metilo C-H a 2960 cm^{-1} y 2920 cm^{-1} y tensiones simétricas/asimétricas de grupos metileno a 2920 y 2850 cm^{-1}).

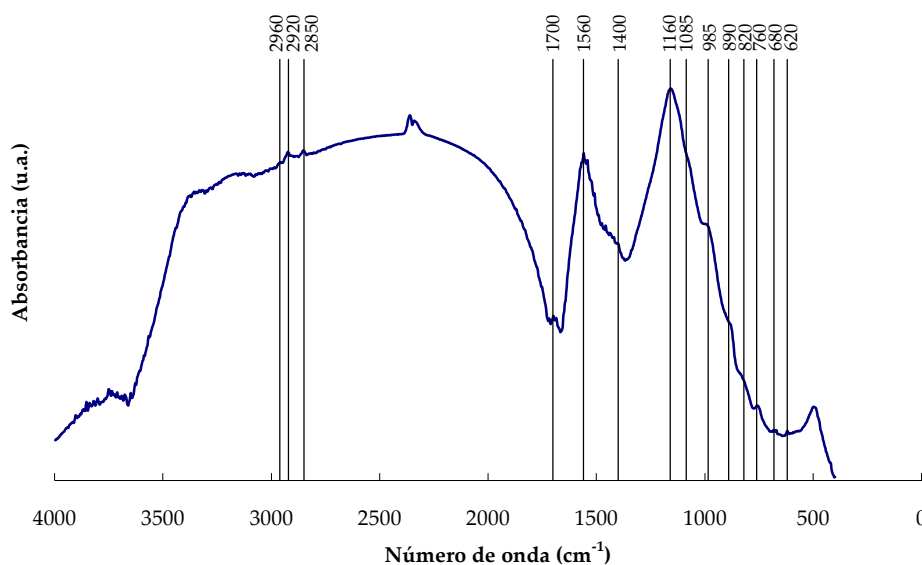


Figura 3.4. Espectro FTIR del monolito de carbón activo CN1-450.

Se observa un pico a un número de onda de unos 1700 cm^{-1} característica de absorción de $\text{C}=\text{O}$ en ácidos carboxílicos. La baja intensidad de esta banda sugiere una escasa presencia de grupos carboxílicos comparada con otros tipos de grupos oxigenados de estos carbones. Todos los carbones muestran una banda ancha en la región espectral de entre 900 y 1300 cm^{-1} . El máximo de esta banda está a unos 1160 cm^{-1} . La absorción en esta región se suele producir para carbones oxidados y ha sido asignada a las vibraciones de tensión de enlaces $\text{C}-\text{O}$ en ácidos, alcoholes, fenoles, éteres y ésteres^{25,26}. También es característica de compuestos de fósforo y carbón-fósforo presentes en carbones activados con ácido fosfórico^{27,28}. El pico a 1160 cm^{-1} se puede asignar a las vibraciones de tensión de los grupos $\text{P}-\text{O}$ enlazados con hidrógeno²⁹⁻³¹ de fosfatos o polifosfatos, a las vibraciones de tensión de enlaces $\text{O}-\text{C}$ en grupos $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ (aromáticos)^{28,29} y en $\text{O}=\text{P}-\text{OH}$ ²⁹. El hombro en 1085 cm^{-1} puede deberse a P^+-O^- en ésteres fosfato ácidos^{29,30} y a vibraciones simétricas en cadenas de polifosfatos $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ ^{32,33}. La presencia de fosfatos se ve apoyada por la existencia de un pico a 620 cm^{-1} y por un hombro localizado en 985 cm^{-1} , ambos números de onda característicos de vibraciones de grupos fosfato²⁸. El hombro a 985 cm^{-1} se asocia también a vibraciones asimétricas de tensión de grupos $\text{C}-\text{O}-\text{P}$ para fósforo pentavalente²⁸. Los picos a 760 y 680 cm^{-1} se pueden asignar a grupos de tipo $\text{C}-\text{P}$ ³¹. Es importante resaltar que los espectros no muestran bandas características de enlaces $\text{P}-\text{H}$ ($2500-2225\text{ cm}^{-1}$) lo que permite descartar la existencia de derivados fosfinas.

Las DTPs se usan para caracterizar los diferentes tipos de grupos oxigenados superficiales de los carbones, cuya naturaleza y cantidad depende fundamentalmente del precursor y de las condiciones de activación³⁴. Los grupos oxigenados de carácter ácido (carboxilos, lactonas) se desorben como CO_2 durante el tratamiento térmico, mientras que los no ácidos (carbonilos, éteres, quinonas) y los fenoles se desorben

como CO. Los grupos superficiales de tipo anhídrido de ácido carboxílico desorben como CO y CO_2 simultáneamente³⁵.

Las Figuras 3.5 y 3.6 muestran las cantidades de CO y CO_2 desorbidos durante la DTP para el monolito de carbón CÑ-450 y algunos monolitos de carbón activo preparados a partir del cáñamo. El proceso de activación produce una estabilización térmica de los grupos oxigenados superficiales que se desorben como CO. El monolito de carbón preparado a 450 °C desorbe la mayor cantidad de CO a, aproximadamente, 650 °C. Sin embargo, en el caso de los monolitos de carbón activo preparados a temperaturas de activación superiores a 350 °C, la mayor parte del CO se desorbe a temperaturas considerablemente superiores (800-850 °C). Wu y Radovic²² encontraron este mismo comportamiento en la evolución de CO desorbido a altas temperaturas en carbones con fósforo, y asociaron este comportamiento a la presencia de grupos C-O- PO_3 sobre la superficie del carbón, los cuales se inestabilizan a elevadas temperaturas.

En el caso de los monolitos activados, la mayor parte del CO se desorbe a elevadas temperaturas y podría asignarse a la formación de grupos C- PO_3 a partir de grupos C-O- PO_3 . Solo una pequeña parte de CO se desorbe a temperaturas menores de 700 °C, debido a la descomposición de grupos anhídridos, fenoles y éteres. Cuando la temperatura de activación aumenta hasta 550 °C, como se ha comentado al analizar los resultados de los XPS, se produce la formación de grupos C- PO_3 , probablemente, a partir de los grupos C-O- PO_3 y, por tanto, la evolución de CO a alta temperatura en la DTP para este carbón es menor. Puziy et al^{5,10} y Fu et al¹⁹ confirmaron que un aumento en la temperatura de activación al emplear ácido fosfórico como agente activante produce cantidades mayores de grupos fenoles y éteres.

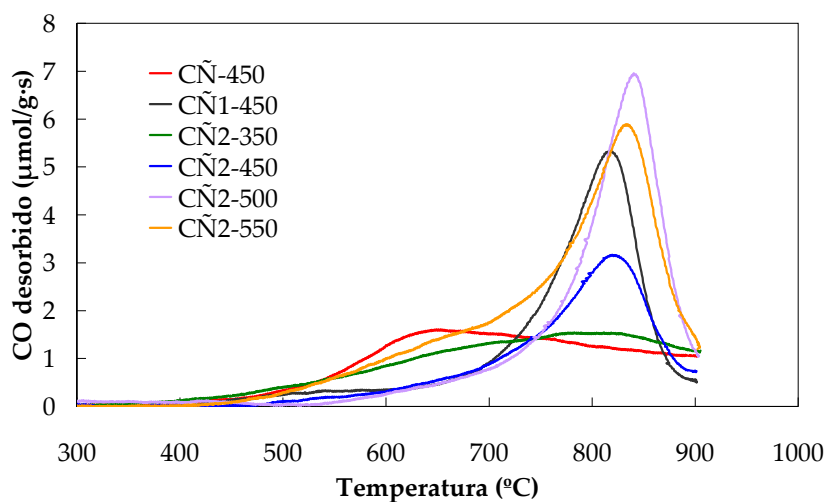


Figura 3.5. Desorción de CO durante la DTP para el monolito de carbón CÑ-450 y los monolitos de carbón activo de cáñamo.

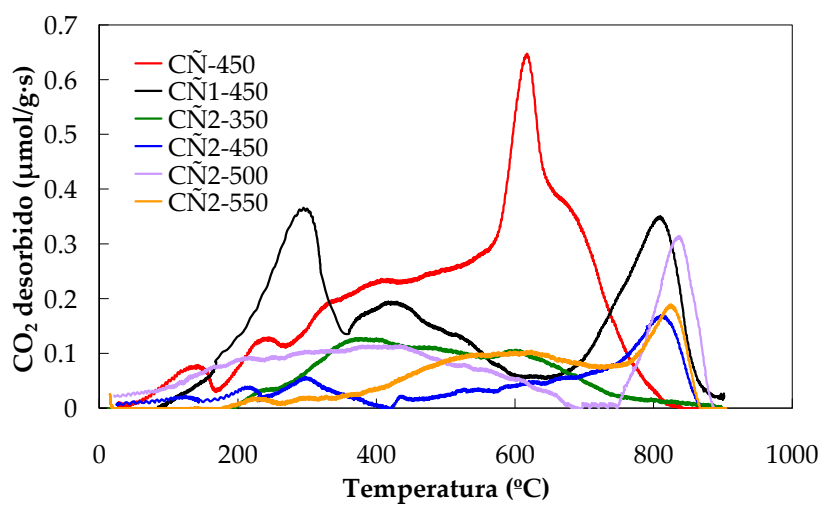


Figura 3.6. Desorción de CO_2 durante la DTP para el monolito de carbón CÑ-450 y los monolitos de carbon activo de cáñamo.

La cantidad de CO_2 desorbido es mucho menor que la de CO, indicando una menor presencia de grupos carboxilos, lactonas y anhídridos. El monolito de carbón CÑ-450 muestra un pico muy definido localizado a 625 $^{\circ}\text{C}$, el cual es debido

probablemente a la descomposición de grupos carbonato. Los carbonatos puros de metales alcalinos (sodio, calcio y potasio) se funden antes de descomponerse a temperaturas superiores a 820 °C. Sin embargo, la bibliografía muestra diferentes ejemplos de descomposición de carbonatos de metales alcalinos a temperaturas bastante inferiores a su punto de fusión cuando se calientan mezclas de carbonatos-carbono³⁶⁻³⁹. Es interesante resaltar la evolución CO₂ a elevadas temperaturas, por encima de 800 °C, posiblemente, causada por reacciones secundarias^{40,41}. La difusión de los gases es lenta a través de microporos estrechos, de forma que el CO desorbido a elevada temperatura puede reaccionar con el oxígeno unido a la superficie del carbón produciendo CO₂. Además también pueden existir grupos del tipo anhídrido de ácido fosfórico (O=C-O-PO₃) que se desorberían como CO₂ a elevada temperatura en la DTP, produciendo grupos superficiales C-PO₃. La Tabla 3.5 recoge las cantidades de CO y CO₂ desorbidas durante los experimentos de DTP para el monolito de carbón CÑ-450 y los monolitos de carbón activo. Como puede verse, la cantidad de CO desorbida aumenta con la temperatura de activación. Sin embargo, no se observa variación significativa con la relación de impregnación. Como se comentó anteriormente, las cantidades de CO₂ desorbidas son significativamente menores que las de CO.

Tabla 3.5. Cantidades de CO y CO₂ desorbidas durante la DTP para el monolito de carbón CÑ-450 y los monolitos de carbón activo de cáñamo.

	CO (mmol/g)	CO ₂ (mmol/g)
CÑ-450	3.21	0.93
CÑ1-450	3.96	0.66
CÑ2-350	3.11	0.30
CÑ2-400	3.68	0.43
CÑ2-450	3.38	0.27
CÑ2-500	4.73	0.44
CÑ2-550	5.81	0.29

El monolito de carbón activo CÑ1-450 se sometió a tres DTPs sucesivas para analizar la evolución de los grupos oxigenados superficiales. La evolución de CO , CO_2 y H_2 desorbidos durante las tres DTPs, así como una tabla resumiendo las cantidades totales desorbidas, se representan en la Figura 3.7. Los resultados obtenidos muestran que en la DTP segunda y tercera aún aparece CO que se desorbe a elevada temperatura y, también, una pequeña cantidad de CO_2 . Estos resultados pueden explicarse por la presencia de grupos C-O-PO_3 . Es posible que en la primera DTP se desorba el oxígeno unido al carbono y al fósforo en forma de CO generándose sitios activos sobre la superficie del carbón, susceptibles de ser atacados por el fósforo y/o grupos hidroxilo unidos al fósforo, produciendo grupos del tipo $\text{C-PO}_2\text{-O-C}$. Estos nuevos grupos pueden producir, a elevada temperatura, durante las DTPs segunda y tercera, una nueva desorción de CO . El CO_2 desorbido en esta segunda DTP se puede justificar de nuevo por la presencia de reacciones secundarias.

Las cantidades de gases desorbidas durante las DTPs segunda y tercera son muy similares, lo que sugiere una estabilización de los grupos que se desorben a elevadas temperaturas. El H_2 que se desorbe es consecuencia del proceso de condensación aromática que se produce al aumentar la temperatura, así como, de la deshidrogenación de los fosfatos ácidos presentes en la superficie de los carbones activos.

Las Figuras 3.9 y 3.10 muestran micrografías de la sección transversal de los carbones activos en forma de monolito CÑ1-450 y CÑ2-450, respectivamente. El diámetro externo mide aproximadamente 7 mm y el diámetro interno unos 3 mm. En el caso de los carbonizados, se produce una reducción de los diámetros externos e internos de los monolitos comparados con los de la caña original, siendo esta

reducción más pronunciada a mayores temperaturas de carbonización ($\phi_e \approx 5$ mm para CÑ-450 y $\phi_e \approx 4$ mm para CÑ-800). Las Figuras 3.11 y 3.12 muestran micrografías SEM de la zona de los bordes de las secciones transversales de los monolitos de carbón activo CÑ1-450 y CÑ2-450, respectivamente.

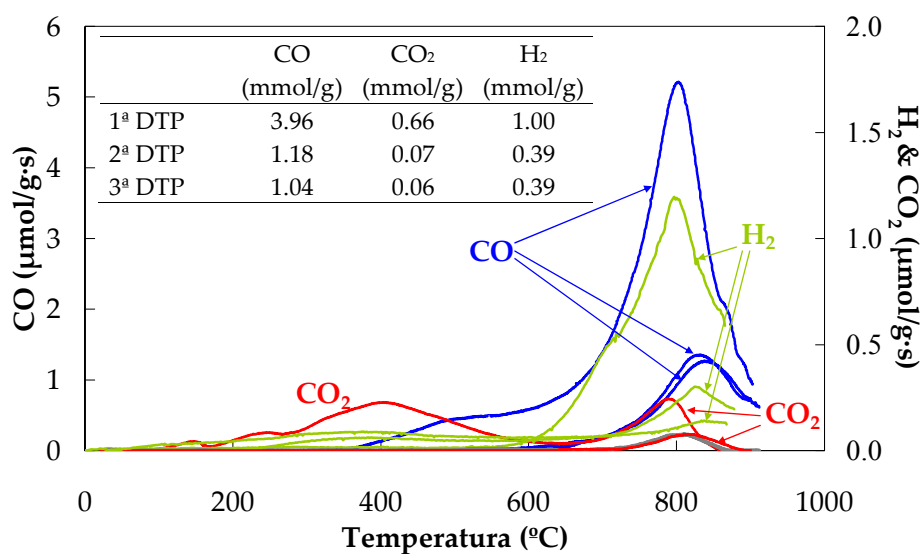


Figura 3.7. Desorción de CO y CO₂ durante tres DTPs consecutivas para el carbón activo CÑ1-450.

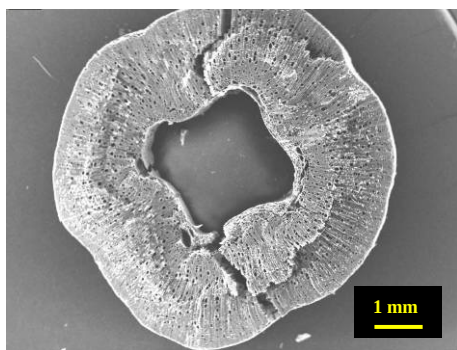


Figura 3.8. Micrografía SEM de la sección transversal del monolito CÑ1-450.

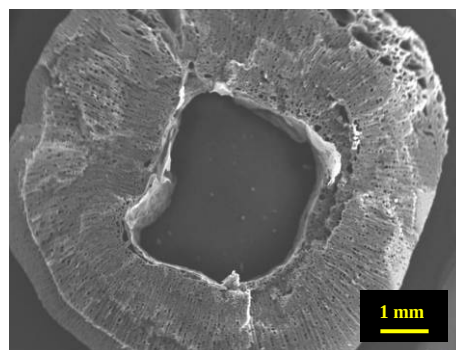


Figura 3.9. Micrografía SEM de la sección transversal del monolito CÑ2-450.

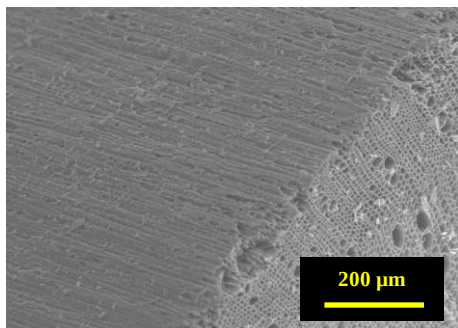


Figura 3.10. Micrografía SEM del borde de la sección transversal del monolito CÑ1-450.

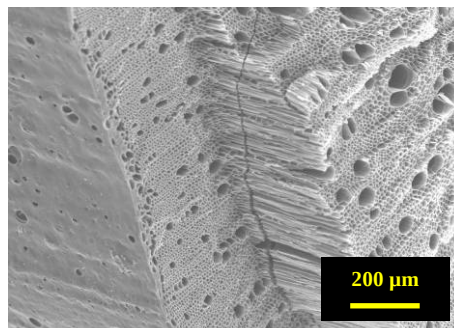


Figura 3.11. Micrografía SEM del borde de la sección transversal del monolito CÑ2-450.

Las Figuras 3.12 a 3.16 muestran micrografías SEM del cáñamo original y alguno de los carbones obtenidos a partir de éste. En la Figura 3.12 se representa una micrografía SEM del cáñamo sin tratar. En ella se observan las traqueas grandes, con un tamaño de unas 40 μm , tejidos conductores del agua y las sales minerales (savia) de una parte a otra de la planta. Se aprecian, además, pequeños canales (plasmodesmos), de un tamaño próximo a una o dos micras, que se encargan de transmitir la savia entre unos y otros conductos y las cavidades celulares.

En la Figura 3.13 se muestra una micrografía para el carbonizado obtenido a 450 $^{\circ}\text{C}$, CÑ-450. Se observa una ligera contracción producida por el proceso de carbonización.

Finalmente, las Figuras 3.14 a 3.16, muestran imágenes SEM del carbón activo CÑ1-450. Es interesante destacar que incluso después del proceso de activación con H_3PO_4 y su posterior etapa de lavado, se conserva la morfología inicial de la estructura vegetal.

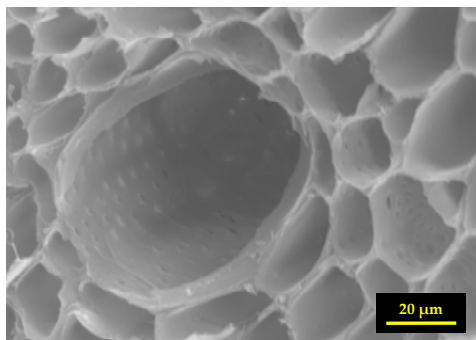


Figura 3.12. Micrografía SEM de cáñamo.

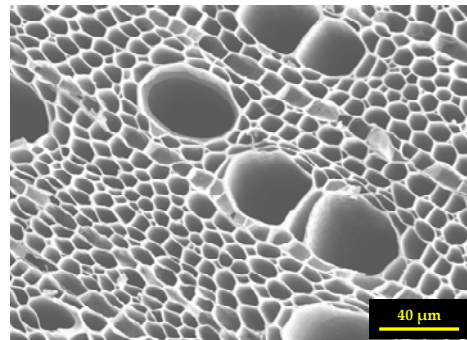


Figura 3.13. Micrografía SEM del carbonizado CN-450.

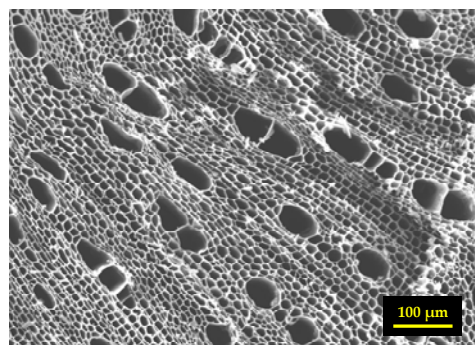


Figura 3.14. Micrografía SEM del carbón activo CN1-450.

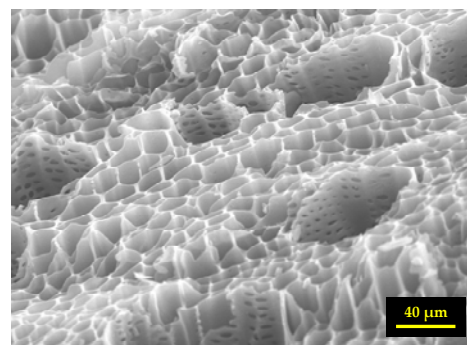


Figura 3.15. Micrografía SEM del carbón activo CN1-450.

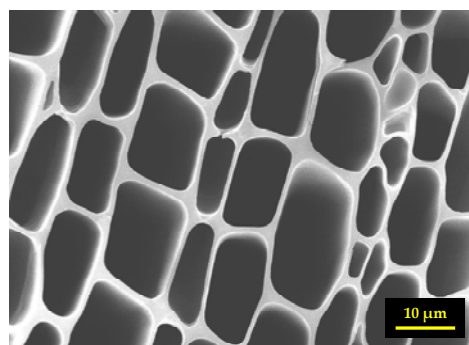


Figura 3.16. Micrografía SEM del carbón activo CN1-450.

La Figura 3.17 muestra una fotografía de (a) el cáñamo, (b) un monolito de carbón CÑ-800 y (c) un monolito de carbón activo CÑ2-400. En la Figura se aprecia, claramente, la contracción del monolito de carbón y la dilatación del monolito de carbón activo respecto a la del cáñamo original.



Figura 3.17. Fotografía digital de (a) cáñamo, (b) monolito de carbón CÑ-800 y (c) monolito de carbón activo CÑ2-400.

3.3.3 Adsorción de vapor de agua.

La Figura 3.18 representa las isothermas de adsorción de vapor de agua obtenidas en termobalanza a 20 °C, para el carbonizado CÑ-800 y los carbones activos CÑ1-450 y CÑ2-450. Además, en la Figura también se ha incluido a efectos comparativos la isoterma de un desecante tradicional como el gel de sílice. El monolito de carbón muestra una isoterma de adsorción de vapor de agua típica de un

carbón (isoterma tipo V) con una reducida adsorción a bajas presiones relativas, y cantidades adsorbidas significativamente inferiores a las del gel de sílice en todo el rango de presiones relativas. Sin embargo, los dos carbones activos monolíticos, CÑ1-450 y CÑ2-450, presentan capacidades de adsorción de vapor de agua comparables a las del gel de sílice a bajas presiones relativas ($P/P_0 < 0.5$) y significativamente superiores a altas presiones relativas ($P/P_0 > 0.5$). Investigaciones previas realizadas en nuestro grupo de investigación han demostrado que la presencia de materia inorgánica sobre la superficie del carbón aumenta la capacidad de adsorción de vapor de agua⁴² y que este aumento es más notable incluso en presencia de fósforo^{43,44}. Ambos carbones presentan cantidades significativas de fósforo disperso sobre sus superficies. Como ya se ha comentado, los análisis de XPS y FTIR sugieren que este fósforo superficial se encuentra en forma de ésteres fosfato o polifosfatos, con una cantidad significativa de oxígeno que puede actuar como sitio activo para la adsorción de vapor de agua.

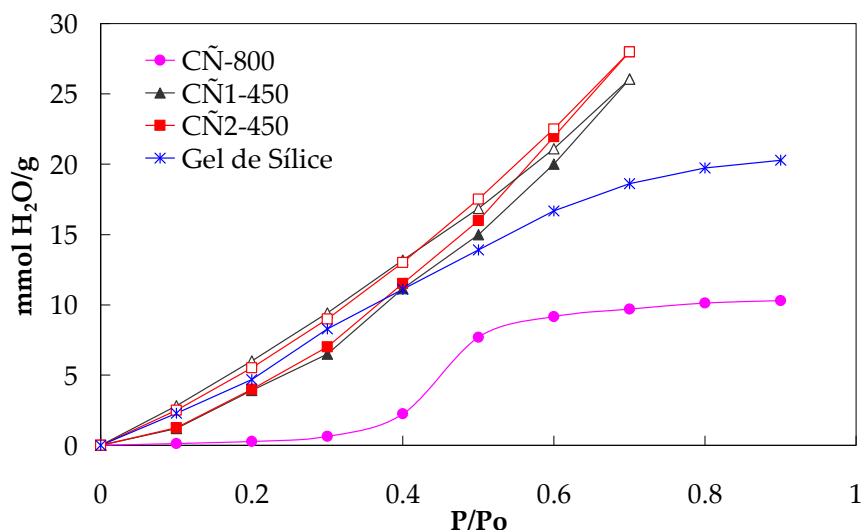


Figura 3.18. Isotermas de adsorción-desorción de vapor de agua a 20 °C para CÑ-800, CÑ1-450, CÑ2-450 y gel de sílice (Adsorción: símbolos llenos, desorción: símbolos vacíos).

Es interesante resaltar que la isoterma de adsorción-desorción del carbón activo CÑ1-450 es similar a la del CÑ2-450, a pesar del mayor desarrollo de porosidad que presenta este último. Esto es probablemente, debido a la mayor cantidad de fósforo que posee el carbón CÑ1-450, como muestran los análisis de XPS (Tabla 3.4).

Las isotermas de adsorción de vapor de agua son muy diferentes en sus formas a las isotermas para vapores orgánicos y otros gases inorgánicos. Las fuerzas de atracción entre moléculas de agua son mucho mayores que las que se producen entre una molécula de agua y la superficie del carbón, siendo este comportamiento opuesto al observado para la adsorción de vapores orgánicos y gases inorgánicos en carbones. Contrariamente al mecanismo de llenado de poros que se produce en la adsorción de diferentes vapores orgánicos mediante la formación de capas sucesivas antes de la condensación capilar, la adsorción de vapor de agua comienza con la adsorción de moléculas de agua sobre sitios activos superficiales^{45,46}. Estas moléculas actúan como nuevos centros activos para la formación de agregados de moléculas. Cuando estos agregados tienen suficiente energía de dispersión entran en los microporos y se produce el llenado de los mismos⁴⁶⁻⁴⁸. En este caso, el oxígeno unido al fósforo disperso sobre la superficie del carbón puede actuar como centro activo de adsorción, incrementando la capacidad de adsorción de agua en todo el rango de presiones relativas.

La aparición del ciclo de histéresis es un fenómeno característico de la adsorción-desorción de vapor de agua sobre carbones activos, consecuencia de los diferentes mecanismos de llenado y vaciado de los poros³⁴. Los carbones activos con una distribución de tamaño de poros ancha muestran importantes ciclos de histéresis,

debido a que las moléculas de agua se adsorben en forma de grandes agregados de agua que a continuación producen el llenado de los microporos. La desorción tiene lugar mediante evaporación molecular uniforme.

La adsorción de vapor de agua sobre carbones activos es un proceso complejo que conlleva la difusión de las moléculas y los agregados de agua a través de microporos cuyo ancho es menor que el recorrido libre de la molécula en estado gas a presión atmosférica. Harding et al⁴⁹ analizaron la existencia de barreras de difusión en la cinética de adsorción-desorción de vapor de agua sobre carbones activos. Otros trabajos^{50,51} han estudiado la cinética de adsorción en función de la presión relativa de vapor de agua.

La Figura 3.19 representa la cinética de adsorción de vapor de agua a 20 °C a diferentes presiones relativas de vapor de agua para el monolito de carbón activo CÑ1-450, donde M_t es la cantidad de agua adsorbida a tiempo t y M_e es la cantidad de agua adsorbida en el equilibrio. Estos datos se ajustan adecuadamente a un modelo de transferencia de masa LDF (*“Linear Driving Force”*)⁴⁹⁻⁵¹:

$$\frac{M_t}{M_e} = 1 - \exp(-k \cdot t) \quad (3.1)$$

donde k es la constante de velocidad. En condiciones isobáricas, al representar $\ln(1 - M_t/M_e)$ frente al tiempo se obtiene una línea recta con pendiente $-k$. En la Figura 3.19 las líneas representan el modelo LDF, que ajusta bien a los datos experimentales. Este modelo cinético LDF se ha empleado para calcular las constantes de velocidad para la adsorción y la desorción de los carbones.

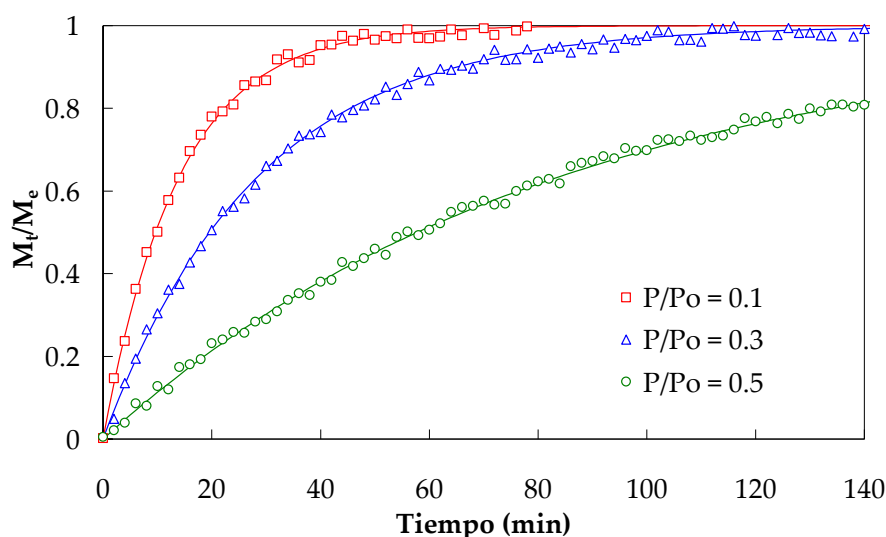


Figura 3.19. Cinéticas de adsorción de vapor de agua a 20 °C y diferentes presiones relativas para el carbón activo CN1-450 (Símbolos: puntos experimentales, líneas: ajuste al modelo LDF).

La Figura 3.20 representa la variación de la constante de velocidad, k , frente a la presión relativa para los carbones CN1-450 y CN2-450. Durante la adsorción (símbolos llenos) se pueden observar dos regiones diferentes. La primera, a bajas presiones relativas, está relacionada con la adsorción de las moléculas de agua sobre los centros activos y presenta los valores más elevados de la constante de velocidad. La segunda región, localizada a valores medios-altos de presión relativa, que muestra los valores más bajos de la constante de velocidad, representa el crecimiento de los agregados sobre las moléculas previamente quimisorbidas, mediante puentes de hidrógeno. Este comportamiento está en concordancia con los resultados mostrados en la bibliografía⁴⁹⁻⁵¹. A bajas presiones relativas la adsorción se produce preferentemente sobre los centros activos a una velocidad relativamente elevada. A medida que avanza la adsorción, al aumentar la presión relativa, el grado de recubrimiento de la superficie del carbón aumenta, decreciendo el número de centros

activos libres y aumentado las limitaciones de tipo difusional de las moléculas de agua a través de los microporos, parcialmente llenos tras la adsorción en los centros primarios, reduciéndose la velocidad de adsorción. A elevadas presiones relativas, los centros de adsorción están ocupados por agregados de agua y el proceso de adsorción, más lento, esta asociado al llenado de los microporos y a la condensación de agua en los meso- y macroporos.

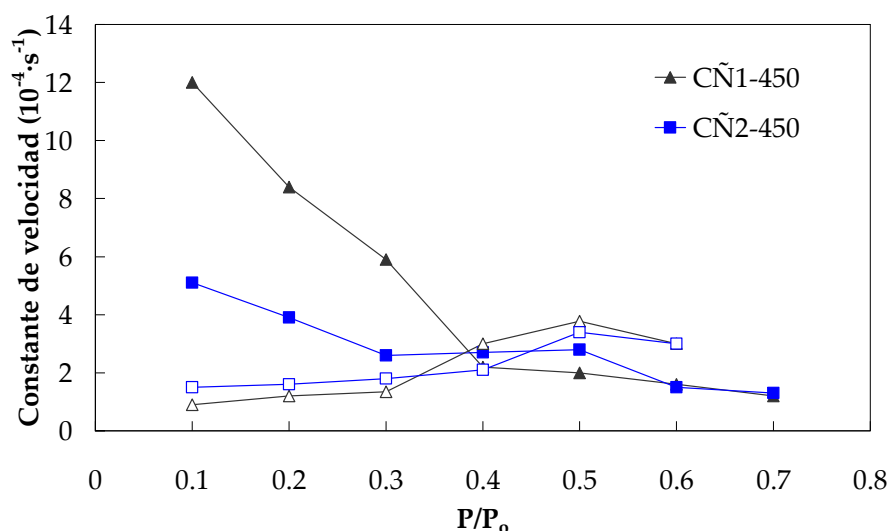


Figura 3.20. Variación de la constante de velocidad de adsorción-desorción de vapor de agua con la presión relativa para carbones de cáñamo.

El carbón CN1-450 presenta mayores velocidades de adsorción a bajas presiones relativas (hasta $P/P_o < 0.4$) que el CN2-450, probablemente, debido a la mayor concentración superficial de oxígeno y fósforo del primero, lo que se traduce en una mayor cantidad de sitios activos y por la tanto en una adsorción más rápida.

La constante de velocidad para la desorción de vapor de agua en función de la presión relativa también se muestra en la Figura 3.20. Las velocidades de desorción

más bajas se obtienen a bajas presiones relativas. Esto es debido a la mayor dificultad para eliminar las moléculas de agua que se encuentran fuertemente enlazadas con los centros activos al final de la etapa de desorción.

Los resultados presentados en este apartado indican que estos carbones presentan propiedades interesantes de cara a sus posibles aplicaciones como desecantes, o como adsorbentes en sistemas de enfriamiento/calentamiento, donde se hace necesario el empleo de materiales porosos de bajo coste con capacidades elevadas de adsorción de vapor de agua, especialmente, a bajas presiones relativas.

3.3.4 Resistencia a la oxidación.

Como se ha mencionado anteriormente, uno de los principales problemas que impiden el empleo de los carbones activos en una gran variedad de aplicaciones es su baja resistencia a la oxidación⁵². Uno de los métodos más prometedores para aumentar la resistencia a la oxidación de los carbones es el dopado con fósforo, que parece disminuir la cantidad de sitios activos disponibles para la reacción de oxidación^{53,54}. El ácido fosfórico es uno de los compuestos de fósforo que ha sido empleado para mejorar la resistencia a la oxidación de materiales carbonosos^{55,56}.

Para evaluar la influencia de la activación con ácido fosfórico sobre la resistencia a la oxidación de los carbones obtenidos se ha realizado un estudio termogravimétrico de oxidación en condiciones no isothermas e isothermas. La Figura 3.21 representa la evolución de la masa normalizada frente a la temperatura en una atmósfera de aire para diferentes carbones. Se observa que el monolito de carbón, CÑ-450, comienza a oxidarse a 370 °C, una temperatura sensiblemente inferior que aquella

a que comienza la oxidación para los monolitos activados, a pesar de que este carbonizado presenta una estructura porosa menos desarrollada. Este resultado parece indicar que la activación química con ácido fosfórico consigue, en determinadas condiciones, una inhibición de la oxidación. La mayoría de los carbones activos obtenidos, con un desarrollo elevado de la estructura porosa, comienzan a oxidarse a temperaturas superiores a 500 °C.

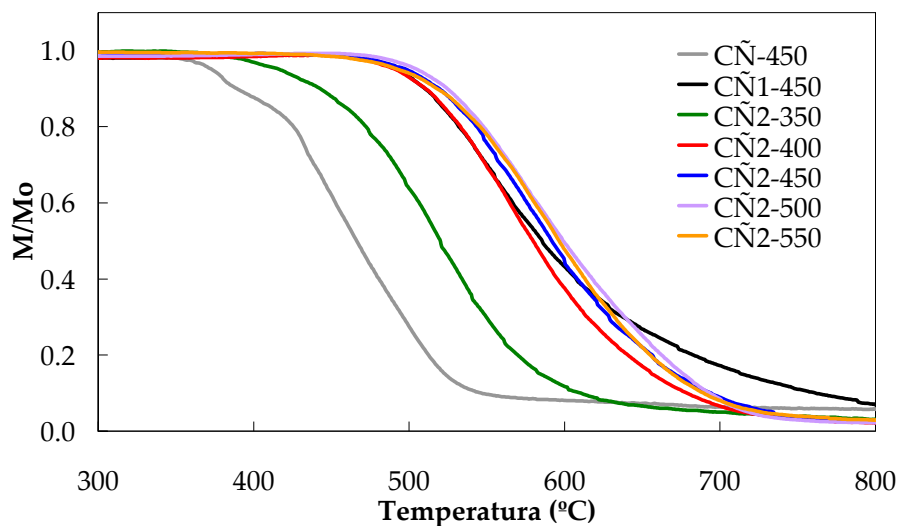


Figura 3.21. Curvas termogravimétricas no isotermas para el carbonizado CÑ-450 y los carbones activos del cáñamo.

Si se compara la resistencia a la oxidación de los carbones activos obtenidos, se observa que existe una relación entre el fósforo que queda sobre la superficie de los carbones, medido por XPS (Tabla 3.4) y la resistencia a la oxidación. Cuanto mayor es la cantidad de fósforo superficial más acentuado es el efecto de inhibición a la oxidación, si bien, se aprecia un efecto de saturación para concentraciones máxicas superficiales de fósforo superiores al 5%. Esto es debido, posiblemente, a que para estos valores de concentración se bloquean la mayor parte de los sitios activos para la

reacción de oxidación, por lo que cantidades adicionales de fósforo no muestran una mejora significativa de la resistencia a la oxidación.

Se ha realizado un estudio cinético de la oxidación en atmósfera de aire para los carbones CÑ-450 y CÑ1-450, realizando ensayos termogravimétricos isoterms a diferentes temperaturas, 375-450 °C para CÑ-450 y 450-525 °C para CÑ1-450. Se ha definido la reactividad, r' , como la relación entre la velocidad de conversión y la cantidad de materia que queda sin reaccionar, es decir:

$$r' = -\frac{1}{M} \cdot \frac{dM}{dt}$$

donde M representa la masa de sólido a tiempo t. Todos los valores de conversión se refieren a la masa de sólido inicial en base seca y libre de cenizas. Las Figuras 3.22 (a) y (b) muestran las curvas de reactividad para la reacción de oxidación con aire para el carbonizado CÑ-450 y el carbón activo CÑ1-450. Se puede destacar que:

- (i) La reactividad a 450 °C (temperatura común para ambas muestras) es significativamente mayor para el carbonizado que para el carbón activo, a pesar del mayor valor de área superficial de este último (695 m²/g frente a 256 m²/g para el carbonizado). Este resultado viene a confirmar el efecto de inhibición de la oxidación que produce la activación con H_3PO_4 .
- (ii) La reactividad del carbonizado permanece aproximadamente constante para un amplio rango de conversiones desde 0.05 hasta 0.8. Sin embargo, para el carbón activo la reactividad decrece progresivamente en todo el

rango de conversiones, siendo esta disminución mucho más acentuada para conversiones superiores a 0.6. Al progresar la reacción de oxidación en el carbón activo queda cada vez menos carbono. Sin embargo, la cantidad de fósforo superficial permanece constante, lo que dificulta el progreso de la reacción de oxidación, disminuyendo la reactividad.

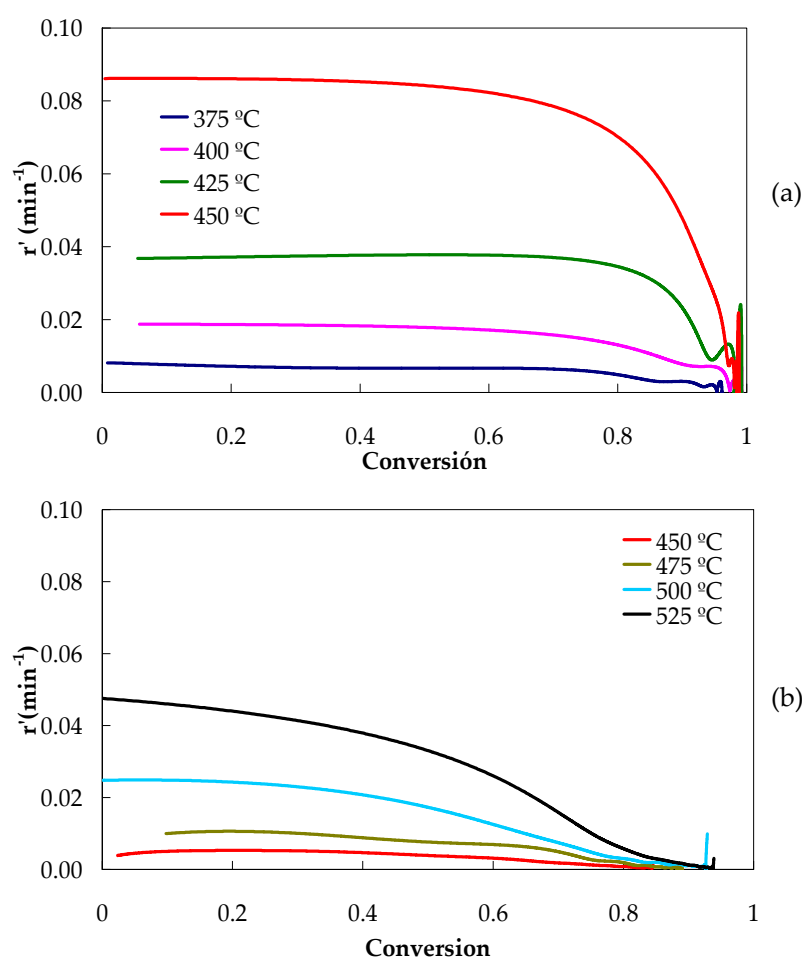


Figura 3.22. Evolución de la reactividad con la conversión para las muestras (a) CÑ-450 y (b) CÑ1-450.

El cálculo de la energía de activación, E_a , y del factor preexponencial, k_o , se realiza a partir de la expresión de Ahrrenius linealizada:

$$r' = k_o \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad \Rightarrow \quad \ln r' = \ln k_o - \frac{E_a}{R \cdot T}$$

donde R es la constante universal de los gases (8.31 J/mol·K) y T es la temperatura en K. Los diagramas de Ahrrenius ($\ln r'$ frente a $1/T$) a diferentes valores de conversión generan esencialmente una serie de líneas prácticamente paralelas, en todo el rango de temperaturas estudiado, tanto para el monolito de carbón CÑ-450 como para el monolito de carbón activo CÑ1-450 (Figura 3.23). Este hecho y los valores de energía de activación obtenidos (Tabla 3.6) similares a los obtenidos previamente en otros estudios^{57,58}, sugieren que la oxidación con aire se produce bajo condiciones de control químico. De los resultados de la Tabla 3.6 cabe destacar que:

- (i) Los valores de E_a para la oxidación del carbón activo son superiores a los del carbonizado, confirmando la inhibición que ejerce el fósforo, proveniente del proceso de activación, sobre la reacción de oxidación.
- (ii) Los valores de E_a para el carbonizado permanecen, aproximadamente, constantes al avanzar el proceso de oxidación, es decir, al aumentar la conversión. En el caso del carbón activo se observa como aumenta el valor de la E_a con la conversión. Al ir progresando la reacción de oxidación en el carbón activo disminuye la cantidad de carbono y aumenta la cantidad relativa de fósforo superficial, dificultando la oxidación.

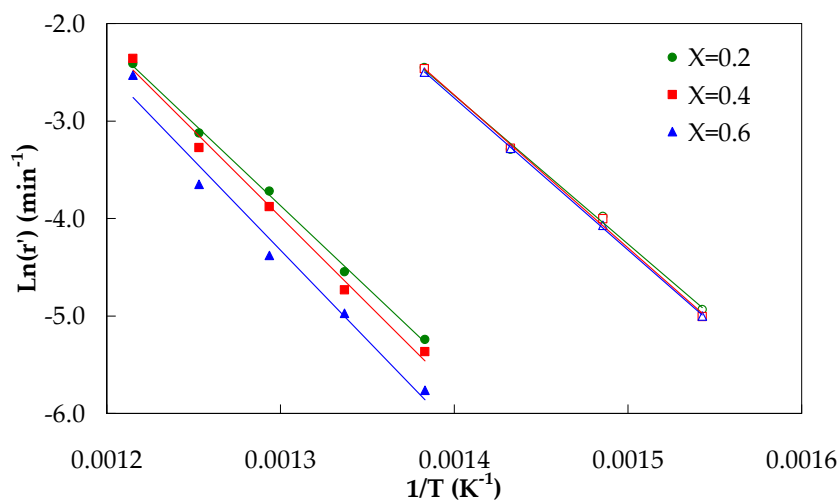


Figura 3.23. Diagramas de Arrhenius a diferentes conversiones para la gasificación con aire de las muestras CÑ-450 y CÑ1-450.

Tabla 3.6. Valores de la energía de activación y factor preexponencial a diferentes valores de conversión para la gasificación con oxígeno de las muestras CÑ-450 y CÑ1-450.

	Ea (kJ/mol)	Ln k _o (min ⁻¹)
CÑ-450		
X = 0.2	126.8	18.63
X = 0.4	130.4	19.24
X = 0.6	129.5	19.05
CÑ1-450		
X = 0.2	140.1	18.05
X = 0.4	147.5	19.08
X = 0.6	153.5	19.68

3.4 Conclusiones.

El cáñamo se ha utilizado como precursor para la preparación de carbones activos mediante activación química con ácido fosfórico, produciendo un importante desarrollo de la estructura porosa, con una significativa contribución de la

mesoporosidad. Se han obtenido carbones activos en forma de monolitos con áreas aparentes de hasta $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de mesoporo de $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$. Estos monolitos obtenidos presentan interés en reacciones catalíticas, procesos de adsorción en fase vapor y líquida y otras aplicaciones.

El desarrollo de la estructura porosa esta fuertemente influenciado por la temperatura de activación y la relación de impregnación. Se ha obtenido un máximo desarrollo de estructura porosa a una temperatura de activación de 400°C . A mayores temperaturas de activación se produce la ruptura de los enlaces de los ésteres fosfato produciendo la contracción de la estructura porosa, y reduciendo por tanto el área aparente y el volumen de microporo. Al aumentar la relación de impregnación aumenta el desarrollo de porosidad. Cuanto más ácido fosfórico se incorpora al precursor, el proceso de dilatación se acentúa, produciendo un mayor desarrollo de porosidad, principalmente en forma de mesoporos.

A pesar del proceso de lavado a que son sometidos los carbones activos después de la etapa de activación, una cantidad significativa de fósforo permanece sobre la superficie de los carbones activos obtenidos. Los análisis de XPS y FTIR sugieren que este fósforo se encuentra en forma de grupos C-O-PO_3 , C-PO_3 y C_3P . Al aumentar la temperatura de activación el espectro XPS de la zona $\text{P}2\text{p}$ se desplaza hacia menores energías de ligadura, lo que sugiere un aumento de la cantidad de grupos superficiales C-PO_3 y C_3P y la disminución de grupos C-O-PO_3 . La presencia de fósforo confiere a estos carbones en forma de monolitos una particular química superficial, aumentando la capacidad de adsorción de vapor de agua y su resistencia a la oxidación.

Bibliografía

- ¹ PT Williams, AR Reed. Pre-formed activated carbon matting derived from the pyrolysis of biomass natural fiber textile waste. *J Anal Appl Pyrolysis* **2003**, 70, 563-577.
- ² PT Williams, AR Reed. High grade activated carbon matting derived from the chemical activation and pyrolysis of natural fibre textile waste. *J Anal Appl Pyrolysis* **2004**, 71, 971-986.
- ³ M Jagtoyen, F Derbyshire. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation. *Carbon* **1998**, 36, 1085-1087.
- ⁴ L Hsu, H Teng. Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal. *Fuel Processing Technol* **2000**, 64, 155-166.
- ⁵ AM Puziy, OI Poddubnaya, A Martínez-Alonso, F Suárez-García, JMD Tascón. Surface chemistry of phosphorous-containing carbons of lignocellulosic origin. *Carbon* **2005**, 43, 2857-2868.
- ⁶ J Rodríguez-Mirasol, T Cordero, JJ Rodríguez. Activated carbons from CO₂ partial gasification of eucalyptus kraft lignin. *Energy&Fuels* **1993**, 7, 133-138.
- ⁷ J Rodríguez-Mirasol, T Cordero, JJ Rodríguez. High-temperature carbons from kraft lignin. *Carbon* **1996**, 1, 43-52.
- ⁸ J Rodríguez-Mirasol, T Cordero, JJ Rodríguez. Preparation and characterization of activated carbons from eucalyptus kraft lignin. *Carbon* **1993**, 1, 87-95.
- ⁹ E González-Serrano, T Cordero, J Rodríguez-Mirasol, JJ Rodríguez. Development of porosity upon chemical activation of kraft lignin with ZnCl₂. *Ind Eng Chem Res* **1997**, 36, 4832-4838.
- ¹⁰ AM Puziy, OI Poddubnaya, A Martínez-Alonso, F Suárez-García, JMD Tascón. Synthetic carbons activated with phosphoric acid. I. Surface chemistry and ion binding properties. *Carbon* **2002**, 40, 1493-505.
- ¹¹ F Marquez-Montesinos, T Cordero, J Rodríguez-Mirasol, JJ Rodríguez. CO₂ and steam gasification of a grapefruit skin char. *Fuel* **2002**, 81, 423-429.
- ¹² CA Toles, WE Marshall, LH Wartelle, MM Johns. Acid activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production. *Bioresource Technol* **2000**, 71, 87-92.
- ¹³ CA Toles, WE Marshall, LH Wartelle, A McAloon. Steam or carbon dioxide activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production. *Bioresource Technol* **2000**, 75, 197-203.
- ¹⁴ AH El-Sheikh, AP Newman, HK Al-Daffae, S Phull, N Cresswell. Characterization of activated carbons prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques. *J Anal Appl Pyrolysis* **2004**, 71, 151-164.

- ¹⁵ K Gergova, S Eser. Effects of the activation method on the pore structure of activated carbons from apricot stones. *Carbon* **1996**, 34, 879-888.
- ¹⁶ T Vernersson, PR Bonelli, EG Cerella, AL Cukierman. Arundo donax cane as a precursor for activated carbons preparation by phosphoric acid activation. *Bioresource Technol* **2002**, 83, 95-104.
- ¹⁷ J Blanco Castro, PR Bonelli, EG Cerilla, AL Cukierman. Phosphoric acid activation of agricultural residues and bagasse from sugar cane: Influence of the experimental conditions on adsorption characteristics of activated carbons. *Ind Eng Chem Res* **2000**, 39, 4166-4172.
- ¹⁸ N Tancredo, T Cordero, J Rodríguez-Mirasol, JJ Rodríguez. Activated carbons from Uruguayan eucalyptus Wood. *Fuel* **1996**, 15, 1701-1706.
- ¹⁹ R Fu, L Liu, W Huang, P Sun. Studies on the structure of activated carbon fibers activated by phosphoric acid. *J. Appl Polym Sci* **2002**, 87, 2253-2264.
- ²⁰ JF Moulder, WF Stickle, PE Sobol, KD Bomben. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Ed J Chastain, RC King Jr, Physical Electronics, Inc. 1995.
- ²¹ AM Puziy, OI Poddubnaya, AM Ziatdinov. On the chemical structure of phosphorus compounds in phosphoric acid-activated carbon. *Appl Surf Sci* **2006**, 252, 8036-8038.
- ²² X Wu, LR Radovic. Inhibition of catalytic oxidation of carbon/carbon composites by phosphorus. *Carbon* **2006**, 44, 141-151.
- ²³ A Martínez-Alonso, F Suárez-García, JMD Tascón. Activated carbon fibers from Nomex by chemical activation with phosphoric acid. *Carbon* **2004**, 42, 1419.
- ²⁴ J Coates. *Interpretation of infrared spectra, a practical approach*. En: RA Meyers , editor. Encyclopedia of analytical chemistry. Chichester: John Wiley & Sons Ltd; 2000. pp 10815-10837.
- ²⁵ J Zawadzki. *Infrared spectroscopy in surface chemistry of carbons*. En: Thrower PA, editor. Chemistry and physics of carbon, vol. 21. New York: Marcel Dekker; 1989, pp 147-386.
- ²⁶ P Vinke, M van der Eijk, M Verbree, AF Voskamp, H van Bekkum H. Modification of the surfaces of a gas activated carbon and a chemically activated carbon with nitric acid, hypochlorite, and ammonia. *Carbon* **1994**, 32, 675-686.
- ²⁷ MS Solum, RJ Pugmire, M Jagtoyen, F Derbyshire. Evolution of carbon structure in chemically activated wood. *Carbon* **1995**, 33, 1247-54.
- ²⁸ Spectroscopic Tools, <http://www.chem.unipotsdam.de/tools/index.html>.
- ²⁹ LJ Bellamy. *The infra-red spectra of complex molecules*. Nueva York: Wiley; 1954
- ³⁰ DEC Corbridge. *Infra-red analysis of phosphorus compounds*. *J Appl Chem* **1956**, 6, 456-465.
- ³¹ G Socrates. *Infrared characteristic group frequencies*. Nueva York: Wiley; 1994.

- ³² R Xie, B Qu, K Hu. Dynamic FTIR studies of thermo-oxidation of expandable graphite-based halogen-free flame retardant LLDPE blends. *Polym Degrad Stabil* **2001**, 72, 313–321.
- ³³ S Bourbigot, M Le Bras, R Delobel. Carbonization mechanisms resulting from intumescence-part II. Association with an ethylene terpolymer and the ammonium polyphosphate–pentaerythritol fire retardant system. *Carbon* **1995**, 33, 283–294.
- ³⁴ RC Bansal, JB Donnet, F Stoeckli. *Active carbon*. Marcel Dekker: New York, **1988** (Capítulo 2)
- ³⁵ JL Figueredo, MFR Pereira, MMA Freitas, JJM Órfão. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* **1999**, 37, 1379-1389.
- ³⁶ M Molina-Sabio, F Rodríguez-Reinoso, F Catarla, MJ Sellés. Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. *Carbon* **1995**, 33, 1105-1113.
- ³⁷ F Kapteijn, G Abbel, JA Moulijn. Carbon dioxide gasification of carbon catalyzed by alkali metals. Reactivity and mechanism. *Fuel* **1984**, 63, 1036-1042.
- ³⁸ MA Lillo-Ródenas, D Cazorla-Amorós, A Linares-Solano. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH. An insight in to the chemical activation mechanism. *Carbon* **2003**, 41, 267-275.
- ³⁹ DM Nevskaiia, A Santianes, V Muñoz, A Guerrero-Ruiz. Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbon: an adsorption and kinetic study. *Carbon* **1999**, 37, 1065-1074.
- ⁴⁰ PJ Hall, JM Calo. Secondary interactions upon thermal desorption of surface oxides from coal chars. *Energy & Fuels* **1989**, 3, 370-376.
- ⁴¹ HP Boehm. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon* **2002**, 40, 145-149.
- ⁴² J Bedia, J Rodríguez-Mirasol, T Cordero. Water vapor adsorption on lignin-based activated carbons. *J Chem Technol Biotechnol* **2007**, 82, 548-557.
- ⁴³ J Bedia, J Rodríguez-Mirasol, T Cordero. Influence of nitrogen and phosphorous in the water vapour adsorption. Presented in Carbon Conference, Rhode Island, **2004**, Paper 46.4 (A041).
- ⁴⁴ J Bedia, J Rodríguez-Mirasol, T Cordero. Estudio de la adsorción de vapor de agua a diferentes temperaturas sobre carbones activos y silica gel. VIII Reunión del Grupo Español del Carbón, Baeza (Spain), **2004**, Paper C18, 181.
- ⁴⁵ K Daou, RZ Wang, ZZ Xia. Desiccant cooling air conditioning: a review. *Renew Sust Energy Rev* **2006**, 10, 55-77.
- ⁴⁶ OP Mahajan, A Youssef, PL Walker Jr. Surface-modified carbons for the drying of gas streams. *Sep Sci & Technol* **1982**, 17, 1019-1025..

- ⁴⁷ JK Brennan, TJ Bandosz, KT Thomson, KE Gubbins. Water in porous carbons. *Colloids and Surfaces A* **2001**, 187-188, 539-568.
- ⁴⁸ CL McCallum, TJ Bandosz, C McGrother, EA Müller, KE Gubbins. A molecular model for adsorption of water on activated carbon: comparison of simulation and experiment. *Langmuir* **1999**, 15, 533-544.
- ⁴⁹ AW Harding, NJ Foley, PR Norman, DC Francis, KM Thomas. Diffusion barriers in the kinetics of water vapor adsorption/desorption on activated carbons. *Langmuir* **1998**, 14, 3858-3864.
- ⁵⁰ L Cossarutto, T Zimny, J Kaczmarczyk, T Siemieniowska, J Bimer, JV Weber. Transport and sorption of water vapor in activated carbons. *Carbon* **2001**, 39, 2339-2346.
- ⁵¹ NJ Foley, KM Thomas, PL Forshaw, D Stanton, PR Norman, P.R. Kinetics of water vapor adsorption on activated carbon. *Langmuir* **1997**, 13, 2083-2089.
- ⁵² EJ Hippo, N Murdie, A Hyjazie. The role of active sites in the inhibition of gas-carbon reactions. *Carbon* **1989**, 27, 689-695.
- ⁵³ DW McKee. Effect of adsorbed phosphorous oxychloride on the oxidation behavior of graphite. *Carbon* **1972**, 10, 491-497.
- ⁵⁴ DW McKee, CL Spiro, EJ Lamby. The inhibition of graphite oxidation by phosphorous additives. *Carbon* **1984**, 22, 285-290.
- ⁵⁵ S Labruquere, R Pailler, R Naslain, B Desbat. Enhancement of the oxidation resistance of carbon fibres in carbon/carbon composites via surface treatments. *Key Eng Mater* **1997**, 132-133, 1938-1941.
- ⁵⁶ T Durkic, A Peric, M Lausevic, A Dekanski, O Neskovic, M Veljkovic. Boron and phosphorus doped glassy carbon: I. Surface properties. *Carbon* **1997**, 35, 1567-1572.
- ⁵⁷ P Salatino, O Senneca, S Masi. Gasification of coal char by oxygen and carbon dioxide. *Carbon* **1998**, 36, 443-452.
- ⁵⁸ WF DeGroot, GN Richards. Gasification of cellulosic chars in oxygen and nitrogen oxides. *Carbon* **1991**, 29, 179-183.

4 Deshidratación de 2-propanol sobre catalizadores ácidos carbonosos

En este capítulo se analiza la conversión de 2-propanol sobre catalizadores ácidos carbonosos obtenidos por activación química de diferentes tipos de residuos lignocelulósicos con H_3PO_4 , a diferentes relaciones de impregnación. La estructura porosa de los catalizadores se ha caracterizado mediante adsorción de N_2 y CO_2 y muestra una fuerte dependencia con la relación de impregnación. Los análisis de XPS indican la existencia de una cantidad significativa de fósforo sobre la superficie de los carbones, a pesar del proceso de lavado realizado durante la preparación de los catalizadores. La acidez total y la distribución de los sitios ácidos se han determinado mediante desorción térmica programada de amoníaco. La descomposición de 2-propanol genera sólo productos de deshidratación, principalmente, propileno con pequeñas cantidades de diisopropil éter, confirmando la naturaleza ácida de los sitios activos de los catalizadores. El aumento en la cantidad de los sitios ácidos se traduce en una mayor actividad catalítica para la deshidratación del 2-propanol. La presencia de vapor de agua en el gas de reacción no afecta a los valores de conversión ni a la

selectividad. Los catalizadores son estables en las condiciones de operación analizadas en este estudio.

4.1 Antecedentes

La descomposición de alcoholes por deshidratación o deshidrogenación es un proceso muy interesante que genera productos importantes para las industrias farmacéutica y de química fina^{1,2}. La actividad y selectividad de esta reacción está gobernada por efectos superficiales y por las propiedades ácido/base y electrónicas del catalizador. Esto hace que esta reacción se emplee como test para la evaluación de las propiedades ácido-base/redox de los catalizadores^{3,4}. Los productos de deshidrogenación (aldehídos y cetonas) se forman preferentemente sobre catalizadores básicos, mientras que los productos de deshidratación (olefinas y éteres) se favorecen cuando hay presentes sitios ácidos⁵.

La descomposición de diferentes alcoholes, como metanol^{6,7}, 2-propanol^{1,5} y 2-butanol^{8,9} entre otros, se ha utilizado como reacción tipo test para caracterizar las propiedades ácido-base de diversos catalizadores. En líneas generales, el 2-propanol se deshidrata a propileno sobre sitios ácidos y se deshidrogena a acetona sobre sitios básicos⁵.

En la descomposición de alcoholes se han utilizado numerosos tipos de catalizadores como materiales basados en metales nobles¹⁰, óxidos de metales de transición^{11,12}, zeolitas^{13,14} y fosfatos amorfos¹⁵ entre otros muchos^{16,17}. Sin embargo, los catalizadores carbonosos han recibido poca atención^{1,7,18}, a pesar de que poseen una serie de ventajas, incuestionables, como una elevada superficie específica y una alta

estabilidad térmica y química. Además, se pueden obtener a partir de diferentes tipos de residuos lignocelulósicos^{19,20}.

En esta parte de la memoria de la tesis se describe la preparación y caracterización de catalizadores ácidos carbonosos obtenidos mediante activación química de residuos lignocelulósicos con H_3PO_4 . Los resultados de este capítulo se discuten con los obtenidos en el Capítulo 3. También, se analiza la deshidratación del 2-propanol, relacionando la actividad y la selectividad de los catalizadores con sus propiedades ácidas superficiales.

4.2 Metodología experimental

Los catalizadores ácidos se han preparado mediante activación química de lignina Alcell (LA), hueso de aceituna (HA), residuos de aglomerado de madera (AM) y cáñamo (CN) con H_3PO_4 . Además, a efectos comparativos, se va a utilizar un carbón activo comercial, llamado CA0 (Panreac). La estructura porosa de los carbones activos se ha caracterizado mediante adsorción de N_2 y CO_2 , la química superficial por análisis de XPS y DTP.

La acidez total y la distribución de la fuerza de acidez de los carbones y/o catalizadores se han determinado mediante desorción térmica programada de amoníaco. La DTP- NH_3 se ha realizado con 80 mg de muestra que se saturan con NH_3 a 100 °C. Después de la saturación, el NH_3 débilmente adsorbido se desorbe en un flujo de helio (100 cm^3 STP/min) a la temperatura de adsorción, hasta que no se detecta NH_3 en los gases de salida. La DTP se realiza aumentando la temperatura de la muestra hasta 500 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

La actividad catalítica de estos materiales se ha cuantificado mediante la descomposición de 2-propanol (2PrOH) realizada a presión atmosférica en un microreactor de lecho fijo de cuarzo (d.i. 4 mm) colocado en el interior de un horno vertical con control de temperatura (Figura 2.2). Se han empleado 65 mg de catalizador (tamaño de partícula 100-300 μm) dispersos en carburo de silicio. Un flujo de nitrógeno se satura con 2-propanol (Sigma-Aldrich, 99.5%, HPLC) a 10 $^{\circ}\text{C}$ resultando en una presión parcial de 0.022 atm. Para evitar la condensación del 2-propanol y de cualquier producto de reacción todas las conducciones, desde el saturador hasta el cromatógrafo, se calefactaron a una temperatura de 120 $^{\circ}\text{C}$. Los gases de reacción se alimentan al reactor en un flujo de 100 cm^3 STP/min ($W/F_{2\text{PrOH}} = 0.0426 \text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$). Las concentraciones del 2-propanol y de los productos de reacción se cuantifican por cromatografía de gases (Perkin-Elmer Autosystem GC, columna capilar HP-1 de 50m y detector de ionización de llama).

La conversión se ha definido como la relación entre la cantidad de 2-propanol convertido y la cantidad de 2-propanol alimentado al reactor y la selectividad como la relación entre moles formados de un determinado producto y moles de todos los productos detectados.

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Estructura porosa

En la Figura 4.1 se representan las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a -196 $^{\circ}\text{C}$ de los diferentes catalizadores preparados. Todos los catalizadores presentan

una isoterma de tipo I modificada²¹ correspondiente a una estructura predominantemente microporosa. También, es significativa la apertura de la curva a bajas presiones relativas, característica de sólidos con una microporosidad ancha. La pendiente a presiones relativas medias, así como, la presencia de un ciclo de histéresis de tipo H4²², sugieren la producción de condensación capilar en los mesoporos. La forma de las isothermas revela que al aumentar la relación de impregnación se produce un ensanchamiento significativo de la microporosidad de los carbones resultantes, con una mayor contribución de la mesoporosidad²³. El carbón activo comercial, CA0, muestra una isoterma de adsorción-desorción de N₂ similar a la del carbón CÑ1-450, aunque la curva es menos redondeada a bajas presiones relativas y el ciclo de histéresis presentan un área menor, lo que sugiere una estructura microporosa más estrecha.

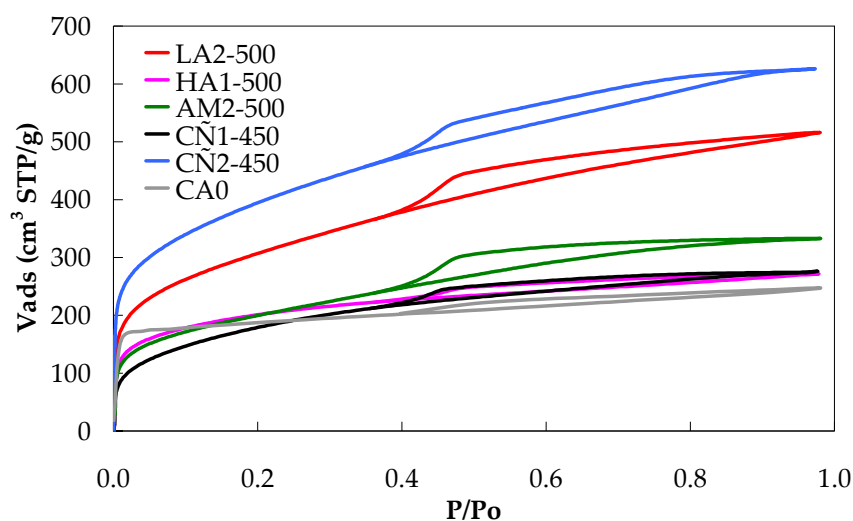


Figura 4.1. Isothermas de adsorción-desorción de N₂.

La Tabla 4.1 recoge los parámetros que caracterizan la estructura porosa de los carbones, obtenidos a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ y de las

isotermas de adsorción de CO_2 . En general, los catalizadores presentan áreas superficiales aparentes altas, en algunos casos de más de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, superiores a las de algunos catalizadores ácidos recogidos en la bibliografía^{24,25}. Los valores de A_{BET} son mayores que los de A_{DR} , lo que confirma la existencia de una microporosidad ancha²⁶. Los catalizadores obtenidos a relación de impregnación 2, muestran áreas externas, A_t , y volúmenes de mesoporo, V_{mes} , mayores que los obtenidos a relación de impregnación 1. Todos los catalizadores carbonosos obtenidos presentan volúmenes de microporo mayores de $0.28 \text{ cm}^3/\text{g}$, lo que sugiere la presencia de una microporosidad bien desarrollada.

Tabla 4.1. Parámetros característicos de la estructura porosa obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de N_2 y de CO_2 .

	A_{BET} (m^2/g)	V_t (cm^3/g)	A_t (m^2/g)	V_{mes} (cm^3/g)	A_{DR} (m^2/g)	V_{DR} (cm^3/g)
LA2-500	1099	0.451	309	0.345	474	0.181
HA1-500	902	0.384	113	0.120	613	0.233
MA2-500	712	0.286	223	0.231	425	0.162
CÑ1-450	695	0.312	95	0.099	313	0.119
CÑ2-450	1481	0.630	286	0.339	670	0.255
CA0	658	0.312	45	0.067	630	0.240

4.3.2 Química superficial

Los materiales carbonosos contienen diferentes tipos de grupos oxigenados superficiales cuya cantidad y naturaleza dependen, fundamentalmente, del material de partida y del proceso de activación²⁷. Los grupos oxigenados de carácter ácido (carboxilos y lactonas) se desorben como CO_2 durante el tratamiento térmico, mientras que los grupos no ácidos (carbonilos, éteres y quinonas) desorben como CO . Los grupos anhídridos desorben como CO y como CO_2 ²⁸.

Las Figuras 4.2 (a) y (b) representan los perfiles de desorción del CO y CO₂, respectivamente, obtenidos de los experimentos de DTP para los carbones activos. La mayoría del CO se desorbe a temperaturas elevadas ($T > 700\text{ }^{\circ}\text{C}$). Se confirma, como se vio en el Capítulo 3, que el proceso de activación con ácido fosfórico genera una importante cantidad de grupos de elevada estabilidad térmica, de tipo C-O-PO₃ y C-PO₃, que al descomponerse a temperaturas superiores a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ generan CO y/o CO₂, dejando en la superficie grupos C-P. Este comportamiento ya se ha observado en la bibliografía para carbones activos preparados por activación de lignina kraft con ácido fosfórico²³ y para materiales compuestos C/C impregnados con compuestos de fósforo²⁹.

Los perfiles de CO₂ en la DTP muestran cantidades desorbidas mucho menores que las de CO, lo que indica una menor presencia de grupos carboxilos, lactonas y anhídridos sobre la superficie de los catalizadores. Para los catalizadores preparados con H₃PO₄, hay que destacar la desorción de una cantidad significativa de CO₂ alrededor de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, asociada a la evolución de CO a esta misma temperatura. El catalizador CN1-450 es el que desorbe mayor cantidad de CO₂ a temperaturas menores de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo que sugiere una mayor presencia de grupos ácidos superficiales del tipo carboxilos, lactonas y anhídridos²⁸.

La Tabla 4.2 recoge las cantidades de CO y CO₂ desorbidas durante los experimentos de DTP y obtenidas por integración de las curvas mostradas en las Figuras 4.2 (a) y (b), respectivamente. Como se ha mencionado previamente, la cantidad desorbida de CO es mayor que la de CO₂ en todos los casos.

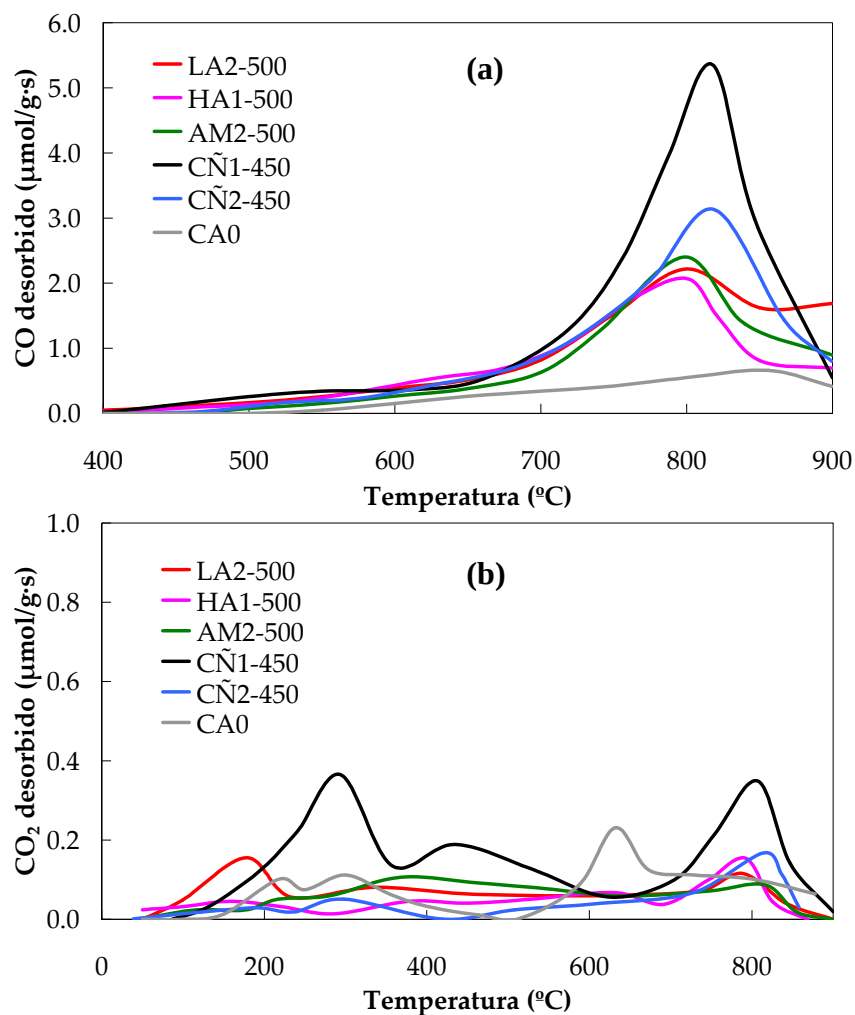


Figura 4.2. Espectros de DTP: (a) Evolución del CO; (b) Evolución del CO₂.

Tabla 4.2. CO y CO₂ desorbidos durante las DTPs.

	CO (μmol/g)	CO ₂ (μmol/g)
LA2-500	2531	342
HA1-500	2211	245
MA2-500	2108	319
CÑ1-450	3960	660
CÑ2-450	2745	210
CA0	846	364

Los XPS se han realizado con el objetivo de evaluar la composición química superficial de las muestras. En la Figura 4.3 se representa el espectro XPS general de algunos de los catalizadores, en los que se han marcado los picos representativos de los componentes principales de la superficie de los catalizadores, carbono y oxígeno, y con menor intensidad, el correspondiente del fósforo.

Las concentraciones másicas superficiales obtenidas por integración numérica de los picos se recogen en la Tabla 4.3. El catalizador CÑ1-450 presenta la mayor cantidad de oxígeno y fósforo superficial, que puede deberse, como ya se mencionó en el Capítulo 3, a la formación de ésteres fosfato más estables, por ejemplo, por efecto de doble pared, en los poros más estrechos, lo que dificulta su extracción durante el proceso de lavado. La pequeña cantidad de nitrógeno en la muestra AM2-500, se debe al uso de resina de urea formaldehído en la formulación del aglomerado de madera. El carbón activo comercial, CA0, no presenta fósforo sobre su superficie externa.

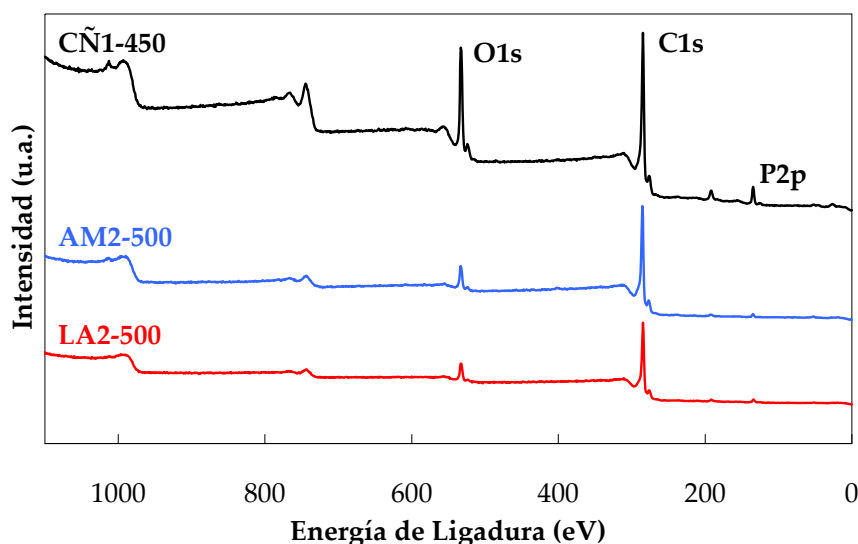


Figura 4.3. Espectro general de XPS de las muestras CÑ1-450, AM2-500 y LA2-500.

Tabla 4.3. Concentración másica superficial (%) obtenida por análisis cuantitativo de XPS.

	C1s	O1s	P2p	N1s
LA2-500	87.88	8.42	3.70	--
HA1-500	82.28	13.24	4.35	0.23
AM2-500	82.60	12.60	3.73	1.07
CÑ1-450	62.46	26.91	10.64	--
CÑ2-450	84.51	10.91	4.58	--
CA0	94.46	5.54	--	--

El XPS de la zona P2p del catalizador CÑ1-450 se muestra en la Figura 4.4. Todos los catalizadores muestran espectros P2p similares. El espectro muestra un pico con un máximo a una energía de ligadura aproximada de 133.7 eV, característica de fósforo pentavalente tetracoordinado (PO_4) como en fosfatos y/o polifosfatos. La presencia de grupos fosfato en carbones obtenidos mediante activación química con ácido fosfórico esta ampliamente aceptada en la bibliografía^{30,31}.

El espectro del fósforo se ha deconvolucionado usando dobletes con una relación de área de 0.5 y una separación entre picos de 0.84 eV³². Un primer doblete, cuyo pico mayoritario esta centrado aproximadamente en 134.0 eV se asigna a grupos del tipo C-O- PO_3 . Un segundo doblete con su pico mayoritario a una energía de ligadura de 133.4 eV es característico de fósforo unido a un átomo de carbono y tres átomos de oxígeno, como en los grupos C- PO_3 ²⁹.

Un tercer doblete con su pico mayoritario a 132.0 eV, característico de grupos superficiales C_3P , no se ha considerado para la deconvolución de esta curva. Como se indicó en el capítulo anterior de esta memoria, estos grupos superficiales se forman a temperaturas de activación más altas.

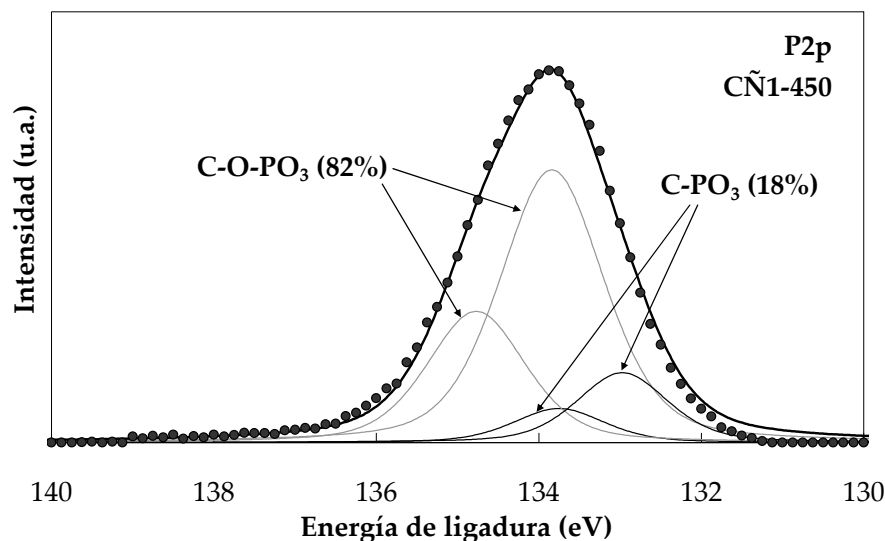


Figura 4.4. Zona P2p de XPS del catalizador CN1-450 deconvolucionado.

4.3.3 Acidez superficial

La Figura 4.5 presenta la cantidad de amoníaco desorbido durante la DTP de NH₃ (tras la saturación de los carbones con NH₃ y desorción a 100 °C, como se indica en la metodología experimental) para los diferentes carbones activos. El área bajo las curvas representa la cantidad total de amoníaco desorbido, que es proporcional a la acidez superficial total de las muestras. Las temperaturas de desorción están relacionadas con la fuerza de los sitios ácidos, produciéndose la desorción de NH₃ de los sitios ácidos más débiles a menores temperaturas. Se observan tres regiones diferentes en los perfiles de DTP. La Figura 4.6 representa la DTP de amoníaco, deconvolucionada, para el catalizador CN2-450. El área bajo las tres curvas de deconvolución representa las cantidades de sitios ácidos débiles (<220 °C), moderados (220-275 °C) y fuertes (>275 °C)³³. La Figura 4.5 muestra, claramente, como el

catalizador CÑ1-450 desorbe una cantidad de amoníaco significativamente superior a las del resto de catalizadores. Los XPS revelaron que esta muestra contiene una cantidad importante de fosfatos superficiales, que actúan como ácidos de Brönsted, aumentando la cantidad de amoníaco desorbido en la DTP. Contrariamente a lo que ocurre con el catalizador CÑ1-450, el carbón activo comercial CA0, no contiene fósforo y exhibe la menor cantidad de amoníaco desorbido en la DTP. Estos resultados sugieren que existe una relación entre la cantidad de fósforo que queda sobre la superficie de los catalizadores y la acidez total de éstos.

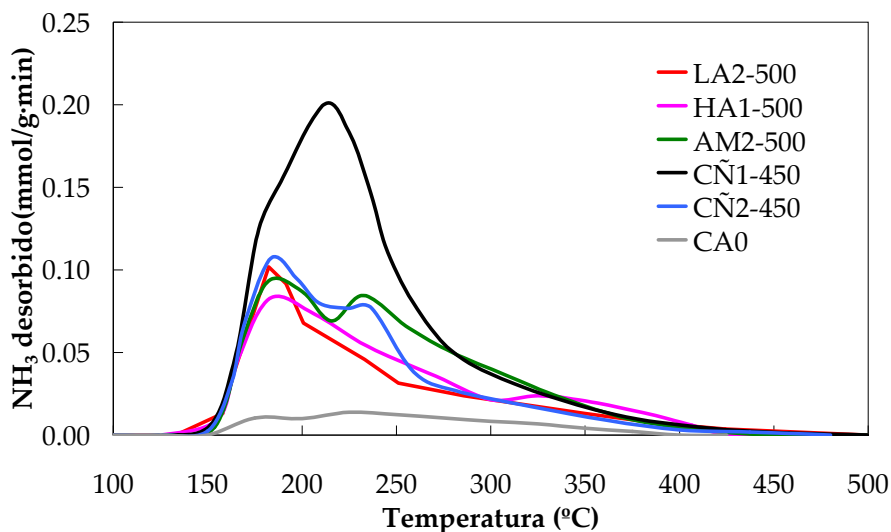


Figura 4.5. DTP de amoníaco para los distintos carbones activos.

La Tabla 4.4 recoge las cantidades totales de amoníaco desorbidas durante las DTPs, obtenidas por integración del área bajo las curvas y la distribución de los sitios ácidos, calculada por integración del área de los picos de deconvolución de las curvas. Esta Tabla muestra, claramente, que el catalizador CÑ1-450 tiene la mayor cantidad de sitios ácidos débiles, moderados y fuertes. El resto de catalizadores desorben

cantidades similares de amoniaco. El carbón comercial CA0 presenta la acidez más baja.

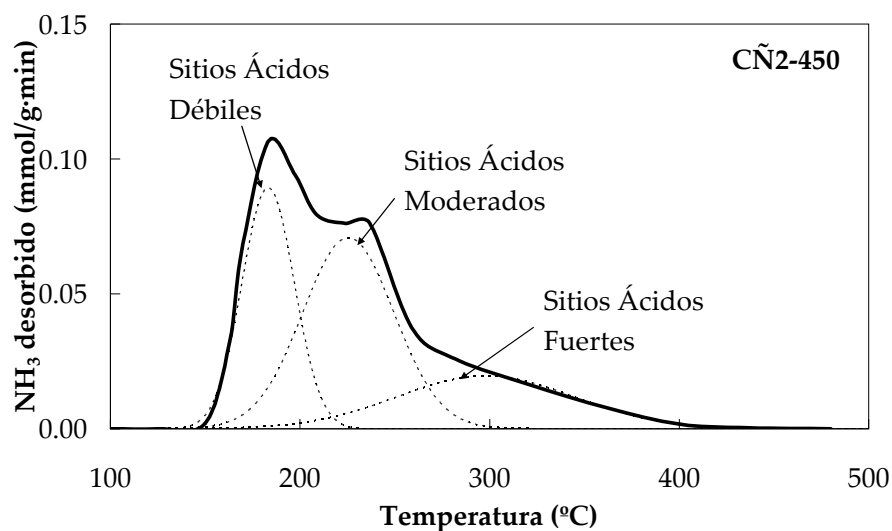


Figura 4.6. Deconvolución de la DTP de amoniaco para muestra CÑ2-450.

Tabla 4.4. Estimación de la acidez total y la distribución de la fuerza de los sitios ácidos obtenida de la DTP de amoniaco.

	Acidez ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)			
	Total	Débiles	Moderados	Fuertes
LA2-500	862	410	236	216
HA1-500	956	390	303	263
AM2-500	1179	355	453	373
CÑ1-450	1848	559	736	552
CÑ2-450	1019	354	381	284
CA0	195	39	84	72

4.3.4 Descomposición de 2-propanol

Se ha estudiado la actividad de los diferentes catalizadores para la reacción de descomposición de 2-propanol. En la bibliografía, se acepta que la descomposición del

2-propanol se produce por tres posibles vías: (i) deshidrogenación para producir acetona, (ii) deshidratación intramolecular que produce propileno y (iii) deshidratación intermolecular para generar diisopropil éter^{34,35}. En el presente estudio, para todos los catalizadores, el producto de reacción mayoritariamente obtenido fue propileno, con una pequeña cantidad de diisopropil éter, es decir, los catalizadores obtenidos generan, sólo, productos de deshidratación.

La deshidratación intramolecular puede producirse a través de un mecanismo en dos pasos (E1 o E1cb) o por un mecanismo concertado en un único paso (E2). El mecanismo tipo E1 comienza con la protonación del grupo OH del alcohol, seguido de la ruptura del enlace C-O produciendo un carbocatión. Este paso es unimolecular y limita la velocidad de la reacción, por lo que da nombre al mecanismo, E1. El segundo paso es la deprotonación rápida del carbocatión por la pérdida de uno de los hidrógenos β y la consiguiente formación del doble enlace, C=C, produciéndose la olefina. En el mecanismo E2, el grupo OH y el protón β salen de la molécula del alcohol simultáneamente en un único paso sin que se produzcan productos intermedios. Una tercera posibilidad contempla la salida primero del protón β , como consecuencia de su interacción con un sitio básico del catalizador y después del grupo hidroxilo. Como el mecanismo E1, este es un proceso en dos pasos, denominado mecanismo E1cb, con un intermediario carboaniónico.

Estos tres mecanismos son parecidos entre sí, sólo difieren en el orden en que se produce la ruptura del enlace C-O y la deprotonación. En realidad, se supone que se produce un espectro de mecanismos que va de un extremo, en el que la ruptura del enlace C-O ocurre antes de que se pierda el protón (E1 puro), al otro, en el que el protón se pierde primero y luego se produce la ruptura del enlace C-O (E1cb puro). El

mecanismo E2 puro esta en una zona intermedia entre ambos, con las dos reacciones ocurriendo de forma simultánea²⁵.

La descomposición de 2-propanol puede ocurrir sobre sólidos ácidos o básicos. Los sólidos con fuerte acidez (generalmente, de tipo Brønsted) deshidratan el 2-propanol a propileno por un mecanismo tipo E1 o E2. El 2-propanol también se puede transformar en éter a través de un mecanismo de sustitución de tipo S_N2, en el que la reacción tienen lugar en un único paso, sin intermedios, cuando una molécula de 2-propanol ataca a otra molécula de 2-propanol ya protonada, antes de la deshidratación y la formación del carbocatión o de la deshidratación concertada y la formación de la olefina. Este ataque ocurre desde una posición opuesta a la del grupo saliente (-OH₂). Cuando la molécula de 2-propanol entra por un lado de la molécula del alcohol adsorbido y se enlaza con el átomo de carbono, la molécula de agua se desprende por la cara opuesta. Si se forma el carbocatión, preferentemente se producirá la reacción de eliminación con formación de la olefina. Por otro parte, la deshidratación también se puede producir sobre catalizadores básicos que contengan pares acido-base de fuerza no equilibrada, a través de un mecanismo de eliminación tipo E1cb³⁶. Finalmente, solo en catalizadores básicos fuertes el 2-propanol tiene tendencia a la deshidrogenación a acetona^{37,38}.

La Figura 4.7 representa la conversión de 2-propanol en función de la temperatura de reacción para todos los catalizadores analizados. Como era de esperar, al aumentar la temperatura de reacción aumenta la conversión de 2-propanol. El catalizador CÑ1-450 muestra mayores valores de actividad que el resto de los catalizadores a cualquier temperatura. Por el contrario, el carbón CA0 necesita temperaturas muy superiores para que la reacción tenga lugar. La mayor actividad del

carbón CÑ1-450 se debe, posiblemente, a su mayor acidez como reveló la DTP de amoniaco (Tabla 4.4). El resto de carbones activos obtenidos presentan una acidez y una actividad catalítica parecidas, como se observa en las Figuras 4.5 y 4.7, respectivamente.

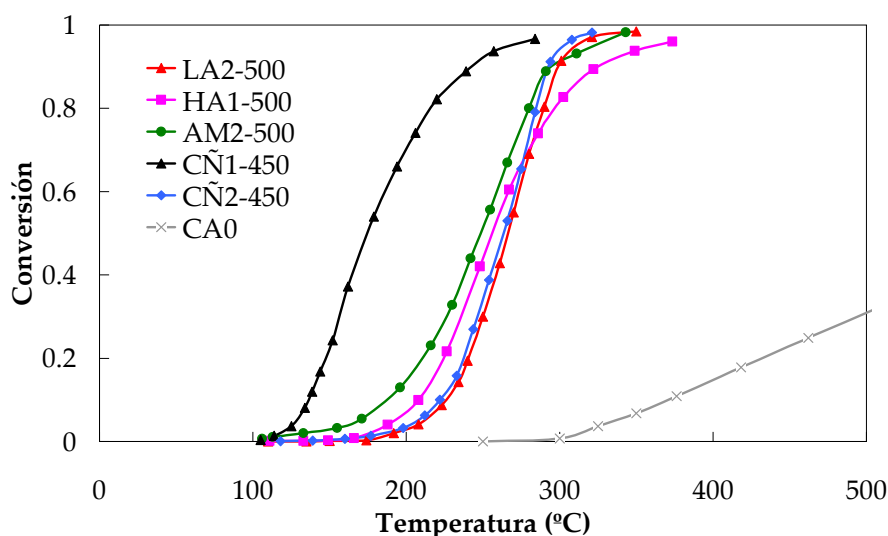


Figura 4.7. Conversión de 2-propanol frente a la temperatura ($P_{2\text{PrOH}} = 0.022 \text{ atm}$ y $W/F_{2\text{PrOH}} = 0.0426 \text{ } \mu\text{mol/g}\cdot\text{s}$).

La evolución de la selectividad con la temperatura para el catalizador LA2-500 se representa en la Figura 4.8. Como se ha mencionado anteriormente, la reacción de descomposición de 2-propanol sobre los catalizadores ensayados genera sólo productos de deshidratación, propileno y diisopropil éter. Al aumentar la temperatura de reacción disminuye la selectividad hacia el éter. Así, para temperaturas superiores a 250 °C la selectividad es prácticamente del 100% a propileno. El diisopropil éter se forma en muy poca cantidad, a través de una reacción entre el alcohol en fase gas y el alcohol adsorbido sobre los sitios activos vía $\text{S}_{\text{N}}2$. Por lo tanto, la disminución en la formación de diisopropil éter con la temperatura puede deberse al aumento de la

velocidad de formación del carbocatión a partir del alcohol adsorbido (E1) o de la velocidad de formación de la olefina por un mecanismo E2. La presencia de vapor de agua (a presiones parciales de hasta 0.1 atm) no afecta, significativamente, la conversión ni la selectividad de los catalizadores. Además, experimentos realizados a tiempos largos de reacción (hasta 10 horas) muestran que el catalizador es estable en las condiciones analizadas.

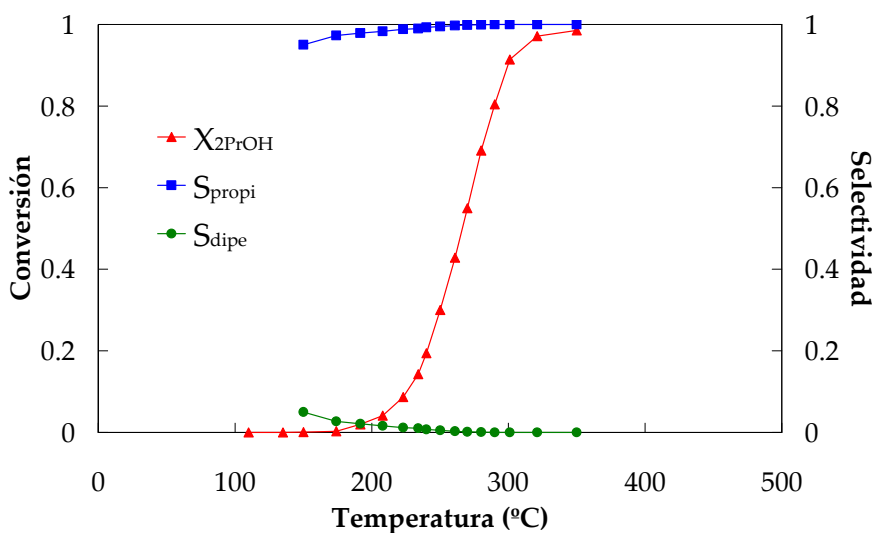


Figura 4.8. Evolución de la conversión de 2-propanol y la selectividad a propileno (S_{propi}) y a diisopropil éter (S_{dipe}) con la temperatura para el catalizador LA3-500 ($P_{2PrOH} = 0.022$ atm y $W/F_{2PrOH} = 0.0426$ $\mu\text{mol/g}\cdot\text{s}$).

Los resultados parecen indicar que los catalizadores ácidos carbonosos analizados en este trabajo deshidratan el 2-propanol a propileno, principalmente, a través de un mecanismo tipo E1/E2 sobre sitios ácidos de tipo Brönsted, formados durante el proceso de activación de los residuos lignocelulósicos. Las pequeñas cantidades de diisopropil éter formadas indican una baja contribución del mecanismo SN_2 . Los grupos ésteres fosfato y polifosfato poseen grupos hidroxilo (-OH) que

pueden actuar como sitios ácidos de Brönsted, cediendo protones (H^+) durante la reacción de deshidratación de 2-propanol. La Figura 4.9 representa la deshidratación de una molécula de 2-propanol sobre un grupo fosfato (o grupo éster fosfato) localizado sobre la superficie del carbón. Inicialmente, tiene lugar la adsorción de la molécula de 2-propanol, probablemente, por puente de hidrógeno. En el segundo paso, se produce la protonación del grupo alcohol de la molécula de 2-propanol, seguido de la ruptura del enlace C-O produciendo un carbocatión y la liberación de la molécula de agua (paso 2). En la última etapa, se produce la deprotonación del carbocatión por pérdida de un hidrógeno β (restaurando el protón previamente cedido por el grupo fosfato) y la formación del doble enlace, $C=C$, y de la olefina. Esto, también se puede producir en un solo paso, concertado, a través de un mecanismo E2. El mecanismo SN_2 y la subsiguiente formación de diisopropil éter puede ocurrir por la reacción de una molécula de 2-propanol en fase gas con la molécula de alcohol adsorbida en el paso 1 de la Figura 4.9. Estas reacciones también se pueden producir sobre grupos ácido carboxílico presentes en la superficie de los carbones (aunque estos parecen mucho menos abundantes que los grupos fosfatos en estos carbones).

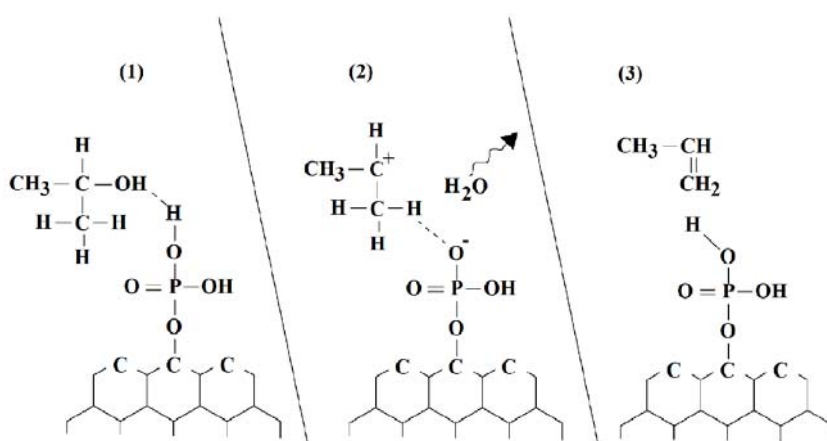


Figura 4.9. Representación esquematizada de deshidratación intramolecular de 2-propanol sobre grupo fosfato.

Como primera aproximación al estudio cinético de estas reacciones, se puede suponer que la reacción de deshidratación de 2-propanol, en ausencia de efectos difusionales, sigue una cinética global de primer orden descrita por la ecuación:

$$\ln\left(\frac{1}{1-X}\right) = k'' \cdot P_o \cdot \frac{W}{F} \quad (4.1)$$

donde k'' es la constante de velocidad aparente, W es la masa de catalizador, F es el flujo molar de reactivo, P_o es la presión parcial del reactivo y X es la conversión. Los valores de k'' han sido obtenidos usando valores de conversión por debajo del 20%. La energía de activación aparente, Ea'' , se obtiene a partir de la ecuación de Ahrrenius:

$$k'' = k''_o \cdot \exp\left(\frac{-Ea''}{RT}\right) \quad (4.2)$$

donde k''_o es el factor preexponencial, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura en Kelvin. La Tabla 4.5 resume los valores de las energías de activación aparentes y los factores preexponenciales obtenidos a partir de los diagramas de Ahrrenius para todos los catalizadores (Figura 4.10). Los valores de las energías de activación aparentes son similares para todos los catalizadores, alrededor de 90-100 kJ/mol, excepto para el catalizador AM2-500 que muestra un valor ligeramente inferior, debido, probablemente, a un cambio en el mecanismo de deshidratación del 2-propanol. Este catalizador produce la mayor cantidad de diisopropil éter a temperaturas bajas. Esto justifica, también, la diferencia de perfil de la curva de conversión para el catalizador AM2-500 respecto a otros catalizadores a conversiones inferiores a 0.2. El aumento en la cantidad y la fuerza de los sitios ácidos aumenta la

actividad catalítica pero no modifica, significativamente, el valor de la energía de activación aparente para la reacción de deshidratación de 2-propanol. El carbón activo CA0 posee el factor preexponencial más bajo, probablemente como consecuencia de su menor concentración de sitios activos ácidos.

Tabla 4.5. Parámetros cinéticos aparentes para la conversión de 2-propanol.

	E_a'' (kJ/mol)	$\ln k''_0$
LA2-500	103.3	29.65
HA1-500	88.5	26.86
AM2-500	60.0	20.33
CÑ1-450	94.3	32.42
CÑ2-450	94.1	27.60
CA0	70.5	17.91

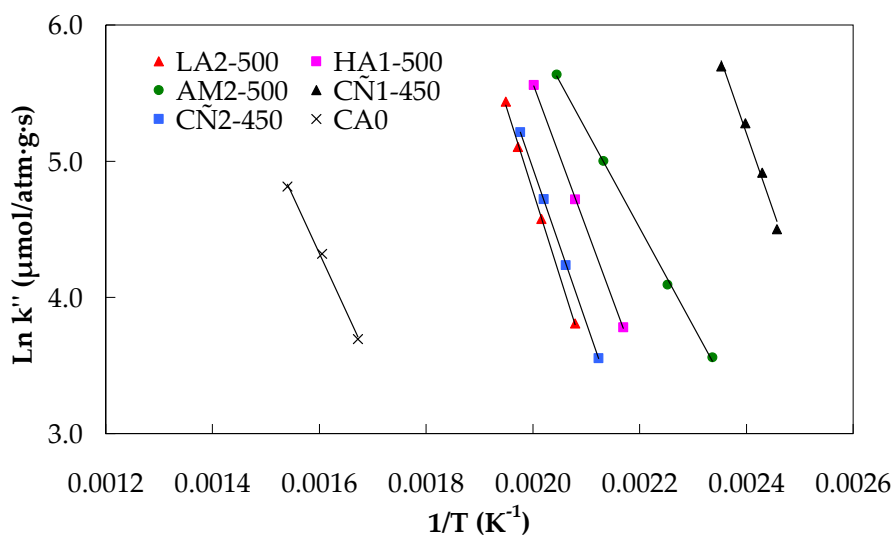


Figura 4.10. Diagramas de Arrhenius para la deshidratación de 2-propanol.

La bibliografía recoge un amplio espectro de valores de energía de activación, desde 12 a 133 kJ/mol^{5,25,39,40}. Esta gran variación en los valores de energía de

activación se debe probablemente a los diferentes tipos de interacción existentes entre las moléculas de 2-propanol y los distintos tipos de catalizadores. Determinadas condiciones de operación pueden conducir, también, a limitaciones de tipo difusional, que conducen a una reducción del valor de la energía de activación aparente.

La Figura 4.11 representa la velocidad de reacción aparente, r'' , obtenida a 225 °C en función de la acidez total obtenida por desorción térmica programada de amoníaco. La Figura muestra la existencia de una relación lineal entre la velocidad de reacción aparente y la acidez para todas las muestras estudiadas. Suponiendo que todos los sitios ácidos medidos mediante quimisorción de amoníaco a 100 °C están disponibles para la reacción de deshidratación de 2-propanol, los catalizadores muestran una frecuencia de reacción, TOF (*“turn over frequency”*), a 225 °C entre 0.0026 y 0.0048 s⁻¹. Estos valores son ligeramente superiores a otros mostrados en la bibliografía para la deshidrogenación de 2-butanol sobre un catalizador de Cu/Al₂O₃ a 178 °C⁴¹ y para la deshidratación de etanol sobre catalizadores de vanadio-zinc-cobre a 190 °C⁴². Sin embargo, están en el rango de aquellos valores obtenidos por Rioux y Vannice¹ para la deshidrogenación de 2-propanol sobre catalizadores de Cu depositados sobre carbón activo a 175 °C.

4.4 Conclusiones

Se han preparado carbones activos con características de catalizadores ácidos mediante activación química de diferentes residuos lignocelulósicos con ácido fosfórico. Los catalizadores obtenidos muestran una estructura porosa altamente desarrollada, en la que queda retenida una cantidad significativa de fósforo procedente de la etapa de activación. La cantidad de fósforo superficial retenida

parece estar influenciada por la estructura porosa desarrollada durante el proceso de activación, y presenta un efecto significativo sobre la cantidad y fuerza de los sitios activos ácidos de los catalizadores obtenidos. La zona P2p de XPS sugiere la presencia de grupos C-O-PO₃ y C-PO₃ en la superficie del catalizador CÑ1-450.

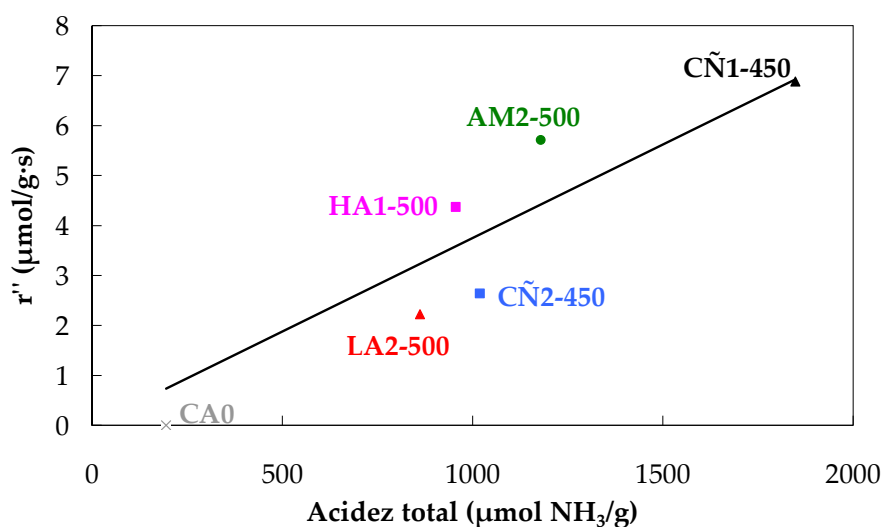


Figura 4.11. Velocidad de reacción aparente a 225 °C frente a acidez total obtenida mediante DTP de amoníaco.

Se ha analizado la descomposición del 2-propanol sobre los catalizadores preparados. Para todos ellos se obtienen, únicamente, productos de deshidratación, principalmente propileno, con cantidades muy reducidas de diisopropil éter. El aumento en la cantidad y la fuerza de los sitios ácidos aumenta la actividad catalítica, pero no modifica, de forma significativa, los valores de la energía de activación aparente para la reacción de deshidratación.

Una aproximación al estudio cinético de la reacción de deshidratación de 2-propanol, aplicando una cinética global de primer orden, ha permitido calcular los

parámetros cinéticos aparentes para todos los catalizadores, obteniéndose valores de energía de activación aparente entre 90 y 100 kJ/mol para todos ellos, valores que están en concordancia con muchos de los que aparecen en la bibliografía. Para el catalizador AM2-500 se ha obtenido un valor de energía de activación aparente de 60 kJ/mol, posiblemente como consecuencia de que con este catalizador, a bajas temperaturas, se obtiene bastante más diisopropil éter que con el resto, lo que sugiere un mecanismo SN_2 simultáneo al E1/E2 de formación de la olefina, lo que presumiblemente haría que disminuyese la energía de activación aparente.

Bibliografía

- ¹ RM Rioux, MA Vannice. Hydrogenation/dehydrogenation reactions: isopropanol dehydrogenation over copper catalyst *J Catal* **2003**, 216, 362-376.
- ² UK Singh, MA Vannice. Kinetics of liquid-phase hydrogenation reactions over supported metal catalysts - a review. *Appl Catal A: Gen* **2001**, 213, 1-24.
- ³ S Yashima, H Suzuki, N Hara. Decomposition of 2-propanol over alkali cation exchanged zeolites. *J Catal* **1974**, 33, 486-492.
- ⁴ JB Nagy, JP Lange, A Gourgue, P Bodart, Z Gabelita. *Catalysis by acid and bases*. Elsevier, Amsterdam, Holanda, 1985, p.127.
- ⁵ JM Campelo, A Garcia, JF Herencia, D Luna, JM Marinas, AA Romero. Conversion of alcohols (α -methylated series) on AlPO_4 catalysts. *J Catal* **1995**, 151, 307-314.
- ⁶ AT Aguayo, AG Gayubo, R Vivanco, M Olazar, J Bilbao. Role of acidity and microporous structure in alternative catalysts for the transformation of methanol into olefins. *Appl Catal A: Gen* **2005**, 283, 197-207.
- ⁷ C Moreno-Castilla, F Carrasco-Martín, C Parejo-Pérez, MV López Ramón. Dehydration of methanol to dimethyl ether catalyzed by oxidized activated carbons with varying surface acidic character. *Carbon* **2001**, 39, 869-875.
- ⁸ CD Baertsch, KT Komala, YH Chua, E Iglesia. Genesis of Brønsted acid sites during dehydration of 2-butanol on tungsten oxide catalysts. *J Catal* **2002**, 205, 44-57.
- ⁹ J Match, CD Baertsch, M May-Lozano, SL Soled, Y Wang, E Iglesia. Support effects on Brønsted acid site densities and alcohol dehydration turnover rates on tungsten oxide domains. *J Catal* **2004**, 227, 479-491.
- ¹⁰ GJ Millar, ML Nelson, PJR Uwins. In Situ imaging of catalytic etching on silver during methanol oxidation conditions by environmental scanning electron microscopy. *J Catal* **1997**, 169, 143-156.
- ¹¹ NE Quaranta, J Soria, VC Corberán, JLG Fierro. Selective oxidation of ethanol to acetaldehyde on $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ catalysts. *J Catal* **1997**, 171, 1-13.
- ¹² MJL Gines, E Iglesia. Bifunctional condensation reactions of alcohols on basic oxides modified by copper and potassium. *J Catal* **1998**, 176, 155-172.
- ¹³ LGA van de Water, .C van der Waal, JC Jansen, T Maschmeyer. Improved catalytic activity upon Ge incorporation into ZSM-5 zeolites. *J. Catal* **2004**, 223, 170-178.
- ¹⁴ FS Ramos, AM Duarte de Farias, LEP Borges, JL Monteiro, MA Fraga, EF Sousa-Aguilar, LG Appel. Role of dehydration catalyst acid properties on one-step DME synthesis over physical mixtures. *Catal Today* **2005**, 101, 39-44.

- ¹⁵ S Delsarte, P Grange. Butan-1-ol and butan-2-ol dehydration on nitrided aluminophosphates: influence of nitridation on reaction pathways. *Appl Catal A: Gen* **2004**, 259, 269-279.
- ¹⁶ MI Kaki, MA Hasan, L Pasuputely. In situ FTIR spectroscopic study of 2-propanol adsorptive and catalytic interactions on metal-modified aluminas. *Langmuir* **2001**, 17, 4025-4034.
- ¹⁷ S Delsarte, M Florea, F Maugé, P Grange. Understanding the role of nitridation in butan-1-ol and butan-2-ol dehydration mechanisms over oxynitrides. *Catal Today* **2006**, 116, 216-225.
- ¹⁸ G. Szymansky, . Rychlicki. Importance of oxygen surface groups in catalytic dehydration and dehydrogenation of butan-2-ol promoted by carbon catalysts. *Carbon* **1991**, 29, 489-498.
- ¹⁹ J Rodríguez-Mirasol, J Bedia, T Cordero, JJ Rodríguez. Influence of water vapor on the adsorption of VOCs on Lignin-based activated carbons. *Sep Sci & Tech* **2005**, 40, 3113-3135.
- ²⁰ E González-Serrano, T Cordero, J Rodríguez-Mirasol, JJ Rodríguez. Development of porosity upon chemical activation of kraft lignin with ZnCl₂. *Ind Eng Chem Res* **1997**, 36, 4832-4838.
- ²¹ S Brunauer, PH Emmett, E Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J Am Chem Soc* **1938**, 60, 309-319.
- ²² SJ Gregg, KSW Sing. *Adsorption surface area and porosity*. Academic Press, Londres, Reino Unido, 1982
- ²³ E González-Serrano, T Cordero, J Rodríguez-Mirasol, L Cotoruelo, JJ Rodríguez. Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H₃PO₄ activation of lignin from kraft black liquors. *Water Research* **2004**, 38, 3043-3050.
- ²⁴ KM Parida, M Acharya, T Mishra. Tungstate-modified aluminium phosphate 1. Preparation, characterisation and catalytic activity towards alcohol and cumene conversion reactions. *J Mol Catal A Chem* **2000**, 164, 217-223.
- ²⁵ MA Aramendia, V Borau, C Jiménez, JM Marinas, A Porras, FJ Urbano. Magnesium oxides as basic catalysts for organic processes. Study of the dehydrogenation-dehydration of 2-propanol. *J Catal* **1996**, 161, 829-838.
- ²⁶ J Rodríguez-Mirasol, T Cordero, JJ Rodríguez. Activated carbons from CO₂ partial gasification of eucalyptus kraft lignin. *Energy&Fuels* **1993**, 7, 133-138.
- ²⁷ R Bansal, JB Donnet, F Stoeckli. *Active carbon*. Marcel Dekker, Nueva York, EEUU, 1988, Capítulo 2.
- ²⁸ JL Figueredo, MFR Pereira, MMA Freitas, JJM Órfão. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* **1999**, 37, 1379-1389.
- ²⁹ X Wu, LR Radovic. Inhibition of catalytic oxidation of carbon/carbon composites by phosphorus. *Carbon* **2006**, 44, 141-151.

- ³⁰ M Jagtoyen, F Derbyshire. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation. *Carbon* **1998**, 36, 1085-1087.
- ³¹ AM Puziy, OI Poddubnaya, AM Ziatdinov. On the chemical structure of phosphorus compounds in phosphoric acid-activated carbons. *Appl Surf Sci* **2006**, 252, 8036-8038.
- ³² JF Moulder, WF Stickle, PE Sobol, KD Bomben. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Eds.J Chastain, RC King Jr. Physical Electronics Inc., 1995.
- ³³ F Arena, R Dario, A Parmaliana. A characterization study of the surface acidity of solid catalysts by temperatura programmed methods. *Appl Catal A Gen* **1998**, 170, 127-137.
- ³⁴ H Knozinger, R Köhne. The dehydration of alcohols over alumina: I. *J Catal* **1966**, 5, 264-270.
- ³⁵ PL Yue, O Olaofe. Kinetic analysis of the catalytic dehydration of alcohols over zeolites. *Chem Eng Res Des* **1984**, 62, 81-91.
- ³⁶ A Gervasini, J Fenyvesi, A Auroux. Study of the acidic character of modified metal oxide surfaces using the test of isopropanol decomposition. *Catal Lett* **1997**, 43, 219-228.
- ³⁷ SV Bordawekar, EJ Dorskocil, R Davis. Influence of support composition on the structure and reactivity of strontium base catalysts. *Catal Lett* **1997**, 44, 193-199.
- ³⁸ ZG Szabó, B Jóbér, R Ochmacht. The joint application of flow-system and micropulse techniques for a comparative study of 2-propanol decomposition over MgO, CaO and SrO. *J Catal* **1975**, 39, 225-233.
- ³⁹ W Turek, J Haber, A Krowiak. Dehydration of isopropyl alcohol used as an indicator of the type and strength of catalyst acid centres. *Appl Sur. Sci* **2005**, 252, 823-827.
- ⁴⁰ P Trens, V Stathopoulos, MJ Hudson, P Pomonis. Synthesis and characterization of packed mesoporous tungsteno-silicates: application to the catalytic dehydration of 2-propanol. *Appl Catal A Gen* **2004**, 263, 103-108.
- ⁴¹ B Echevin, SJ Teichner. *Bull Soc Chim Fr* **1975**, 7, 1495.
- ⁴² N Kanoun, MP Astier, GM Pajonk. New vanadium-copper-zinc catalysts, their characterization and use in the catalytic dehydrogenation of ethanol. *Appl Catal* **1991**, 70, 225-236.

5 Estudio cinético de la deshidratación de 2-propanol sobre catalizadores ácidos carbonosos

Este capítulo se centra en el estudio de la deshidratación de 2-propanol sobre diferentes carbones activos obtenidos mediante activación química con H_3PO_4 de residuos de cáñamo. La caracterización de los carbones empleados en este capítulo se ha descrito previamente en los Capítulos 3 y 4. La estructura porosa de los carbones activos muestra una fuerte dependencia tanto de la relación de impregnación como de la temperatura de activación empleadas. Los carbones muestran una cantidad significativa de fósforo sobre su superficie, como revelaron los análisis de XPS. El espectro P2p de los carbones indica que el fósforo se encuentra formando grupos superficiales C-O-PO_3 y C-PO_3 . La acidez superficial, cuantificada mediante DTP de NH_3 y adsorción irreversible de piridina y 2.6-dimetilpiridina, es función fundamentalmente de la cantidad de fósforo que queda retenida sobre la superficie. Los sitios ácidos superficiales son predominantemente del tipo Brönsted. La conversión de 2-propanol sobre los carbones activos obtenidos genera únicamente productos de deshidratación, principalmente propileno con pequeñas cantidades de

diisopropil éter. Se ha analizado la influencia que el tratamiento térmico realizado a los catalizadores carbonosos presenta sobre la química superficial, acidez superficial y actividad en la deshidratación de 2-propanol. Se ha realizado una interpretación cinética de los resultados experimentales empleando dos mecanismos de eliminación; un mecanismo E1 (en dos pasos) y un mecanismo E2 (en un único paso). Las expresiones de velocidad derivadas para ambos modelos se ajustan adecuadamente a los resultados experimentales con valores de energía de activación de la reacción próximos a los 93 kJ/mol, lo que sugiere que posiblemente ambos mecanismos se produzcan simultáneamente.

5.1 Antecedentes

Los carbones activos se utilizan principalmente como adsorbentes y soportes para catalizadores. Sin embargo, sus especiales características, ya mencionadas a lo largo de esta memoria, los hacen adecuados para ser empleados como catalizadores por si mismos^{1,2}. Los carbones activos como catalizadores tienen una serie de importantes ventajas tales como una alta superficie específica, elevada estabilidad y pueden obtenerse a partir de materiales muy diversos incluyendo diferentes tipos de residuos lignocelulósicos³⁻⁷. Los materiales de carbono se pueden emplear como catalizadores para reacciones ácido-base debido a la presencia de grupos oxigenados superficiales de carácter ácido o básico⁸. Como ya se ha comentado, la activación química con ácido fosfórico produce carbones con una elevada acidez superficial como consecuencia del fósforo que permanece ligado de forma estable a su superficie⁹.

La descomposición de alcoholes se emplea, en muchos casos, como reacción tipo test para evaluar las propiedades ácido-base de catalizadores. Los productos de

deshidrogenación (aldehídos y cetonas) se generan preferentemente sobre catalizadores básicos, mientras que los productos de deshidratación (olefinas y éteres) se producen preferentemente sobre sitios ácidos¹⁰. En el caso particular del 2-propanol, se acepta que la descomposición sobre sitios básicos se produce a través de una reacción de eliminación generando acetona. Sobre centros ácidos, el 2-propanol se deshidrata a propileno a través de una reacción de eliminación y hacia diisopropil éter mediante una reacción de sustitución¹¹.

En este capítulo se analiza la deshidratación de 2-propanol sobre diferentes carbones activos obtenidos mediante activación química de restos de cáñamo, con H_3PO_4 , para probar sus características como catalizadores ácidos. Se ha investigado la influencia de las condiciones de activación y de la eliminación de los grupos oxigenados superficiales, por tratamiento térmico del carbón en atmósfera inerte, sobre dicha actividad. Además, se ha analizado la cinética de la reacción de deshidratación del 2-propanol, sobre el catalizador de mayor actividad, para establecer el mecanismo por el que transcurre.

5.2 Metodología experimental

La preparación de los carbones activos se encuentra detallada en el Capítulo 3. Partiendo de residuos de cáñamo, se emplearon temperaturas de activación entre 350 y 550 °C y relaciones de impregnación 1 y 2. La estructura porosa de los carbones activos se caracterizó mediante adsorción-desorción de N_2 y adsorción de CO_2 . La química superficial se analizó empleando las técnicas de XPS, FTIR y DTP. La acidez total y la distribución de la fuerza de los sitios ácidos de los carbones se han determinado mediante desorción térmica programada de amoníaco. Las DTP- NH_3 se

han realizado con 80 mg de muestra que se saturan con NH_3 a 100 °C. Después de la saturación, NH_3 débilmente adsorbido se desorbe en un flujo de helio (100 cm^3 STP/min) a la temperatura de adsorción, hasta que no se detecta NH_3 en los gases de salida. La DTP se realiza aumentando la temperatura hasta 500 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La acidez total se ha determinado mediante ads-des y DTP de NH_3 , como se vio en el capítulo anterior. El tipo de acidez superficial (Brönsted o Lewis) se estudió mediante adsorción-desorción a 100 °C de piridina y 2,6-dimetilpiridina en un sistema termogravimétrico (CI Electronics). La presión parcial de ambas bases orgánicas se estableció en 0.02 atm mediante burbujeo de He a través de un saturador a temperatura controlada. Las cantidades de NH_3 , piridina y 2,6-dimetilpiridina a la salida se cuantificaron mediante un cromatógrafo de gases usando un detector de conductividad térmica (TCD). La superficie de los carbones puesta en contacto con piridina y 2,6-dimetilpiridina se analizó mediante análisis de FTIR.

La actividad catalítica de cada catalizador se cuantificó mediante la descomposición del 2-propanol (2PrOH) a presión atmosférica en un microreactor de lecho fijo de cuarzo (d.i. 4 mm) colocado en el interior de un horno vertical con control de temperatura (Figura 2.2). Se emplearon 65 mg de catalizador (tamaño de partícula 100-300 μm) dispersos en carburo de silicio. Un flujo de nitrógeno se saturó con 2-propanol (Sigma-Aldrich, 99.5%, HPLC) mediante contacto a través de un saturador. Para evitar la condensación del 2-propanol o de cualquier producto de reacción, todas las conducciones desde el saturador hasta el cromatógrafo se calefactaron a una temperatura de 120 °C. Las condiciones estándar para la deshidratación de 2-propanol fueron una presión parcial a la entrada de 0.022 atm y un tiempo espacial de 0.0426 $\text{g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$. Para el estudio cinético se variaron las presiones parciales de 2-propanol a la entrada entre 0.012 y 0.081 atm y los tiempos espaciales entre 0.116 y 1.704 $\text{g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$.

Las concentraciones del reactivo y de los productos de reacción se han cuantificado por cromatografía de gases (Perkin-Elmer Autosystem GC, columna capilar HP-1 de 50m y detector de ionización de llama).

5.3 Resultados y discusión

5.3.1 Química superficial

La quimisorción de moléculas básicas tales como la piridina (Py) y la 2,6-dimetilpiridina (DMPy) se usa frecuentemente para analizar la acidez superficial de sólidos¹²⁻¹⁵. La piridina interactúa con los sitios ácidos debido a que posee un par de electrones no compartidos en el átomo de nitrógeno que pueden ser donados a un sitio ácido de Lewis aunque también puede aceptar un protón de un sitio tipo ácido de Brönsted. En cambio, la 2,6-dimetilpiridina se adsorbe selectivamente sobre sitios ácidos de Brönsted debido a su mayor basicidad y al impedimento estérico de los grupos metilo^{16,17}. La diferencia entre las cantidades quimisorbidas de Py y DMPy se corresponde con la cantidad de sitios ácidos de Lewis. La Figura 5.1 representa la cinética de adsorción-desorción de Py y DMPy sobre el carbón activo CN1-450 a 100 °C. Las cantidades de Py y DMPy retenidas al finalizar el proceso de desorción (Py y DMPy adsorbidas irreversiblemente o quimisorbidas) son muy similares, lo que sugiere que la mayoría de los sitios ácidos del carbón son de tipo Brönsted. Por lo tanto, cabe pensar que la activación química con H₃PO₄ genera carbones activos con una superficie ácida, donde predominan los sitios ácidos de tipo Brönsted. La cantidad quimisorbida de ambas bases orgánicas es muy similar a la cantidad de amoníaco que se desorbió durante la DTP (Tabla 4.4).

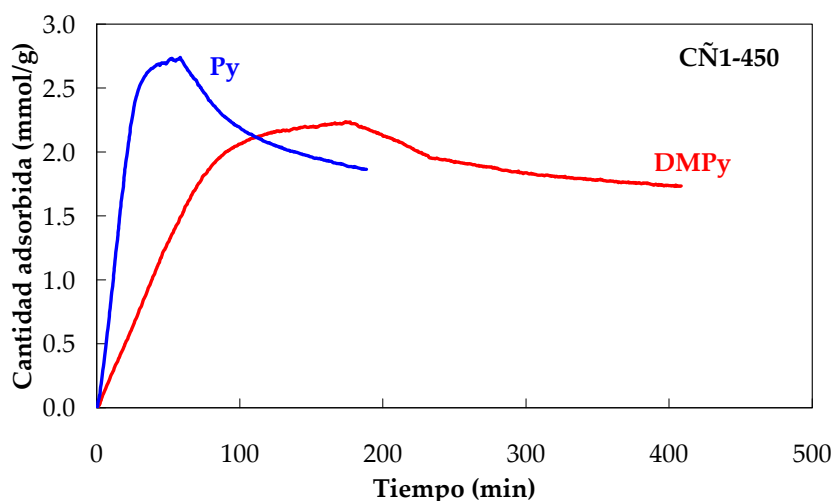


Figura 5.1. Cinética de adsorción-desorción de piridina (Py) y 2,6-dimetilpiridina (DMPy) sobre el carbón CN1-450 a 100 °C.

La Figura 5.2 representa los espectros de FTIR obtenidos a temperatura ambiente del carbón CN1-450 con Py y DMPy adsorbidas. La interacción de la piridina con los sitios ácidos de Lewis o Brönsted, a través del par de electrones desapareados del átomo de nitrógeno, se puede analizar siguiendo los modos de vibración 8a y 19b del anillo aromático. La interacción de la Py con los sitios ácidos de Lewis produce el modo de vibración del anillo aromático 8a, que usualmente se observa alrededor de 1624 cm^{-1} y el modo 19b que se manifiesta a, aproximadamente, 1452 cm^{-1} . La Figura 5.2 no muestra el primero y el segundo aparece en forma de un hombro de baja intensidad, lo que sugiere poca presencia de sitios ácidos de Lewis sobre la superficie del carbón CN1-450. El hombro a 1574 cm^{-1} es característico de piridina débilmente adsorbida (fisisorbida). La interacción de la piridina con los sitios ácidos de Brönsted se observa a 1587 cm^{-1} para el modo de vibración del anillo aromático 8a y a 1442 cm^{-1} para el modo de vibración 19b, picos que se aprecian claramente en el espectro del carbón con la piridina adsorbida, apoyando las

conclusiones extraídas, previamente, del análisis termogravimétrico que los sitios ácidos de la superficie del carbón son predominantemente de tipo Brönsted. La banda a 1483 cm^{-1} se puede asociar al modo de vibración 19a del ión piridinio. Una caracterización más en profundidad de los sitios ácidos de Brönsted se realizó por análisis FTIR del carbón CN1-450 con DMPy adsorbida. Como se mencionó anteriormente, esta molécula es más sensible a la acidez de Brönsted que la piridina. El espectro FTIR del carbón con la DMPy adsorbida muestra cuatro bandas de adsorción a 1605 , 1589 , 1477 y 1464 cm^{-1} . Las dos últimas bandas pueden asociarse a DMPy débilmente adsorbida (fisisorbida)¹⁸⁻²⁰, mientras que las bandas a 1605 y 1589 cm^{-1} se asignan a moléculas de DMPy enlazadas por hidrógeno a la superficie del carbón^{17,21,22} lo que indica la presencia de sitios ácidos de Brönsted sobre ésta.

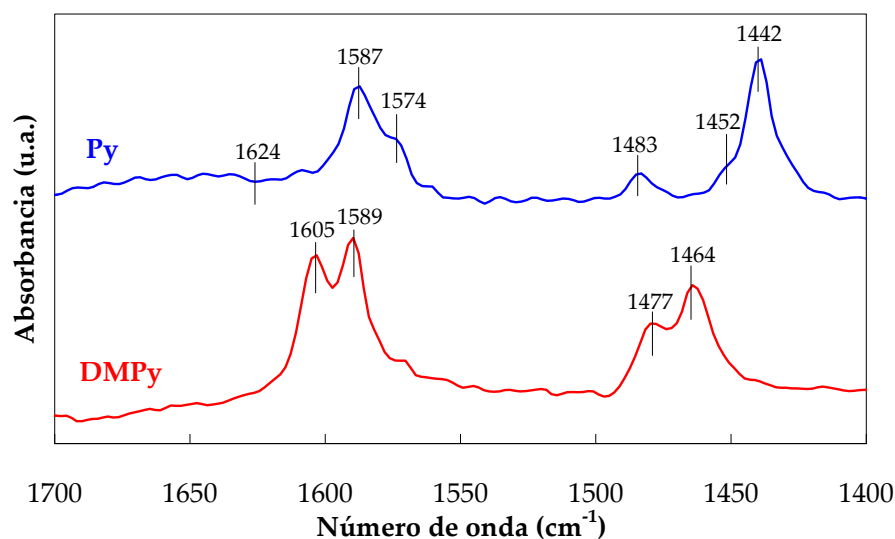


Figura 5.2. Espectros FTIR del carbón CN1-450 con Py y DMPy adsorbida.

Para analizar el papel de los grupos oxigenados superficiales de los carbones en la reacción de descomposición del 2-propanol, el carbón CN1-450 fue sometido a

sendos tratamientos térmicos en atmósfera inerte hasta temperaturas finales de 700 y 900 °C. Los carbones activos obtenidos se han nombrado como CÑ1-450-TT700 y CÑ1-450-TT900, respectivamente. La Tabla 5.1 recoge la concentración másica superficial determinada mediante XPS de estos carbones. El tratamiento térmico aumenta progresivamente la cantidad de fósforo superficial, desde el 11.14% del carbón original hasta un 14.03% para el carbón tratado a 900 °C. La disminución de los grupos oxigenados durante el tratamiento térmico reduce el oxígeno superficial y aumenta la cantidad relativa de carbono y fósforo en la superficie externa del carbón. Además, el tratamiento térmico también produce una disminución significativa de la acidez superficial, como se demuestra por la menor cantidad de NH₃ desorbida por el carbón CÑ1-450-TT900 (1.23 mmol/g) frente al carbón CÑ1-450 (1.85 mmol/g). El tratamiento térmico produce la descomposición de grupos oxigenados formando CO. Además, conduce a la formación de H₂ a las temperaturas a las que aparece CO. Este fenómeno se produce, probablemente, como consecuencia de la descomposición de grupos fosfato C-O-PO₃, produciendo grupos C-PO₃ y C₃P.

Tabla 5.1. Concentración másica superficial (%) determinada por análisis cuantitativo de XPS y cantidad total de NH₃ desorbido en la DTP para los carbones CÑ1-450-TT700 y CÑ1-450-TT900.

	XPS			NH ₃ -DTP
	C1s	O1s	P2p	NH ₃ desorbido (mmol/g)
CÑ1-450-TT700	63.21	23.77	12.95	n.m
CÑ1-450-TT900	66.42	19.09	14.03	1.23

La Figura 5.3 representa la zona P2p de los espectros de XPS para los carbones CÑ1-450, CÑ1-450-TT700 y CÑ1-450-TT900. El tratamiento térmico produce una reducción de la energía de ligadura a la que se produce el máximo del espectro, con un desplazamiento de toda la señal del espectro a menores energías de ligadura,

siendo este desplazamiento mayor para el carbón tratado a 900 °C. Este comportamiento, indica, como ya se vio en capítulos anteriores, que el tratamiento térmico produce una reducción de la proporción de fósforo superficial en forma de grupos C-O-PO₃ (134.0 eV) y un aumento de la cantidad relativa de grupos C-PO₃ (133.4 eV) y C₃P (132.0 eV).

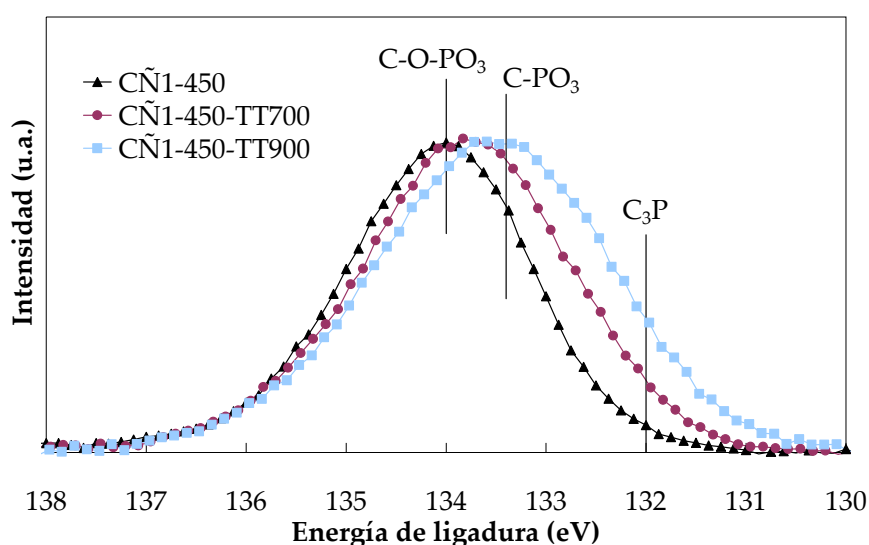


Figura 5.3. Zona P2p de los XPS de la muestras CÑ1-450, CÑ1-450-TT700 y CÑ1-450-TT900.

5.3.2 Deshidratación de 2-propanol

La ausencia de problemas de difusión externa e interna se comprobó analíticamente. Los posibles efectos de limitaciones de transferencia de masa externa se evaluaron empleando el número de Damköhler, Da , es decir, la relación entre la velocidad de la reacción química y la velocidad de transferencia de masa, y el factor de eficacia externa, η_{ext} , definido como la relación entre la velocidad de reacción experimental y la velocidad teórica en ausencia de limitaciones de difusión externa.

En este caso, en las condiciones más desfavorables, se obtuvo un valor para Da igual a $4.66 \cdot 10^{-2}$ y un factor de eficacia externa de 0.955, por lo que los efectos de difusión externa pueden considerarse despreciables. En cuanto a la difusión interna, ésta se cuantifico evaluando el factor de eficacia interna, η_{int} , que es función del módulo de Thiele, ϕ . En este caso, de nuevo en las condiciones más desfavorables, se obtuvo un valor de ϕ de 0.255 que se corresponde con un factor de eficacia interna de 0.996. Así pues, los efectos de difusión interna también pueden considerarse despreciables.

La Figura 5.4 representa la conversión de 2-propanol en función de la temperatura para los diferentes catalizadores. La conversión aumenta con la temperatura para todas las muestras estudiadas. El carbón CÑ1-450 muestra actividades superiores al resto de los carbones, probablemente, como consecuencia de su mayor contenido en fósforo superficial, que aporta una mayor acidez, cuantificada mediante DTP de NH_3 . Los tratamientos térmicos realizados al carbón CÑ1-450 producen una disminución de la actividad catalítica del carbón, siendo esta disminución más pronunciada cuanto mayor es la temperatura a la que se ha realizado el tratamiento térmico. El tratamiento térmico produce una reducción de la acidez del carbón. La descomposición de 2-propanol genera únicamente productos de deshidratación, propileno y diisopropil éter, para todos los catalizadores analizados. La Figura 5.5 representa la evolución de la conversión de 2-propanol y la selectividad a propileno, S_{propil} , y a diisopropil éter, S_{dipe} , para el carbón CÑ1-450 a una presión parcial de 2-propanol, a la entrada del reactor, de 0.022 atm y un tiempo espacial de $0.0426 \text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$. El producto de reacción mayoritario es propileno, con cantidades menores del éter. Únicamente a bajas temperaturas y, por lo tanto, a valores muy bajos de conversión, la selectividad a éter es significativa. El aumento de la temperatura de reacción conduce a una mayor selectividad a olefina, de forma, que a

temperaturas mayores de 200 °C la deshidratación del 2-propanol es 100% selectiva a propileno. El resto de los catalizadores ensayados muestran una evolución análoga.

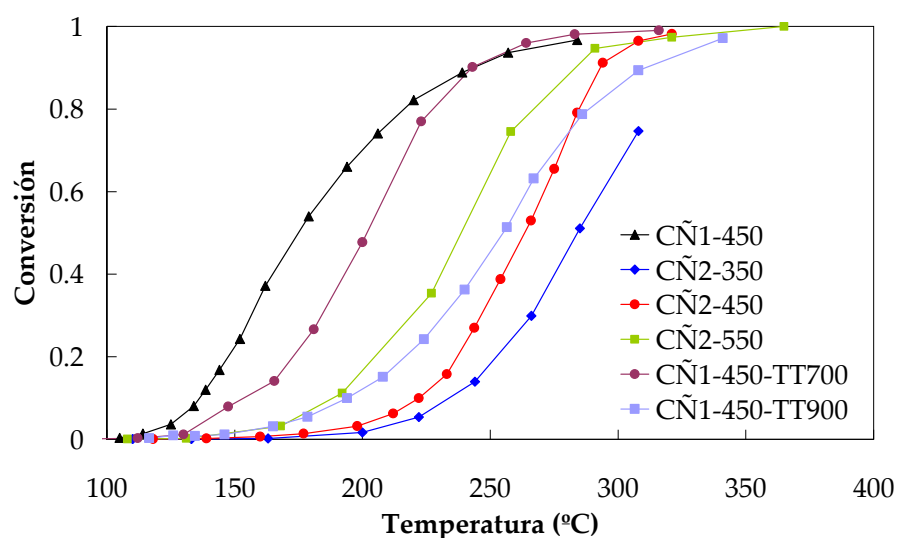


Figura 5.4. Conversión de 2-propanol en función de la temperatura para los diferentes catalizadores ($P_{2\text{PrOH}} = 0.022 \text{ atm}$, $W/F_{2\text{PrOH}} = 0.0426 \text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$).

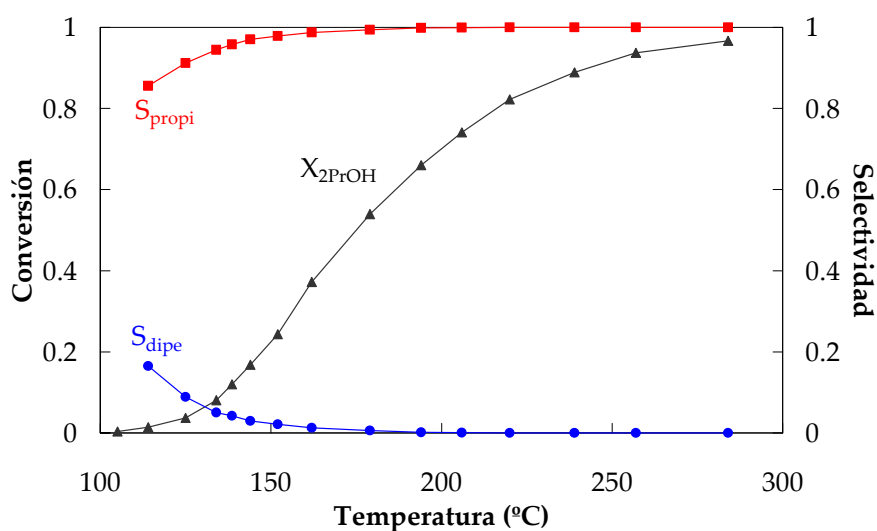


Figura 5.5. Conversión de 2-propanol y la selectividad a propileno, S_{propi} , y a diisopropil éter, S_{dipe} , para el carbón CN1-450 ($P_{2\text{PrOH}} = 0.022 \text{ atm}$ y $W/F_{2\text{PrOH}} = 0.0426 \text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$).

En la Figura 5.6 se presenta la conversión de 2-propanol y las selectividades a propileno y diisopropil éter frente al tiempo de reacción (TOS) a 170 °C, para el catalizador CÑ1-450. La conversión de 2-propanol no disminuye con el tiempo de reacción, incluso aumenta, ligeramente, desde un valor inicial de 0.5 hasta 0.6 después de unas 8 horas de reacción. Las selectividades a propileno y diisopropil éter no cambian de forma significativa con el tiempo de reacción. Esto sugiere que el catalizador no sufre desactivación durante la reacción, al menos en las condiciones ensayadas.

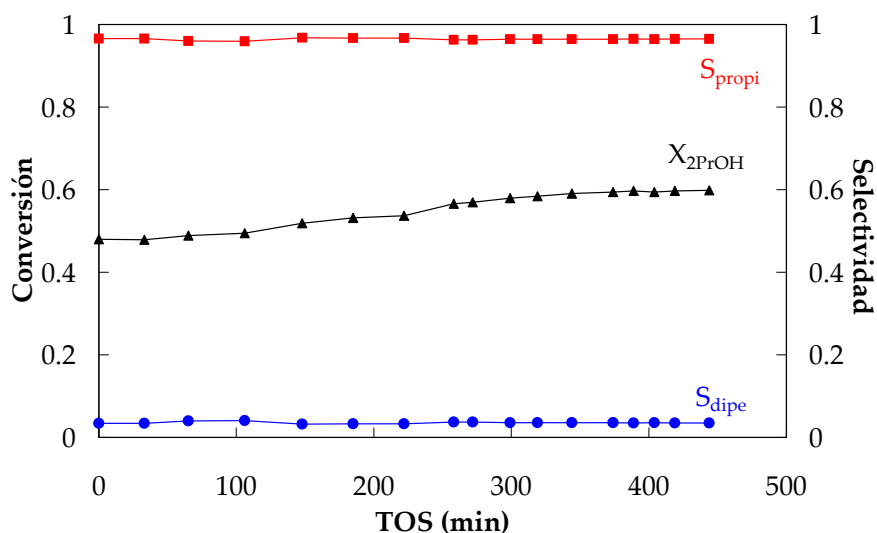


Figura 5.6. Evolución de la conversión de 2-propanol y la selectividades a propileno, S_{propi} , y diisopropil éter, S_{dipe} , con el tiempo de reacción a 170 °C para el catalizador CÑ1-450 ($P_{2PrOH} = 0.022$ atm y $W/F_{2PrOH} = 0.0426$ g·s/ μ mol).

El efecto de la presencia de vapor de agua en los gases reacción se muestra en la Figura 5.7. Esta Figura representa la evolución de la conversión de 2-propanol con la presión parcial de vapor de agua, P_w , en la corriente de alimentación, para el catalizador CÑ1-450 a 155 °C. La variación de la presión parcial de vapor de agua

mostró poca influencia en la conversión de 2-propanol y ninguna en la selectividad de la reacción. Esto sugiere que la adsorción de vapor de agua sobre los centros activos durante la reacción de deshidratación de 2-propanol es despreciable y, por lo tanto, no se consideró en el estudio del mecanismo de reacción.

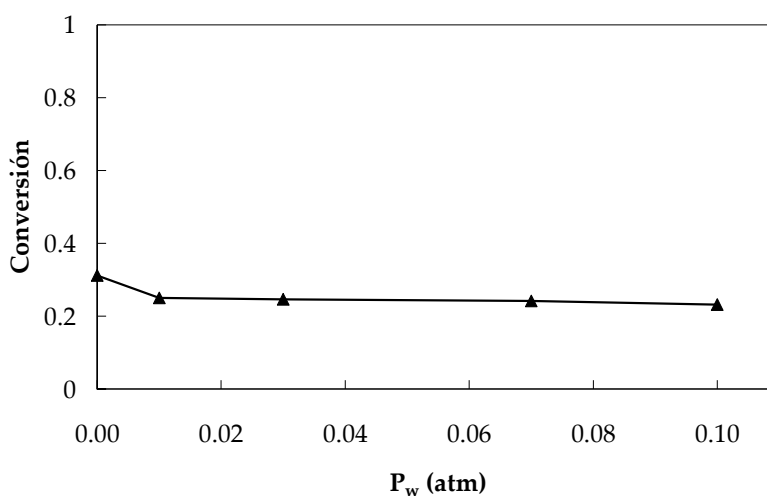


Figura 5.7. Evolución de la conversión de 2-propanol con la presión parcial de vapor de agua, P_w , para el catalizador CN1-450 a 155 °C ($P_{2PrOH} = 0.022$ atm y $W/F_{2PrOH} = 0.0426$ g·s/μmol).

La Figura 5.8 muestra los valores de conversión de 2-propanol a diferentes presiones parciales de 2-propanol y tiempo espacial constante ($W/F_{2PrOH} = 0.0426$ g·s/μmol) a temperaturas de reacción de 125, 140, 155 y 170 °C para el catalizador CN1-450. A $P_{2PrOH} < 0.02$ atm la conversión aumenta con la presión parcial de 2-propanol, siendo este aumento más significativo a las temperaturas de reacción más altas. A presiones parciales de 2-propanol mayores de 0.02 atm la conversión permanece prácticamente constante. La Figura 5.9 representa la evolución de la conversión de 2-propanol frente al tiempo espacial (hasta valores de alrededor de 0.170 g·s/μmol) a una presión parcial de 2-propanol de 0.022 atm y temperaturas entre 125 y 170 °C. La conversión aumenta con el tiempo espacial a todas las temperaturas estudiadas.

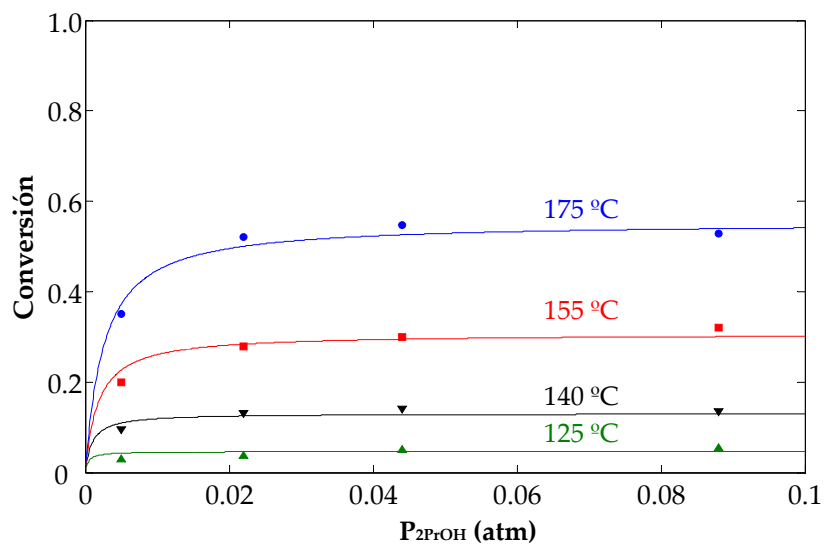


Figura 5.8. Evolución de la conversión de 2-propanol con la presión parcial de 2-propanol sobre el catalizador CN1-450 a diferentes temperaturas y tiempo espacial constante ($W/F_{2PrOH} = 0.0426 \text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$).

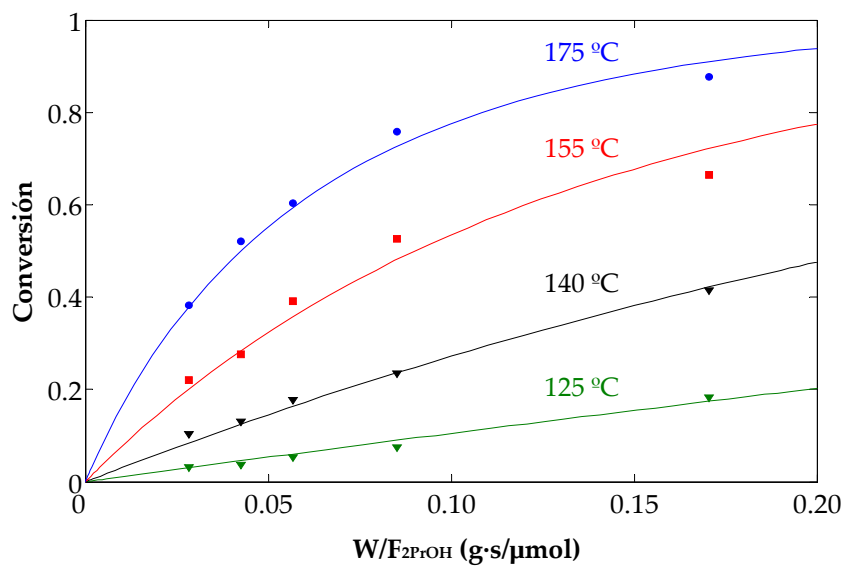


Figura 5.9. Evolución de la conversión de 2-propanol con el tiempo espacial sobre el catalizador CN1-450 a diferentes temperaturas y presión parcial constante de 2-propanol ($P_{2PrOH} = 0.022 \text{ atm}$).

La interpretación de los datos experimentales se realizó suponiendo un comportamiento integral del reactor. Para este propósito, la ecuación del reactor se integró de forma numérica para calcular la conversión de 2-propanol.

$$\frac{dX_{2\text{PrOH}}}{d\left(\frac{W}{F_{2\text{PrOH}}}\right)} = r_{2\text{PrOH}} \quad (5.1)$$

En esta ecuación $r_{2\text{PrOH}}$ representa la velocidad de conversión de 2-propanol, $X_{2\text{PrOH}}$ es la conversión de 2-propanol y $W/F_{2\text{PrOH}}$ es el tiempo espacial. Además, se asumen las siguientes suposiciones: (i) distribución homogénea de los sitios activos sobre la superficie del catalizador, (ii) el catalizador opera en estado estacionario, (iii) las limitaciones difusionales, como se ha comprobado anteriormente, se consideran despreciables y (iv) los cambios de temperatura y presión en el reactor se pueden despreciar. Además, como la conversión a diisopropil éter es siempre menor del 1%, la deshidratación intermolecular al éter no se consideró en los modelos cinéticos propuestos.

Se han ensayado dos tipos de mecanismos posibles para la reacción de deshidratación de 2-propanol sobre el catalizador CÑ1-450. Ambos son mecanismos del tipo Langmuir-Hinshelwood en el que se produce la eliminación de agua. Uno implica una reacción química superficial del tipo E1 (mecanismo en dos etapas) y el otro una reacción que transcurre por un mecanismo concertado E2 (en un único paso). A partir de estos mecanismos se han obtenido las expresiones cinéticas que se han ajustado a los datos experimentales.

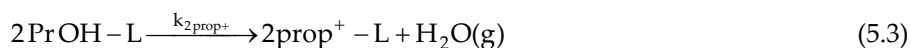
Modelo E1

Este modelo implica un mecanismo de tipo Langmuir-Hinshelwood en el que la reacción superficial es una eliminación en dos etapas tipo E1. Como se indicó en el capítulo anterior, el mecanismo E1 conlleva la protonación inicial del grupo hidroxilo de la molécula de 2-propanol, seguido de la ruptura del enlace C-O, de forma que se produce una molécula de agua y un carbocatión. Este paso es unimolecular y debería ser la etapa controlante de la reacción. El segundo paso es la pérdida de un protón β del carbocatión y la formación del doble enlace C=C de la olefina, en este caso el propileno. Las etapas elementales para este modelo se muestran en las siguientes ecuaciones, en las que L representa un sitio activo ácido libre.

- Adsorción del 2-propanol



- Reacción superficial a través de una eliminación E1



- Desorción del propileno formado



La adsorción de 2-propanol se supone que se produce de forma molecular y en quasi-equilibrio entre el 2-propanol adsorbido y el que esta en fase gas. La formación del propileno se asume que ocurre en dos etapas elementales consecutivas.

En el primer paso, la formación del carbocatión adsorbido y de la molécula de agua en fase gas se supone como etapa controlante de la reacción, mientras que en el segundo paso, se forma la molécula de propileno adsorbida. Finalmente, se produce la desorción de las moléculas de propileno. Bajo estas consideraciones, la velocidad global de la reacción puede escribirse como:

$$-r_{2\text{PrOH}} = r_{2\text{prop}^+} = k_{2\text{prop}^+} \cdot \theta_{2\text{PrOH}} \quad (5.6)$$

donde $k_{2\text{prop}^+}$ es la constante de velocidad de la reacción (5.3) y $\theta_{2\text{PrOH}}$ es recubrimiento fraccional de sitios activos por las moléculas de 2-propanol. De las consideraciones de quasi-equilibrio para la adsorción de 2-propanol y de la desorción de propileno se obtiene:

$$\theta_{2\text{PrOH}} = K_{2\text{PrOH}} \cdot P_{2\text{PrOH}} \cdot \theta_L \quad (5.7)$$

$$\theta_{\text{propi}} = K_{\text{propi}} \cdot P_{\text{propi}} \cdot \theta_L \quad (5.8)$$

donde θ_L y θ_{propi} son la fracción de sitios libres y de sitios ocupados por moléculas de propileno, $K_{2\text{PrOH}}$ y K_{propi} las constantes de adsorción para el 2-propanol y el propileno y $P_{2\text{PrOH}}$ y P_{propi} son las presiones parciales de 2-propanol y propileno, respectivamente. Asumiendo la condición de estado estacionario para la reacción superficial de formación del carbocatión, se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{d\theta_{2\text{prop}^+}}{dt} = k_{2\text{prop}^+} \cdot \theta_{2\text{PrOH}} - k_{\text{propi}} \cdot \theta_{2\text{prop}^+} \approx 0 \quad \Rightarrow \quad \theta_{2\text{prop}^+} = \frac{k_{2\text{prop}^+} \cdot \theta_{2\text{PrOH}}}{k_{\text{propi}}} \quad (5.9)$$

Haciendo el balance de sitios activos se obtiene:

$$1 = \theta_L + \theta_{2\text{PrOH}} + \theta_{2\text{prop}+} + \theta_{\text{propi}} \quad (5.10)$$

Reordenando el balance de sitios junto con las Ecuaciones (5.7)-(5.9) resulta:

$$\theta_L = \frac{1}{1 + K_{2\text{PrOH}} \cdot P_{2\text{PrOH}} + \frac{k_{2\text{prop}+} \cdot K_{2\text{PrOH}} \cdot P_{2\text{PrOH}}}{k_{\text{propi}}} + K_{\text{propi}} \cdot P_{\text{propi}}} \quad (5.11)$$

Y la expresión final de la velocidad de reacción es:

$$r_{2\text{prop}+} = \frac{k_{2\text{prop}+} \cdot K_{2\text{PrOH}} \cdot P_{2\text{PrOH}}}{1 + K_{2\text{PrOH}} \cdot P_{2\text{PrOH}} + \frac{k_{2\text{prop}+} \cdot K_{2\text{PrOH}} \cdot P_{2\text{PrOH}}}{k_{\text{propi}}} + K_{\text{propi}} \cdot P_{\text{propi}}} \quad (5.12)$$

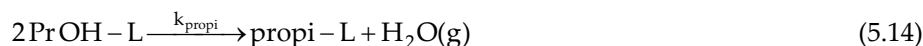
Modelo E2

Este modelo implica un mecanismo Langmuir-Hinshelwood en el que la reacción superficial es una eliminación concertada en un único paso tipo E2. En el mecanismo de eliminación E2 el grupo saliente OH⁻ y el protón β dejan la molécula de forma simultánea en un único paso concertado. Las etapas elementales para el mecanismo involucrado en este modelo se desarrollan en las siguientes ecuaciones.

- *Adsorción del 2-propanol*



- *Reacción superficial a través de una eliminación E2*



- *Desorción del propileno*



En este modelo, al igual que ocurría para el modelo E1, la adsorción de 2-propanol se asume que se produce de forma molecular y en condiciones de quasi-equilibrio entre las fases adsorbidas y vapor de 2-propanol. La formación de la molécula de propileno adsorbida se da en un único paso concertado y su desorción se supone que es más rápida que la formación del mismo. Así pues, considerando la formación de la molécula de propileno adsorbida como la etapa controlante de la reacción, la velocidad de reacción global se puede escribir como:

$$-r_{2\text{PrOH}} = r_{\text{propi}} = k_{\text{propi}} \cdot \theta_{2\text{PrOH}} \quad (5.16)$$

donde k_{propi} es la constante de velocidad de la ecuación (5.14) y $\theta_{2\text{PrOH}}$ es la proporción de sitios activos ocupados por las moléculas de 2-propanol. Las expresiones para la adsorción en equilibrio de 2-propanol y la desorción de propileno se corresponden con las ecuaciones (5.7) y (5.8), respectivamente. En este caso, únicamente las moléculas de 2-propanol y propileno se adsorben sobre los sitios activos y, por lo tanto, el balance de sitios queda:

$$1 = \theta_{\text{L}} + \theta_{2\text{PrOH}} + \theta_{\text{propi}} \quad (5.17)$$

Reordenando junto con las Ecuaciones (5.7) y (5.8) se obtiene la fracción de sitios libres como:

$$\theta_L = \frac{1}{1 + K_{2PrOH} \cdot P_{2PrOH} + K_{propi} \cdot P_{propi}} \quad (5.18)$$

y la expresión final de la velocidad de reacción

$$r_{propi} = \frac{k_{propi} \cdot K_{2PrOH} \cdot P_{2PrOH}}{1 + K_{2PrOH} \cdot P_{2PrOH} + K_{propi} \cdot P_{propi}} \quad (5.19)$$

Los cálculos cinéticos se han realizado utilizando el software Matlab 7.0 de The MathWorks™, usando un Runge-Kutta de 4º orden para la integración numérica combinado con un algoritmo de optimización de Levenberg-Marquardt^{23,24}, minimizando la función de error:

$$\Phi = \sum_i \left(X_{2PrOH}^{exp} - X_{2PrOH}^{cal} \right)^2 \quad (5.20)$$

donde X_{2PrOH}^{exp} es el valor de conversión de 2-propanol obtenido de forma experimental y X_{2PrOH}^{cal} es el valor calculado mediante la optimización numérica. La dependencia de las constantes de velocidad y equilibrio con la temperatura se pueden describir por las ecuaciones de Arrhenius y Van't Hoff, respectivamente:

$$K_{2PrOH} = K_{2PrOH_0} \exp\left(\frac{-\Delta H_{2PrOH}}{RT}\right) \quad (5.21)$$

$$k_{2\text{prop}+} = k_{2\text{prop}+o} \exp\left(\frac{-E_{a_{2\text{prop}+}}}{RT}\right) \quad (5.22)$$

$$k_{\text{propi}} = k_{\text{propio}} \exp\left(\frac{-E_{a_{\text{propi}}}}{RT}\right) \quad (5.23)$$

$$K_{\text{propi}} = K_{\text{propio}} \exp\left(\frac{-\Delta H_{\text{propi}}}{RT}\right) \quad (5.24)$$

donde K_{io} y k_{io} son los factores preexponenciales, $\Delta H_{2\text{PrOH}}$ y ΔH_{propi} son las entalpías de adsorción de 2-propanol y propileno y $E_{a_{2\text{prop}+}}$ y $E_{a_{\text{propi}}}$ son las energías de activación de la reacciones representadas por las Ecuaciones (5.3) y, (5.4) y (5.14), respectivamente.

Ambos modelos se ajustan razonablemente a los resultados experimentales con valores bajos de error, algo menor en el caso del modelo E1 ($\Phi = 0.031$) que para el modelo E2 ($\Phi = 0.037$). Esto puede ser debido a que ambos mecanismos se producen de forma simultánea, sobre la superficie del carbón activo, durante la deshidratación del 2-propanol. Esto justificaría que el bibliografía se hable de un mecanismo E2 son fuerte carácter E1²⁵. La Figura 5.10 representa la conversión calculada para el modelo E1 frente a la conversión experimental para la deshidratación de 2-propanol sobre el catalizador CÑ1-450. Esta Figura confirma que el ajuste a los datos experimentales obtenido es adecuado. El ajuste del modelo E1 a los datos experimentales para presión parcial de 2-propanol constante y para tiempo espacial constante se encuentra representado por líneas continuas en las Figuras 5.8 y 5.9, respectivamente. Puede observarse la bondad de la simulación de los resultados experimentales (puntos en las figuras).

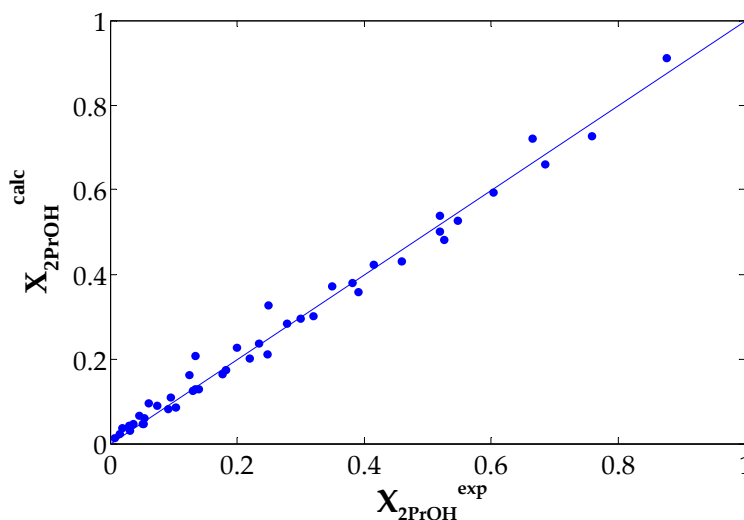


Figura 5.10. Conversión calculada numéricamente para el modelo E1 frente a conversión experimental para la deshidratación de 2-propanol para el catalizador carbonoso CN1-450.

Los valores de los parámetros cinéticos obtenidos para ambos mecanismos se resumen en la Tabla 5.2. Las energías de activación para la etapa de formación del carbocatión, en el modelo E1 y para la formación del propileno en el modelo E2 son muy similares, alrededor de 98 kJ/mol, lo que parece apoyar la suposición de que ambos mecanismos se producen de manera simultánea durante la deshidratación de 2-propanol. En efecto, si para una temperatura se calcula la constante de velocidad de ambos procesos se observa que son prácticamente iguales y que son menores que la constante de velocidad del propileno a partir del carbocatión. En la bibliografía se recogen un amplio rango de valores de energía de activación para esta reacción de entre 12 y 133 kJ/mol^{10,26,27}. Estas grandes fluctuaciones en los valores de la energía de activación para esta reacción pueden ser debidas a los distintos tipos de interacción existente entre las moléculas de 2-propanol y las superficies de los muy diversos tipos

de catalizadores. Así como a que en muchos casos se hayan dado problemas difusionales en los poros del catalizador e incluso en la película gaseosa.

De acuerdo con Rioux y Vannice²⁸ para que los parámetros termodinámicos obtenidos para un determinado modelo tengan sentido físico han de cumplir una serie de requisitos. Así, las entalpías de adsorción deben ser negativas, ya que los procesos de adsorción son siempre exotérmicos. Esta condición se satisface para los productos adsorbidos en ambos modelos, puesto que ΔH_{IPA} y ΔH_{PROPY} son negativos. Además, la entropía estándar de adsorción, ΔS_{ad}^0 , debe ser negativa y tener un valor absoluto menor que la entropía estándar en fase gas^{29,30}, S_{g}^0 . Los valores de S_{g}^0 para el 2-propanol y el propileno son 181.1 y 266.8 J/mol·K, respectivamente³¹. La entalpía y la entropía estándar de adsorción están relacionadas por la siguiente expresión:

$$\ln(K) = -\frac{\Delta H_{\text{ad}}^0}{R \cdot T} + \frac{\Delta S_{\text{ad}}^0}{R} \quad (5.25)$$

De forma que los valores de la entropía estándar de adsorción se pueden obtener teniendo en cuenta que para $1/T = 0 \rightarrow \ln(K_{\text{io}}) = \Delta S_{\text{ad}}^0/R$. Los valores de ΔS_{ad}^0 para el 2-propanol y el propileno son -131.1 y -54.2 J/mol·K para el modelo E1 y -128.8 y -29.5 J/mol·K para el modelo E2, respectivamente. Ambos modelos generan entropías estándar de adsorción que satisfacen los requisitos propuestos.

Tabla 5.2. Parámetros cinéticos para los modelos E1 y E2.

	$K_{2\text{PrOH}}$		$k_{2\text{prop+}}$		k_{prop}		K_{prop}	
	$K_{2\text{PrOHo}}$ (atm ⁻¹)	$\Delta H_{2\text{PrOH}}$ (kJ/mol)	$k_{2\text{prop+o}}$ (mol/g·s)	$E_{a2\text{prop+}}$ (kJ/mol)	k_{propio} (mol/g·s)	$E_{a\text{prop}}$ (kJ/mol)	K_{propio} (atm ⁻¹)	ΔH_{prop} (kJ/mol)
E1	$1.25 \cdot 10^{-7}$	-78.29	$8.67 \cdot 10^{+6}$	98.25	$1.00 \cdot 10^{+7}$	65.01	$1.46 \cdot 10^{-3}$	-45.53
E2	$1.85 \cdot 10^{-7}$	-75.64	--	--	8.9210^{+6}	98.28	$2.89 \cdot 10^{-2}$	-33.36

En la Figura 5.11 se presenta el espectro FTIR del carbón CÑ1-450 con 2-propanol adsorbido. La adsorción de 2-propanol sobre el carbón se puede explicar en base a dos bandas perfectamente diferenciadas a 2989 y 2885 cm^{-1} como consecuencia de las vibraciones de tensión del enlace C-H, junto con otros picos a 1380, 1150 y 956 cm^{-1} asignados a vibraciones C-H de deformación fuera del plano. La ausencia de una banda a unos 3660 cm^{-1} sugiere una interacción débil entre el 2-propanol adsorbido y la superficie del carbón²⁸.

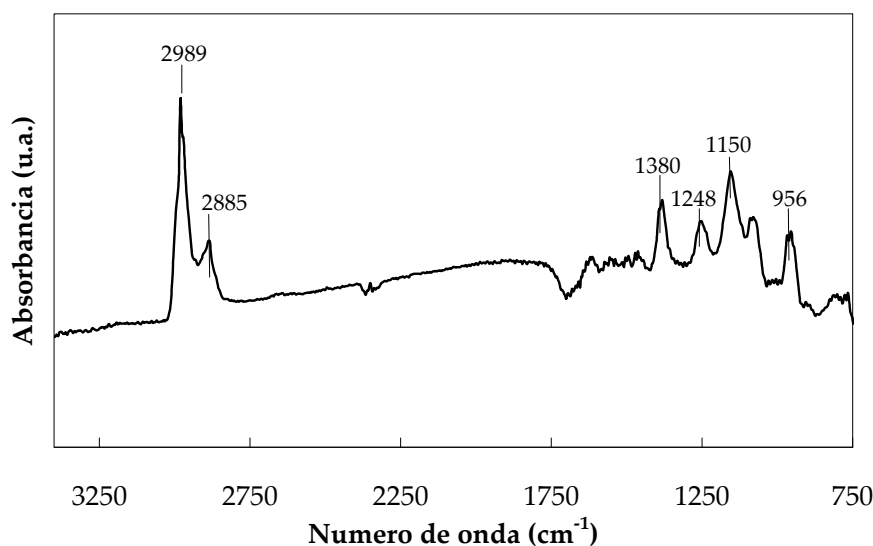


Figura 5.11. Espectro FTIR del carbón CÑ1-450 con 2-propanol adsorbido.

La banda a 1248 cm^{-1} , producida por un modo de flexión de grupos OH, indica la presencia de moléculas de 2-propanol no disociadas adsorbidas sobre la superficie del carbón³², confirmando lo previamente supuesto en el estudio cinético. Por otro lado, la ausencia de la banda a 3663 cm^{-1} , junto con el intenso pico a 2989 cm^{-1} y las bandas a 2885, 1380, 1150 y 956 cm^{-1} sugieren la presencia de una especie de isopropóxido (2-propanol protonado) adsorbida sobre la superficie del carbón. Así

pues, el espectro FTIR del carbón CÑ1-450 adsorbido con 2-propanol sugiere la coexistencia de, al menos, dos especies adsorbidas, una no disociada como moléculas de 2-propanol y otra como isopropóxido³²⁻³⁴. Esto apoya la suposición de que los dos mecanismos propuestos, E1 y E2, pueden producirse de forma simultánea durante la deshidratación de 2-propanol.

El esquema de la Figura 5.12 representa la posible coexistencia de ambos mecanismos. El 2-propanol se adsorbe por el grupo OH, posiblemente por puente de hidrógeno. Esta situación puede existir en equilibrio con la fase protonada del alcohol que se forma por la cesión, por parte del ácido de Brönsted, de un H⁺, generándose un ión isopropoxido, que permanece adsorbido por fuerzas electrostáticas. Ambas especies adsorbidas son formas resonantes en equilibrio, que por eliminación producen la olefina. Si lo hace vía E1 se forma el carbocatión adsorbido por fuerzas electrostáticas, o dipolo-dipolo, perdiéndose por último un H en β y formándose el propileno que se desorbe. Si lo hace en un único paso, concertado, E2, la pérdida de agua y la desprotonación en β ocurre simultáneamente, produciéndose la olefina que se desorbe.

5.4 Conclusiones

La activación química de residuos de cáñamo con H₃PO₄ produce carbones con una elevada acidez superficial. La acidez superficial determinada por adsorción-desorción-DTP de amoníaco está relacionada con la cantidad de fósforo que queda sobre la superficie del carbón activo. La actividad catalítica en la deshidratación de 2-propanol de los catalizadores está directamente relacionada con la acidez superficial de los mismos. La adsorción irreversible de la piridina y la 2,6-dimetilpiridina, sugiere

que los sitios ácidos generados durante el proceso de activación son mayoritariamente del tipo Brönsted. El tratamiento térmico, a alta temperatura, realizado sobre los carbones activos produce una reducción de la acidez superficial de los mismos y una reducción de su actividad en la deshidratación de 2-propanol.

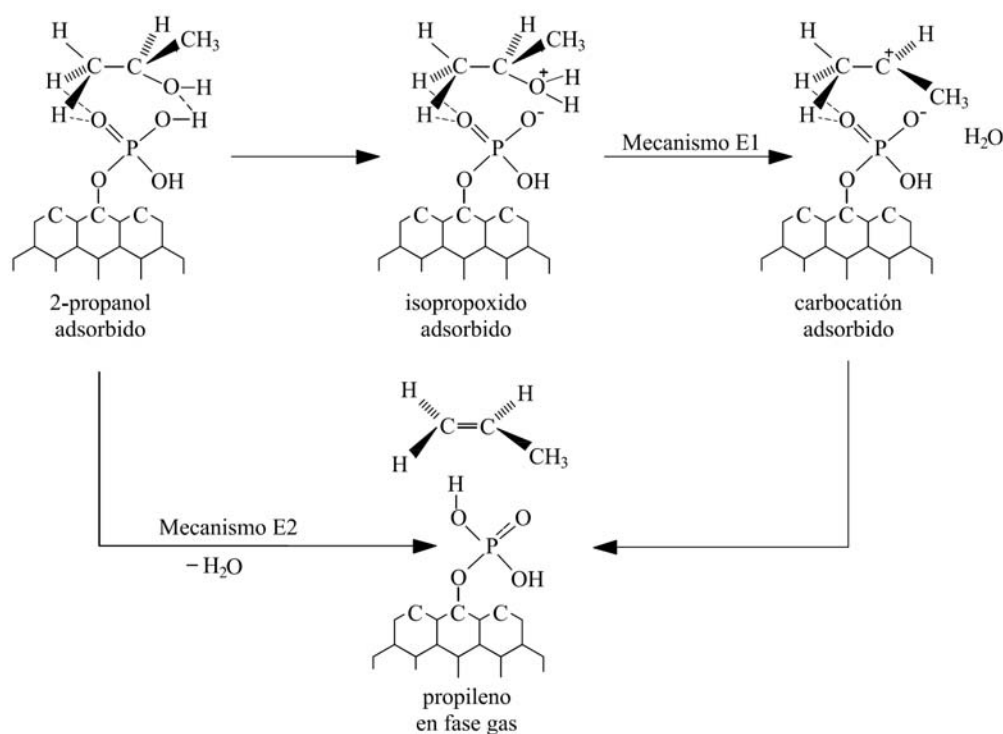


Figura 5.12. Esquema de formación de propileno a partir de una molécula de 2-propanol adsorbida sobre un grupo fosfato de la superficie del catalizador.

La descomposición de 2-propanol sobre los catalizadores carbonosos preparados genera únicamente productos de deshidratación, principalmente propileno con pequeñas cantidades de diisopropil éter. La interpretación de los datos cinéticos se realizó utilizando dos mecanismos de eliminación, un mecanismo E1, en dos pasos a través de un carbocatión y un mecanismo concertado, E2. Las expresiones

de velocidad de reacción obtenidas para ambos modelos ajustan correctamente los datos experimentales, lo que sugiere que ambos mecanismos tiene lugar de forma simultánea durante la deshidratación de 2-propanol. Los valores de las energías de activación obtenidos para las etapas controlantes en ambos modelos son muy parecidos, alrededor de 98 kJ/mol, lo que apoya esta suposición. Los análisis FTIR del carbón con 2-propanol adsorbido sugieren la coexistencia de, al menos dos especies, una no disociada, moléculas de 2-propanol y otra iónica formando una especie de isopropóxido. Esto sugiere que los dos mecanismos propuestos, E1 y E2, pueden producirse de forma simultánea durante la reacción de deshidratación de 2-propanol. Lo que permite afirmar que la reacción transcurre por un mecanismo E2 con fuerte carácter E1.

Bibliografía

- ¹ F Rodríguez-Reinoso. The Role of Carbon Materials in Heterogeneous Catalysis. *Carbon* **1998**, 36, 159-175.
- ² T Cordero, J Rodríguez-Mirasol, J Bedia, S Gomis, P Yustos, F García-Ochoa, A. Santos. Activated Carbon as Catalyst in Wet Oxidation of Phenol: Effect of the Oxidation Reaction on the Catalyst Properties and Stability. *App Cat B* **2008**, 81, 122-131.
- ³ J Rodríguez-Mirasol, J Bedia, T Cordero, JJ Rodríguez. Influence of Water Vapor on the Adsorption of VOCs on Lignin-Based Activated Carbons. *Sep Sci Tech* **2005**, 40, 3113-3135.
- ⁴ E González-Serrano, T Cordero, J Rodríguez-Mirasol, JJ Rodríguez. Development of Porosity upon Chemical Activation of kraft Lignin with ZnCl₂. *Ind Eng Chem Res* **1997**, 36, 4832-4838.
- ⁵ N Tancredi, T Cordero, J Rodríguez-Mirasol, JJ Rodríguez. Activated Carbons from Uruguayan Eucalyptus Wood. *Fuel* **1996**, 15, 1701-1706.
- ⁶ D Montané, V Torné-Fernández, V Fierro, Activated carbons from lignin: Kinetic modelling of the pyrolysis of kraft lignin activated with phosphoric acid. *Chem Eng J* **2005**, 106, 1-12.
- ⁷ T Zhang, WP Walawender, LT Fan, M Fan, D Daugaard, RC Brown. Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation. *Chem Eng J* **2004**, 105, 53-59.
- ⁸ GS Szymański, G Rychlicki. Catalytic conversion of propan-2-ol on carbon catalysts. *Carbon* **1993**, 31, 247-257.
- ⁹ JM Rosas, J Bedia, J Rodríguez-Mirasol, T Cordero. Preparation of hemp-derived activated carbon monoliths. Adsorption of water vapor. *Ind Eng Chem Res* **2008**, 47, 1288-1296..
- ¹⁰ JM Campelo, A Garcia, JF Herencia, D Luna, JM Marinas, AA Romero. Conversion of alcohols (α -methylated series) on AlPO₄ catalysts. *J. Catal.* **1995**, 151, 307-314.
- ¹¹ J Bedia, J Márquez, J Rodríguez-Mirasol, T Cordero. Preparation and characterization of carbon based acid catalysts. Dehydration of 2-propanol. Enviado a *Carbon*.
- ¹² FM. Bautista, JM Campelo, A Garcia, D Luna, JM Marinas, AA Romero, MR Urbano. N-Alkylation of aniline with methanol over CrPO₄ and CrPO₄-AlPO₄. (5–50 wt% AlPO₄) catalysts. *J Catal* **1997**, 172, 103–109.
- ¹³ HA Benesi. Determination of proton acidity of solid catalysts by chromatographic adsorption of sterically hindered amines. *J Catal* **1973**, 28, 176-178.
- ¹⁴ H Knözinger, H Krietenbrink, P Ratnasamy. 2,6-disubstituted pyridines as probe molecules for surface acid sites—An infrared spectroscopic study. *J Catal* **1977**, 48, 436-439.

-
- ¹⁵ A Corma, C Rodellas, V Fornes. Characterization of acid surfaces by adsorption of 2,6-dimethylpyridine. *J Catal* **1984**, 88, 374-381.
- ¹⁶ MH Healy, LF Wieserman, EA Arnett, K Wefers. Infrared spectroscopy and microcalorimetric investigations of .delta.-.theta. and .kappa. aluminas using basic probe molecules: acetonitrile, pyridine, 2,6-lutidine, and n-butylamine. *Langmuir* **1989**, 5, 114-123.
- ¹⁷ A Travert, OV Manoilova, AA Tsyganenko, F Maugè, JC Lavalley. Effect of hydrogen sulfide and methanethiol adsorption on acidic properties of metal oxides: an infrared study. *J Phys Chem B* **2002**, 106, 1350-1362.
- ¹⁸ HA Benesi. Determination of proton acidity of solid catalysts by chromatographic adsorption of sterically hindered amines. *J Catal* **1973**, 28, 176-178.
- ¹⁹ PA Jacobs, CF Heylen. Active sites in zeolites: III. Selective poisoning of Brønsted sites on synthetic Y zeolites. *J Catal* **1974**, 34, 267-274.
- ²⁰ C Petit, F Maugè, JC Lavalley. Acidity induced by H₂S adsorption on unpromoted and promoted sulfided catalysts. *Stud Surf Sci Catal* **1997**, 106, 157-166.
- ²¹ AA Tsyganenko, EN Storozheva, OV Manoilova, T Lesage, M Daturi, JC Lavalley. Brønsted acidity of silica silanol groups induced by adsorption of acids. *Catal Lett* **2000**, 70, 159-163.
- ²² C Morterra, G Cerrato, G Meligrana. Revisiting the use of 2,6-dimethylpyridine adsorption as a probe for the acidic properties of metal oxides. *Langmuir* **2001**, 17, 7053-7060.
- ²³ K Levenberg. A method for the solution of certain non-linear problems in least squares. *Q Appl Math* **1944**, 2, 164-168.
- ²⁴ D Marquardt. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *SIAM J Appl Math* **1963**, 11, 431-441.
- ²⁵ S Delsarte, P Grange. Butan-1-ol and butan-2-ol dehydration on nitrated aluminophosphates: influence of nitridation on reaction pathways. *Appl Catal A* **2004**, 259, 269-279.
- ²⁶ W Turek, J Haber, A Krowiak. Dehydration of isopropyl alcohol used as an indicator of the type and strength of catalyst acid centres. *Appl Surf Sci* **2005**, 252, 823-827.
- ²⁷ P Trens, V Stathopoulos, MJ Hudson, P Pomonis. Synthesis and characterization of packed mesoporous tungsteno-silicates: application to the catalytic dehydrogenation of 2-propanol. *Appl Catal A* **2004**, 263, 103-108.
- ²⁸ RM Rioux, MA Vannice. Hydrogenation/dehydrogenation reactions: isopropanol dehydrogenation over copper catalysis. *J Catal* **2003**, 216, 362-376.

-
- ²⁹ M Boudart, DE Meras, MA Vannice. Kinetics of heterogeneous catalytic reactions. *Ind Chem Belge* **1967**, 32, 281-284.
- ³⁰ MA Vannice, SH Hyun, B Kalpalci, WC Liauh. Entropies of adsorption in heterogeneous catalytic reactions. *J Catal* **1979**, 56, 358-362.
- ³¹ JA Deon. *Lange's Handbook of Chemistry*. 15th ed., McGraw-Hill (1999) p. 6.42.
- ³² J Zawadzki, M Wisniewski, J Weber, O Heintz, B Azambre. IR study of adsorption and decomposition of propan-2-ol on carbon and carbon-supported catalysts. *Carbon* **2001**, 39, 187-192.
- ³³ JL Davis, MA Barteau. Spectroscopic identification of alkoxide, aldehyde, and acyl intermediates in alcohol decomposition on Pd(111). *Surf Sci* **1990**, 235, 235-248.
- ³⁴ RF Rossi, G Busca, V Lorenzelli, O Saur, JC Lavalley. Microcalorimetric and FT-IR spectroscopic study of the adsorption of isopropyl alcohol and hexafluoroisopropyl alcohol on titanium dioxide. *Langmuir* **1987**, 3, 52-58.

6 Estudio cinético de la descomposición de 2-butanol

En este capítulo se analiza la descomposición de 2-butanol sobre un catalizador carbonoso ácido obtenido por activación química de un residuo de hueso de aceituna con H_3PO_4 . El catalizador empleado, HA1-500, ya ha sido caracterizado en un capítulo previo (Capítulo 4), por lo que en éste únicamente se incluirá una tabla resumen con sus características más relevantes. La descomposición catalítica de 2-butanol generó principalmente olefinas como productos de deshidratación, mayoritariamente cis-2-buteno y trans-2-buteno con menores cantidades de 1-buteno, y una pequeña cantidad de metil etil cetona (mek) como producto de deshidrogenación. La interpretación de los datos cinéticos se realizó empleando dos mecanismos de eliminación diferentes para la reacción de deshidratación; un mecanismo tipo E1 (en dos pasos) o un mecanismo concertado tipo E2 (en un paso) y un mecanismo tipo E2 para la reacción de deshidrogenación, estructurados en dos modelos, para los cuales se obtuvieron los parámetros termodinámicos y cinéticos. Las energías de activación obtenidas para la formación del carbocatión por el mecanismo E1 y para la formación de las 2-olefinas por el mecanismo E2 son muy similares, lo

que sugiere que ambos mecanismos se producen simultáneamente durante la descomposición de 2-butanol, como se observó previamente para la deshidratación de 2-propanol.

6.1 Antecedentes

Los catalizadores con propiedades ácidas se utilizan en muchos procesos industriales tales como craqueo, hidrocrqueo, isomerización, polimerización de alcanos y descomposición de alcoholes. En el caso de la descomposición de alcoholes se han empleados catalizadores basados en metales nobles^{1,2} óxidos de metales de transición^{3,4}, zeolitas⁵ y fosfatos amorfos⁶, entre otros.

El empleo de carbones activos en aplicaciones catalíticas ha crecido de forma continua en la última década debido a sus excelentes propiedades como soporte y como catalizador por si mismo⁷⁻⁹. Debido a la presencia de grupos oxigenados superficiales, los carbones se usan en catálisis para reacciones de oxidación^{10,11}. No obstante, estas propiedades de los carbones activos son, también, útiles para reacciones ácido-base, como por ejemplo, deshidratación de alcoholes, bien intermolecular (preparación de olefinas) o intramolecular (preparación de éteres), deshidrogenación de alcoholes (preparación de cetonas), polimerización, etc. La naturaleza y la cantidad de grupos oxigenados sobre la superficie del carbón dependen del precursor del carbón activo y del procedimiento de preparación.

En este capítulo de la tesis, se presenta el estudio de la descomposición catalítica (deshidratación y deshidrogenación) de 2-butanol, empleando como catalizador un carbón activo ácido obtenido a partir de hueso de aceituna. Se ha

realizado un estudio cinético asumiendo que la reacción de deshidratación se produce a través de dos mecanismos diferentes (E1 y E2) y la reacción de deshidrogenación se produce mediante un mecanismo E2. Los datos experimentales se han evaluado en base a dos modelos diferentes, para los cuales se han obtenido los correspondientes parámetros cinéticos y termodinámicos.

6.2 Metodología experimental

El carbón activo se ha obtenido a partir de hueso de aceituna. El precursor se impregnó a temperatura ambiente con una solución acuosa de H_3PO_4 (85%) y se secó en una estufa a 60 °C durante 24 horas. La relación de impregnación, R , empleada en este caso fue de 1. La muestra se activo en atmósfera inerte, N_2 (150 cm^3 STP/min), en un horno tubular de laboratorio. La temperatura de activación se alcanzó a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y se mantuvo a 500 °C durante 2 horas. La muestra activada se dejó enfriar en atmósfera inerte y se lavó hasta pH neutro¹². El catalizador resultante se denominó HA1-500. La estructura porosa del catalizador se ha caracterizado por adsorción-desorción de N_2 y adsorción de CO_2 y la química superficial mediante XPS y DTP. La acidez superficial se caracterizó empleando la técnica de DTP de NH_3 .

La actividad catalítica se evaluó para la descomposición del 2-butanol a presión atmosférica en un microreactor (d.i. 4 mm) de cuarzo de lecho fijo, empleando 100 mg de catalizador (tamaño de partícula de 100 a 300 μm) disperso en carburo de silicio. La corriente de alimentación se preparó saturando N_2 con 2-butanol en un saturador a temperaturas entre 10 y 30 °C, resultado en presiones parciales de 2-butanol entre 0.0085 y 0.0340 atm. Para evitar la condensación del 2-butanol o alguno

de los productos de reacción todas las líneas de gases desde el burbujeador hasta el cromatógrafo se calefactaron con cable térmico a temperaturas de 120 °C. Los gases de reacción se alimentaron al reactor con flujos entre 50 y 200 cm³ STP/min (tiempos espaciales, $W/F_{2\text{BuOH}} = 0.042\text{-}0.170$ g·s/μmol). Las concentraciones del reactivo y de los productos de reacción se han cuantificado por cromatografía de gases (Perkin-Elmer Autosystem GC, columna capilar HP-1 de 50m y detector de ionización de llama).

La conversión se define como la relación entre la cantidad de 2-butanol convertido y la cantidad de 2-butanol alimentado al reactor. La selectividad se define como la relación entre los moles de un determinado producto y el total de moles de los productos detectados.

6.3 Resultados y discusión

6.3.1 Caracterización del catalizador

Las propiedades físico-químicas del catalizador (analizadas en el Capítulo 4) se resumen en la Tabla 6.1. Los datos recogidos en esta Tabla se refieren a parámetros estructurales obtenidos de la isoterma de adsorción-desorción de N₂ y de la isoterma de adsorción de CO₂, la concentración másica superficial obtenida por XPS, la acidez del carbón cuantificada por adsorción-desorción-DTP de amoníaco y la cantidad de grupos oxigenados superficiales obtenidos de un ensayo de DTP. Como puede verse en la Tabla, el catalizador presenta una elevada área superficial, de unos 900 m²/g, mayor que la de muchos de los catalizadores empleados en la bibliografía para esta reacción^{13,14}. El elevado valor de A_{BET} con respecto al A_{DR} confirma la existencia de una microporosidad ancha¹⁵, este hecho resulta positivo de cara a su aplicación en

reacciones catalíticas, las cuales generalmente se ven favorecidas por la existencia de una estructura porosa ancha en el catalizador.

Como revela el análisis del XPS realizado al catalizador, parte del fósforo (4.35%) permanece sobre la superficie del carbón después del proceso de lavado. El análisis de la zona espectral P2p indica que el fósforo superficial está formando grupos C-O-PO₃ (134.0 eV) y C-PO₃ (133.4 eV) sobre la superficie del catalizador, con una mayor contribución de los primeros¹⁶⁻¹⁸.

La DTP proporciona información sobre los grupos oxigenados superficiales del carbón¹⁹⁻²². La Tabla 6.1 resume la cantidad de grupos oxigenados superficiales, obtenidos por DTP, para el catalizador analizado en este capítulo. La cantidad de grupos oxigenados desorbidos durante la DTP, recogidos en la Tabla, es representativa de los complejos superficiales C-O sin tener en cuenta la contribución de los grupos C-O-P- que se desorben como CO por encima de 800 °C. Aun así, la cantidad de CO desorbido supera considerablemente la de CO₂ (1398 μmol/g de CO frente a 135 μmol/g de CO₂), lo que sugiere que la mayoría de grupos oxigenados (sin tener en cuenta aquellos asociados al fósforo) son de naturaleza no ácida (carbonilos y quinonas). Aunque, también, una cierta cantidad de grupos fenólicos, que son ligeramente ácidos, se desorben como CO. La acidez total, determinada por ads-des-DTP de amoníaco, fue de 956 μmol NH₃ por gramo de carbón activo. Este valor es alto si se compara con otros encontrados en la bibliografía⁶. Los resultados obtenidos de la DTP-NH₃ sugieren que la mayor parte de la acidez superficial de carácter moderado y fuerte (303 y 263 μmol NH₃/g, respectivamente) se debe a la presencia de los grupos fosfato ya que los grupos ácidos de carácter débil están relacionados con la cantidad de grupos fenólicos superficiales del catalizador.

Tabla 6.1. Resumen de las propiedades físico-químicas del catalizador HA1-500.

Porosidad	
Adsorción de N ₂ a -196 °C	
A _{BET} (m ² /g)	902
V _t (cm ³ /g)	0.384
V _{mes} (cm ³ /g)	0.120
A _t (m ² /g)	113
Adsorción de CO ₂ a 0 °C	
A _{DR} (m ² /g)	613
V _{DR} (cm ³ /g)	0.233
Concentración másica superficial obtenida por XPS (%)	
C1s	82.28
O1s	13.14
N1s	0.23
P2p	4.35
Acidez determinada por ads-des-DTP de NH ₃ (μmol NH ₃ /g)	
Total	956
Débil	390
Moderada	303
Fuerte	263
CO ₂ y CO durante la DTP	
CO ₂ total (μmol/g)	135
Ácidos carboxílicos	10
Lactonas	32
Anhídridos	86
CO total (μmol/g)	1398
Anhídridos	88
Fenoles	340
Carbonilos y Quinonas	970

6.3.2 Descomposición de 2-butanol

En ausencia de catalizador no se observó reacción a temperaturas inferiores a 480 °C. Los datos experimentales se obtuvieron a temperaturas entre 140 y 300 °C, es

decir, a temperaturas significativamente inferiores a las necesarias para que se produzca la descomposición del 2-butanol en fase homogénea.

Después de verificar que los efectos de dispersión axial en el reactor son despreciables, se evaluó de forma teórica la ausencia de limitaciones difusionales tanto externa como interna. La existencia o no de problemas de difusión en la película externa se evaluó empleando el número de Damköhler, Da , y el factor de eficacia externo, η_{ext} . Los valores de Da y de η_{ext} fueron $2.719 \cdot 10^{-2}$ y 0.974, respectivamente. La ausencia de limitaciones difusionales en los poros del catalizador se evaluó empleando el factor de eficacia interno, η_{int} , que es función del módulo de Thiele, ϕ . Se obtuvo un valor de 0.834 se obtuvo para el módulo de Thiele y de 0.957 para el factor de eficacia interno. Por tanto, se puede concluir que los problemas de transferencia de materia, tanto internos como externos, son despreciables.

La Figura 6.1 muestra el efecto que tiene el tiempo espacial sobre la conversión de 2-butanol para distintas temperaturas de reacción. Para una temperatura, la conversión de 2-butanol aumenta con el tiempo espacial. En las condiciones experimentales ensayadas, se alcanza conversión total de 2-butanol entre 270 y 290 °C dependiendo del valor de W/F_{2BuOH} .

La Figura 6.2 representa la conversión de 2-butanol en función de la presión parcial para diferentes temperaturas de reacción y a tiempo espacial constante. Como puede verse a temperatura constante la conversión de 2-butanol varía ligeramente con la presión parcial inicial de 2-butanol, siendo esta variación más significativa a mayores temperaturas.

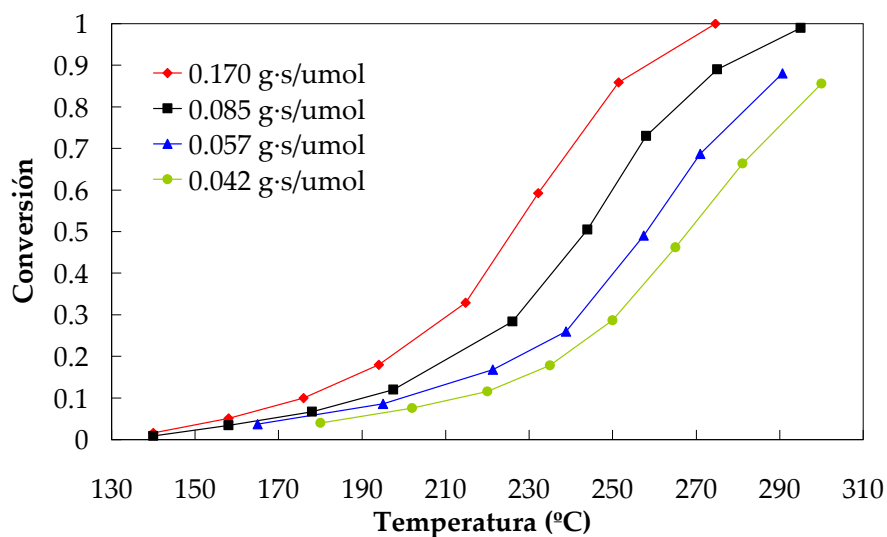


Figura 6.1. Conversión de 2-butanol frente a la temperatura de reacción a diferentes $W/F_{2\text{BuOH}}$ con una presión parcial constante de 2-butanol, $P_{2\text{BuOH}} = 0.017$ atm.

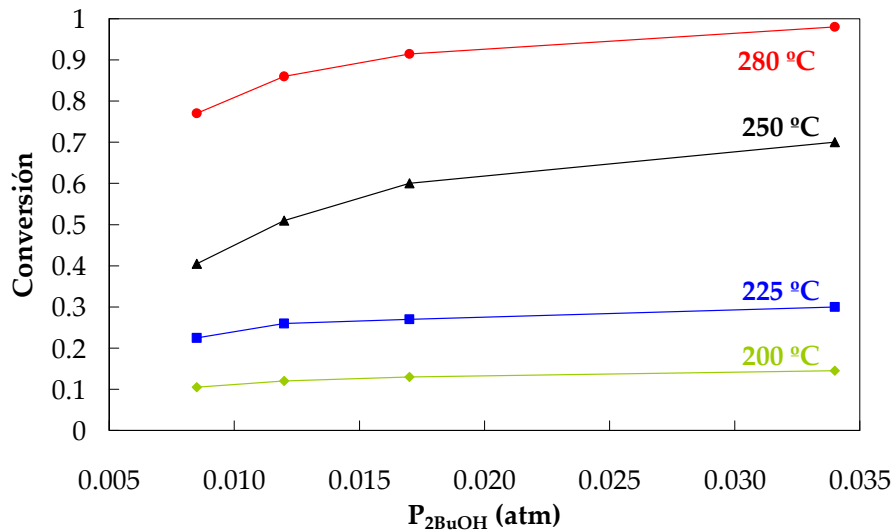


Figura 6.2. Conversión de 2-butanol frente a la presión de entrada de 2-butanol a diferentes temperaturas de reacción a $W/F_{2\text{BuOH}} = 0.085$ g·s/μmol.

Para las temperaturas estudiadas, entre 140 y 300 °C, el catalizador es activo para la deshidratación de 2-butanol, generando principalmente olefinas, además de una pequeña cantidad de mek como producto de deshidrogenación. No se observó en ningún caso disecbutil éter como producto de reacción. Generalmente, las reacciones de deshidratación bimoleculares de alcoholes secundarios o terciarios a éteres son muy lentas comparadas con la deshidratación monomolecular para producir alquenos, especialmente a concentraciones bajas del alcohol^{23,24}. Efectivamente, en el intervalo de temperaturas estudiado, solo se detectaron 4 productos de reacción, como puede verse en la Figura 6.3, que representa dos cromatogramas obtenidos de la corriente de salida del reactor para dos experimentos a baja y alta conversión de 2-butanol. Tres de estos productos, 1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno son productos de deshidratación y el cuarto, mek, es el producto de la reacción de deshidrogenación. Los cuatro productos se forman a través de mecanismos de eliminación, sin detectarse productos de craqueo o isomerización.

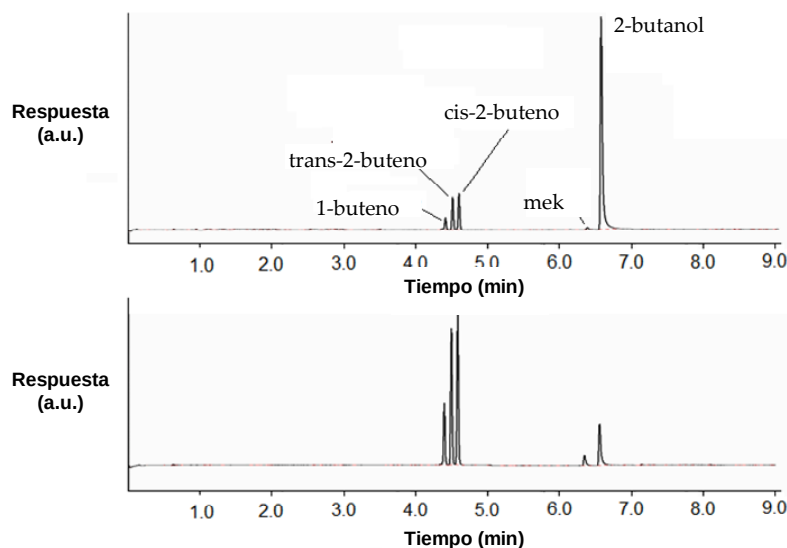


Figura 6.3. Cromatogramas de los gases de reacción correspondientes a experimentos con conversión de 2-butanol baja y alta.

Las conversiones y selectividades que se presentan han sido medidas 30 minutos después de alcanzarse el estado estacionario. En la Figura 6.4 se observa que a temperaturas mayores de 235 °C las selectividades permanecen prácticamente constantes para todos los productos. Los productos mayoritarios son los 2-butenos (cis y trans) y el 1-buteno. Solo a bajas temperaturas, menores de 230 °C, la selectividad a mek es significativa.

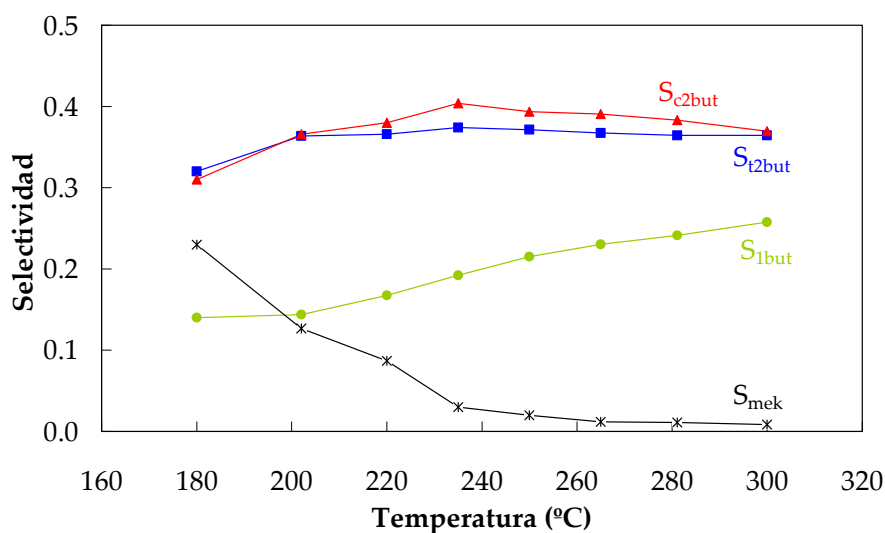


Figura 6.4. Selectividad a diferentes productos de descomposición de 2-butanol frente a la temperatura de reacción ($W/F_{2BuOH} = 0.042 \text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$ y $P_{2BuOH} = 0.017 \text{ atm}$).

Cuando se analiza la variación de la selectividad, con la presión parcial de 2-butanol, a una temperatura de reacción constante, Figura 6.5, se observa que los valores de selectividad hacia los diferentes productos, 1-buteno, cis-2-buteno, trans-2-buteno y mek, permanecen prácticamente constantes para las distintas presiones parciales de 2-butanol ensayadas.

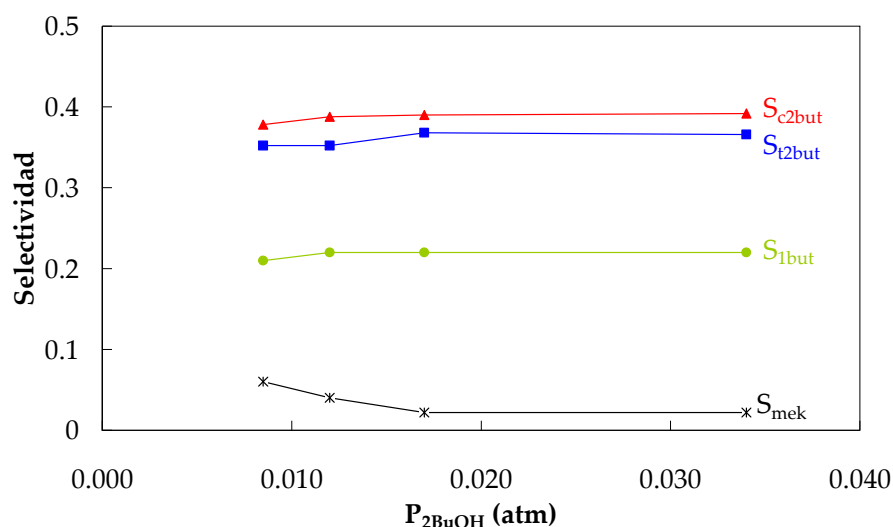


Figura 6.5. Selectividad a diferentes productos de descomposición de 2-butanol frente a la presión parcial de 2-butanol a la entrada ($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $W = 100\text{ mg}$ y $Q = 100\text{ cm}^3/\text{min.}$)

Con el objeto de estudiar la estabilidad del catalizador en las condiciones de operación, se ha seguido la evolución de la conversión y de las selectividades con el tiempo de análisis, TOS, que se muestra en la Figura 6.6 para una temperatura de reacción de $295\text{ }^{\circ}\text{C}$. La conversión inicial de alrededor de un 96 % disminuye hasta un 93% después de unas 26 horas de reacción. Esta pequeña disminución en la conversión puede atribuirse a una disminución poco significativa de la acidez superficial inicial del catalizador.

En la Figura puede verse como la selectividad hacia los diferentes productos no sufren ningún cambio con el tiempo de reacción. Así pues, se puede concluir que el catalizador obtenido no se desactiva durante la reacción de descomposición de 2-butanol, al menos en las condiciones analizadas en este trabajo.

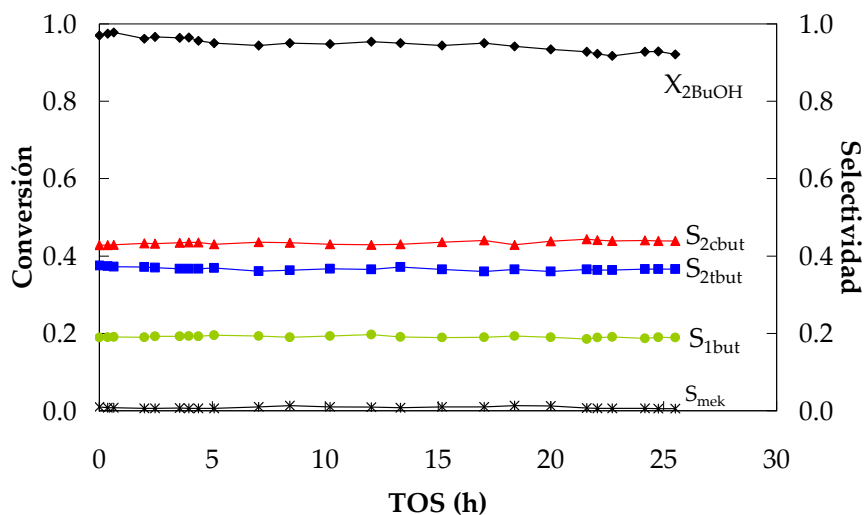


Figura 6.6. Estabilidad del catalizador en función del tiempo de reacción (TOS) a 295 °C.

La presencia de vapor de agua en los gases de reacción podría afectar a la reacción de descomposición del alcohol como consecuencia de la adsorción de agua sobre los sitios activos o bien por lavado de la superficie del catalizador. La Figura 6.7 muestra la evolución de la conversión de 2-butanol y de las selectividades a los diferentes productos con respecto a la presión parcial de vapor de agua a 250 °C para una presión parcial de 2-butanol de 0.017 atm. Como puede verse, tanto la conversión como las selectividades permanecen prácticamente constantes, para todas las presiones parciales de vapor de agua, por lo que se puede concluir que el catalizador es muy estable en las condiciones de trabajo ensayadas, no observándose cambios apreciables en la actividad del mismo. La conversión de 2-butanol es prácticamente independiente de la presión parcial de vapor de agua en las condiciones experimentales ensayadas. Esto sugiere que durante la reacción de deshidratación de 2-butanol, el agua no se adsorbe de forma significativa sobre los sitios activos para la reacción de descomposición del alcohol, lo que permite no tener en cuenta la presencia de vapor de agua en el desarrollo de los modelos cinéticos.

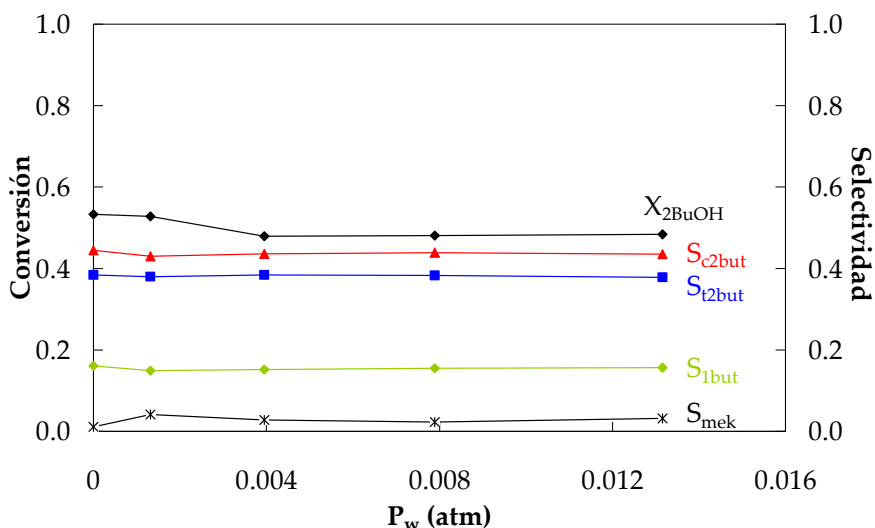
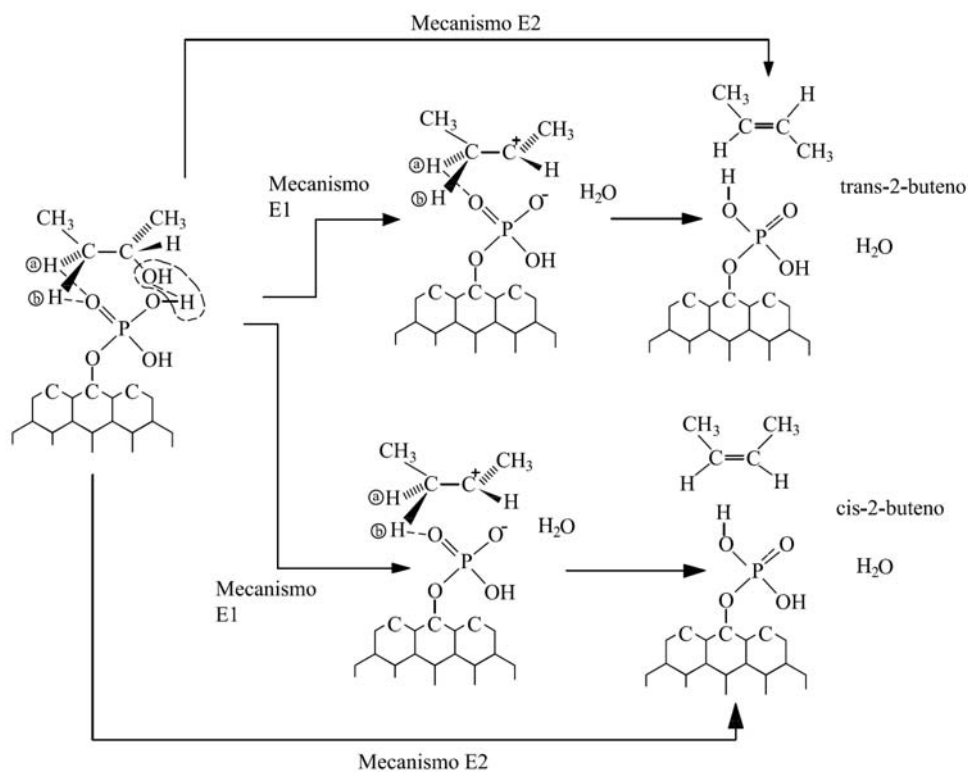


Figura 6.7. Conversión de 2-butanol y selectividad a los diferentes productos en función de la presión parcial de vapor de agua ($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{2BuOH} = 0.017\text{ atm}$ y $W/F_{2BuOH} = 0.079\text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$).

La reacción de deshidratación del 2-butanol a olefinas es una reacción de eliminación. La formación del 1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno y la distribución de estos productos depende fundamentalmente de las propiedades ácido base del catalizador empleado. La relación de equilibrio cis/trans es 0.59. Cuando esta relación está próxima a este valor indica que el proceso de deshidratación es termodinámicamente controlado. Sin embargo, en este caso el valor es aproximadamente 1.1 lo que sugiere que el proceso está controlado cinéticamente. La formación de los productos de Saytzeff (2-olefinas) sugiere que la deshidratación se produce a través de un mecanismo que conlleva la formación de un carbocatión intermedio (mecanismo E1), en el cual los grupos protogénicos superficiales, ácidos de Brönsted, actúan como donantes de protones. Por otro lado, la formación de 1-buteno (orientación Hoffman) sugiere un mecanismo a través de un carboanión intermedio (mecanismo E1cb). En nuestro caso, es posible explicar la formación de las tres olefinas por la diferente orientación de las moléculas de 2-butanol adsorbidas sobre

los grupos fosfato de la superficie del catalizador. La Figura 6.8 representa esquemáticamente los mecanismos más probables de formación de las olefinas a partir de una molécula de 2-butanol adsorbida sobre un grupo fosfato de la superficie del carbón. La formación del 1-buteno o de los isómeros cis-2-buteno y trans-2-buteno puede venir determinada por la orientación de la molécula de 2-butanol adsorbida. La adsorción de la molécula de 2-butanol se supone que ocurre por quimisorción del grupo hidroxilo del alcohol sobre un OH del grupo fosfato. El intermedio adsorbido puede estabilizarse posicionando el carbono primario o secundario, adyacente al carbono 2, sobre el grupo O=P-. Probablemente, la adsorción sobre los C₂-C₃ del 2-butanol está favorecida cinética y termodinámicamente y esta es la razón de la selectividad más alta a los isómeros de 2-olefinas que a la 1-olefina. A pesar de que, rigurosamente, estos dos modos de adsorción deberían ser considerados en las ecuaciones desarrolladas para el estudio cinético, si se supone que las entalpías de adsorción, ΔH , para ambas posibilidades son similares, los dos modos de adsorción pueden considerarse como uno solo, simplificando así la resolución de los modelos cinéticos. Esta orientación determina qué protón abandona la molécula alcohólica. En el caso de que el protón saliente pertenezca al carbono primario, se favorece la formación de 1-buteno, pero si el protón saliente pertenece al carbono secundario es preferente la formación de 2-olefinas. La selectividad a cis-2-buteno o trans-2-buteno depende de cual de los dos protones secundarios abandone la molécula del alcohol. Si el protón identificado en el esquema como (a) es el saliente se produce trans-2-buteno, sin embargo, si el protón que abandona la molécula es el (b) se obtiene cis-2-buteno. En este caso, dada la configuración especial de la molécula de 2-butanol adsorbida, los dos protones, (a) y (b), tienen la misma probabilidad de abandonar la molécula del alcohol, lo que se traduce en selectividades muy similares a cis-2-buteno y trans-2-buteno.

Formación de trans-2-buteno y cis-2-buteno



Formación de 1-buteno

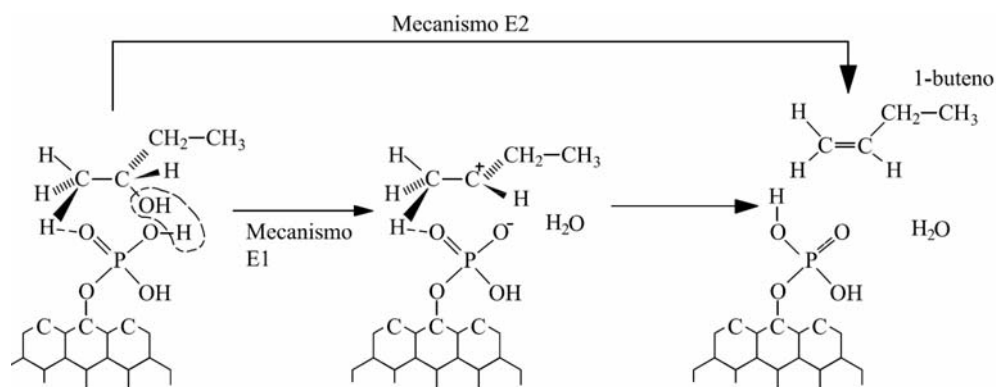


Figura 6.8. Esquema de formación de las tres olefinas en función de la orientación de la molécula de 2-butanol adsorbida sobre un grupo fosfato de la superficie del catalizador carbonoso.

La reacción puede ocurrir a través de dos mecanismos diferentes de eliminación, E1 o E2. El mecanismo concertado E2 se produce en un único paso en el cual el grupo hidroxilo del alcohol y el protón dejan la molécula simultáneamente. En el mecanismo de eliminación E1, el grupo OH^- abandona primero la molécula de 2-butanol generándose un carbocatión intermedio y en un segundo paso se produce la cesión del protón. En ambos mecanismos, la deshidratación se produce con el aporte de un protón por parte del grupo OH del fosfato y la posterior protonación del grupo $\text{P}=\text{O}$. Esto implica una rotación de las propiedades ácido-base de los átomos de oxígeno de los grupos fosfato, lo que favorece la reacción de deshidratación. Este comportamiento es esteroquímicamente posible por las distancias de enlace.

La actividad del catalizador hacia la reacción de deshidrogenación es mucho menor que hacia la de deshidratación (la selectividad a mek es de alrededor del 1%). La deshidrogenación de alcoholes sobre catalizadores no metálicos se supone que ocurre sobre sitios básicos de Lewis. Las propiedades básicas de los carbones activos son consecuencia de la presencia de estructuras de tipo pirenos o de radicales libres, formados durante el proceso de activación o durante la estabilización térmica de los carbones activos. Las reacciones de deshidratación y deshidrogenación son independientes una de otra¹¹ ya que la introducción de mek en el flujo de entrada no inhibe la reacción de descomposición.

Para el tratamiento de los datos cinéticos se van a suponer dos modelos, A y B. La reacción de descomposición del 2-butanol se supone que puede transcurrir a través de dos mecanismos más probables. En el modelo A la reacción de deshidratación se supone que transcurre por un mecanismo de eliminación E1,

mientras que en el modelo B la deshidratación tiene lugar según un mecanismo de eliminación E2. Por otro lado la reacción de deshidrogenación se ha supuesto que para ambos modelos se produce a través de un mecanismo de eliminación concertado E2.

Ambos modelos, A y B, suponen dos tipos de sitios activos, uno ácido, L, en el que se produce la reacción de deshidratación y otro básico, L', en el que tiene lugar la reacción de deshidrogenación²⁵. En ambos casos se suponen tres etapas fundamentales, adsorción sobre los sitios activos, reacción superficial y desorción de los productos de reacción. En las etapas de adsorción, se asume que se alcanza un estado de quasi-equilibrio tanto para los sitios activos ácidos como para los básicos.

Por otro lado, con el objeto de simplificar los modelos se asumieron las siguientes suposiciones: (i) el reactor se considera como un reactor integral de flujo pistón, (ii) existe una distribución homogénea de los sitios activos sobre la superficie del catalizador, (iii) el catalizador trabaja en condiciones de estado estacionario, (iv) las limitaciones difusionales de transferencia de masa se pueden despreciar (como se comprobó anteriormente de forma teórica) y (v) los cambios de temperatura en el lecho del catalizador se suponen despreciables. A continuación se van a desarrollar las expresiones cinéticas de los dos modelos utilizados.

Modelo A: Mecanismo de eliminación E2 para la reacción de deshidratación y mecanismo de eliminación E2 para la reacción de deshidrogenación

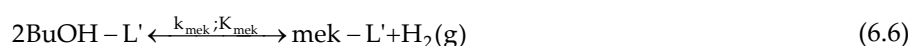
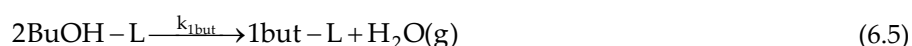
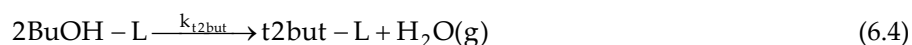
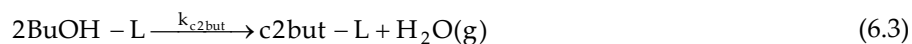
Este modelo supone que tanto la reacción mayoritaria de deshidratación como la minoritaria de deshidrogenación se producen según mecanismos concertados de

eliminación E2. Se asume que la desorción de las olefinas es rápida, por lo tanto las olefinas adsorbidas sobre los sitios ácidos no se tienen en cuenta en el balance de sitios y este proceso de desorción no influye en la expresión cinética. Sin embargo, de acuerdo con la bibliografía¹¹, las moléculas de mek formadas por deshidrogenación si se adsorben sobre los sitios básicos y, por tanto, han de ser tenidas en cuenta en el balance de sitios básicos. A continuación se detalla la obtención de la expresión cinética para este modelo.

- *Adsorción del 2-butanol*



- *Reacción superficial*



- *Desorción de los productos de reacción*



Realizado el balance de materia para todas las especies y sitios activos se obtienen las siguientes ecuaciones de velocidad.

$$r_{c2but} = k_{c2but} \cdot \theta_{2BuOH-L} = k_{c2but} \frac{K_L \cdot P_{2BuOH}}{1 + K_L \cdot P_{2BuOH}} \quad (6.11)$$

$$r_{t2but} = k_{t2but} \cdot \theta_{2BuOH-L} = k_{t2but} \frac{K_L \cdot P_{2BuOH}}{1 + K_L \cdot P_{2BuOH}} \quad (6.12)$$

$$r_{1but} = k_{1but} \cdot \theta_{2BuOH-L} = k_{1but} \frac{K_L \cdot P_{2BuOH}}{1 + K_L \cdot P_{2BuOH}} \quad (6.13)$$

$$r_{mek} = k_{mek} \cdot \theta_{2BuOH-L} = \frac{k_{mek} K_L \cdot \left(P_{2BuOH} - \frac{P_{mek} P_{H_2}}{K_L \cdot K_{mek} K_D} \right)}{1 + K_L \cdot P_{2BuOH} + \frac{P_{mek}}{K_D}} \quad (6.14)$$

$$-r_{2BuOH} = r_{c2but} + r_{t2but} + r_{1but} + r_{mek} \quad (6.15)$$

Modelo B: Mecanismo de eliminación E1 para la reacción de deshidratación y mecanismo de eliminación E2 para la reacción de deshidrogenación

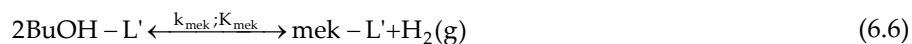
En este caso, se supone que la reacción de deshidratación transcurre por dos pasos sucesivos: (i) la formación de un carbocatión intermedio y la pérdida de la molécula de agua y (ii) la formación de las olefinas. La reacción de deshidrogenación se asume que se produce, como en el modelo A, por un mecanismo concertado de eliminación E2 en un único paso. La reacción superficial de formación del carbocatión se supone que está en estado pseudo-estacionario. Al igual que para el modelo A, la desorción de las olefinas se supone rápida y, por tanto, no se consideran en el balance de sitios, mientras que las moléculas de mek formadas por deshidrogenación si se

adsorben sobre los sitios básicos¹¹ y se tienen en cuenta en el balance de sitios básicos. A continuación se detalla el mecanismo y la expresión cinética para este modelo.

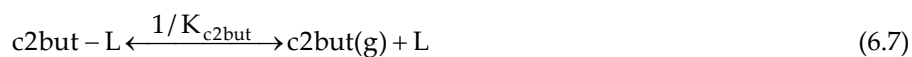
- *Adsorción de 2-butanol*



- *Reacción superficial*



- *Desorción de los productos de reacción*



Realizado el balance de materia para todas las especies y sitios activos se obtienen las siguientes ecuaciones de velocidad.

$$r_{2\text{but}^+-\text{L}} = \frac{d\theta_{2\text{but}^+-\text{L}}}{dt} = k_{2\text{but}^+} \cdot \theta_{2\text{BuOH-L}} - (k_{c2\text{but}} + k_{t2\text{but}} + k_{1\text{but}}) \theta_{2\text{but}^+-\text{L}} \approx 0 \quad (6.20)$$

$$r_{c2\text{but}} = k_{c2\text{but}} \cdot \theta_{2\text{but}^+-\text{L}} = k_{c2\text{but}} \frac{\frac{k_{2\text{but}^+-\text{L}} \cdot K_L \cdot P_{2\text{BuOH}}}{(k_{c2\text{but}} + k_{t2\text{but}} + k_{1\text{but}})}}{1 + K_L \cdot P_{2\text{BuOH}} + \frac{k_{2\text{but}^+-\text{L}} \cdot K_L \cdot P_{2\text{BuOH}}}{(k_{c2\text{but}} + k_{t2\text{but}} + k_{1\text{but}})}} \quad (6.21)$$

$$r_{t2\text{but}} = k_{t2\text{but}} \cdot \theta_{2\text{but}^+-\text{L}} = k_{t2\text{but}} \frac{\frac{k_{2\text{but}^+-\text{L}} \cdot K_L \cdot P_{2\text{BuOH}}}{(k_{c2\text{but}} + k_{t2\text{but}} + k_{1\text{but}})}}{1 + K_L \cdot P_{2\text{BuOH}} + \frac{k_{2\text{but}^+-\text{L}} \cdot K_L \cdot P_{2\text{BuOH}}}{(k_{c2\text{but}} + k_{t2\text{but}} + k_{1\text{but}})}} \quad (6.22)$$

$$r_{1\text{but}} = k_{1\text{but}} \cdot \theta_{2\text{but}^+-\text{L}} = k_{1\text{but}} \frac{\frac{k_{2\text{but}^+-\text{L}} \cdot K_L \cdot P_{2\text{BuOH}}}{(k_{c2\text{but}} + k_{t2\text{but}} + k_{1\text{but}})}}{1 + K_L \cdot P_{2\text{BuOH}} + \frac{k_{2\text{but}^+-\text{L}} \cdot K_L \cdot P_{2\text{BuOH}}}{(k_{c2\text{but}} + k_{t2\text{but}} + k_{1\text{but}})}} \quad (6.23)$$

$$r_{\text{mek}} = k_{\text{mek}} \cdot \theta_{2\text{BuOH-L}} = \frac{k_{\text{mek}} K_L \cdot \left(P_{2\text{BuOH}} - \frac{P_{\text{mek}} P_{\text{H}_2}}{K_L \cdot K_{\text{mek}} K_D} \right)}{1 + K_L \cdot P_{2\text{BuOH}} + \frac{P_{\text{mek}}}{K_D}} \quad (6.14)$$

$$-r_{2\text{BuOH}} = r_{c2\text{but}} + r_{t2\text{but}} + r_{1\text{but}} + r_{\text{mek}} \quad (6.15)$$

La dependencia de los parámetros cinéticos y termodinámicos con la temperatura se puede describir por las ecuaciones de Arrhenius y de Van't Hoff, respectivamente.

$$k_i = k_{i0} \exp\left(\frac{-E_{ai}}{RT}\right) \quad (6.24)$$

$$K_i = K_{i0} \exp\left(\frac{-\Delta H_i}{RT}\right) \quad (6.25)$$

Combinando los balances molares, las ecuaciones de velocidad y las relaciones estequiométricas, se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\left(\frac{W}{F_{2\text{BuOH}}} \right) = - \int_0^{X_{2\text{BuOH}}} \frac{dX_{2\text{BuOH}}}{r_{2\text{BuOH}}} \quad (6.26)$$

$$\left(\frac{W}{F_{2\text{BuOH}}} \right) = \int_0^{\alpha_{c2\text{but}}} \frac{d\alpha_{c2\text{but}}}{r_{c2\text{but}}} \quad (6.27)$$

$$\left(\frac{W}{F_{2\text{BuOH}}} \right) = \int_0^{\alpha_{t2\text{but}}} \frac{d\alpha_{t2\text{but}}}{r_{t2\text{but}}} \quad (6.28)$$

$$\left(\frac{W}{F_{2\text{BuOH}}} \right) = \int_0^{\alpha_{1\text{but}}} \frac{d\alpha_{1\text{but}}}{r_{1\text{but}}} \quad (6.29)$$

$$\left(\frac{W}{F_{2\text{BuOH}}} \right) = \int_0^{\alpha_{\text{mek}}} \frac{d\alpha_{\text{mek}}}{r_{\text{mek}}} \quad (6.30)$$

Igual que en el capítulo anterior, los parámetros cinéticos se han calculado usando el software Matlab 7.0 de The MathWorks™, utilizando un Runge-Kutta de 4º orden para la integración numérica combinado con un algoritmo de optimización de Levenberg-Marquardt, minimizando la función objetivo:

$$\Phi = \sum_i \left(X_i^{\text{exp}} - X_i^{\text{cal}} \right)^2 \quad (6.31)$$

donde X_i^{exp} es el valor de conversión obtenido de forma experimental y X_i^{cal} el valor calculado por el modelo correspondiente. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Parámetros cinéticos obtenidos mediante optimización numérica para los dos modelos propuestos.

	k_{io}, K_{io}	$E_{ai}, \Delta H_i$ (kJ/mol)
Modelo A		
K_L (atm ⁻¹)	$5.03 \cdot 10^{-1}$	-24.54
k_{c2but} (mol/g·s)	$2.17 \cdot 10^{+2}$	77.17
k_{t2but} (mol/g·s)	$2.50 \cdot 10^{+2}$	78.10
k_{1but} (mol/g·s)	$2.34 \cdot 10^{+3}$	90.18
$K_{L'}$ (atm ⁻¹)	$7.59 \cdot 10^{-2}$	-29.52
K_{mek} (atm)	$1.24 \cdot 10^{-2}$	19.89
k_{mek} (mol/g·s)	$1.59 \cdot 10^{+3}$	78.88
$K_{AL'}=1/K_D$ (atm ⁻¹)	$1.89 \cdot 10^{-1}$	-37.93
Residual	$\sum_i (x_i^{exp} - x_i^{cal})^2$	$2.945 \cdot 10^{-2}$
Modelo B		
K_L (atm ⁻¹)	$6.76 \cdot 10^{-1}$	-23.29
k_{2but+} (mol/g·s)	$9.44 \cdot 10^{+2}$	79.64
k_{c2but} (mol/g·s)	$9.90 \cdot 10^{+5}$	79.05
k_{t2but} (mol/g·s)	$1.14 \cdot 10^{+6}$	79.97
k_{1but} (mol/g·s)	$1.06 \cdot 10^{+7}$	92.03
$K_{L'}$ (atm ⁻¹)	$1.30 \cdot 10^{-1}$	-29.72
K_{mek} (atm)	$3.00 \cdot 10^{-3}$	19.69
k_{mek} (mol/g·s)	$1.59 \cdot 10^{+3}$	78.92
$K_{AL'}=1/K_D$ (atm ⁻¹)	$9.03 \cdot 10^{-2}$	-37.72
Residual	$\sum_i (x_i^{exp} - x_i^{cal})^2$	$2.950 \cdot 10^{-2}$

Los bajos valores de los residuales para ambos modelos ($\Phi \approx 0.0295$) indican que los dos modelos se ajustan adecuadamente a los resultados experimentales. Esto sugiere que ambos mecanismos de deshidratación, E1 y E2, pueden darse de forma simultánea durante la descomposición del 2-butanol. Esta suposición ha sido asumida previamente por otros autores^{6,25} basándose en la distribución de productos obtenida de la deshidratación del alcohol. En este caso, esta suposición está apoyada por los valores similares de constantes cinéticas obtenidos para la formación del carbocatión en el modelo B y para la formación de las olefinas en el modelo A. Este hecho indica

que la formación del carbocatión a través del modelo de eliminación E1 y la formación de cis-2-buteno, trans-2-buteno y 1-buteno por un mecanismo E2 ocurre a una velocidad similar y, por tanto, es probable que ambos mecanismos se produzcan simultáneamente. Teniendo en cuenta que el mecanismo de eliminación E2 solo será totalmente síncrono en casos excepcionales, se puede suponer que la reacción de deshidratación de 2-butanol se produce mediante un mecanismo tipo E2 con un fuerte carácter E1⁶.

Las Figuras 6.9 (a) y (b) representan la conversión total de 2-butanol y la conversión a los diferentes productos de reacción a una presión parcial de 2-butanol en la alimentación al reactor de 0.017 atm y a tiempos espacial de 0.042 y 0.085 g·s/μmol, respectivamente. En las figuras los puntos representan los datos experimentales y las líneas los valores de la simulación con el modelo B. Como puede verse, el modelo ajusta satisfactoriamente los resultados experimentales, tanto para los valores de conversión de 2-butanol como para la selectividad a los diferentes productos de reacción. El ajuste al modelo A (no representado) es igualmente satisfactorio. La comparación entre ambas figuras revela que a una presión parcial de 2-butanol constante, al aumentar el tiempo espacial aumentan los valores de conversión de 2-butanol.

Las Figuras 6.10 (a) y (b) representan la evolución de la conversión de 2-butanol y la conversión a los diferentes productos frente a la presión parcial de 2-butanol alimentada al reactor, para un tiempo espacial de 0.085 g·s/μmol y temperaturas de 225 y 280 °C, respectivamente. De nuevo las líneas continuas representan las curvas simuladas con el modelo B y los puntos los datos experimentales, reproduciéndose éstos bastante bien. Un aumento en la presión

parcial de 2-butanol produce un ligero aumento en la selectividad a los productos de deshidratación, 1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno y una disminución en la selectividad al producto de deshidrogenación, mek.

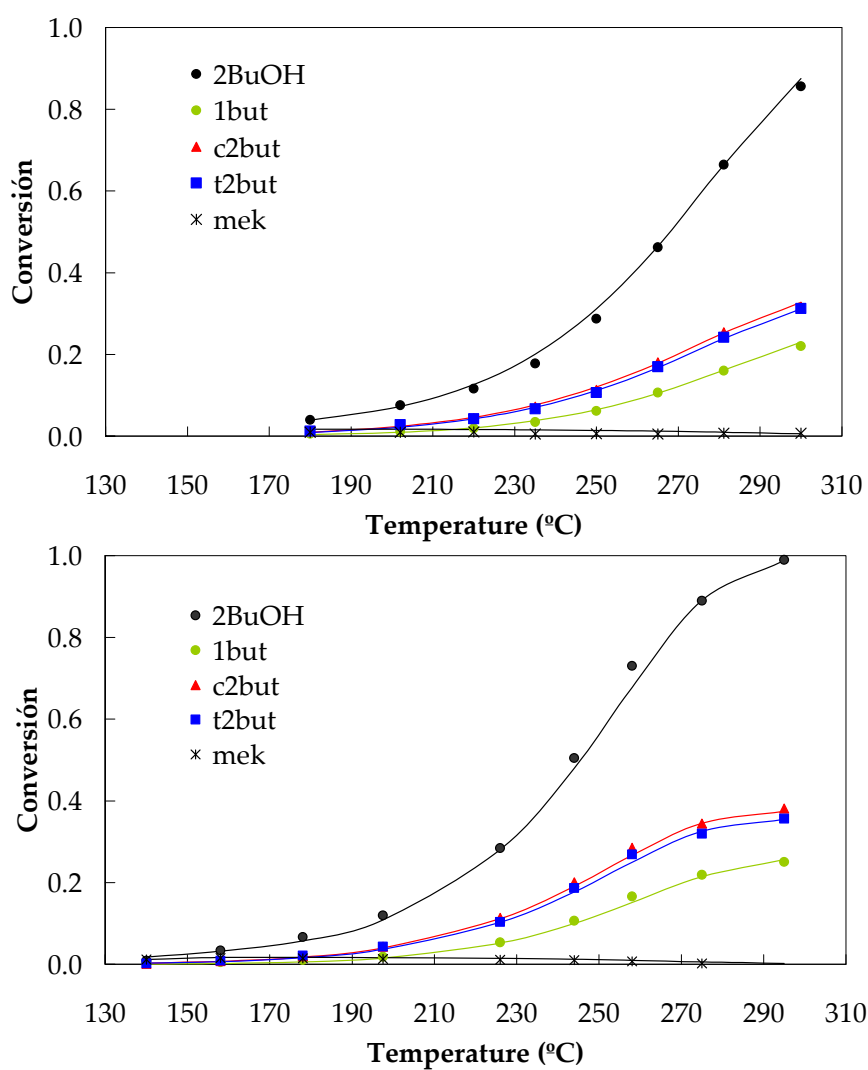


Figura 6.9. Conversión de 2-butanol y conversión a los diferentes productos de reacción a una presión parcial de 2-butanol de 0.017 atm y tiempos espacial de (a) 0.042 y (b) 0.085 g·s/μmol.

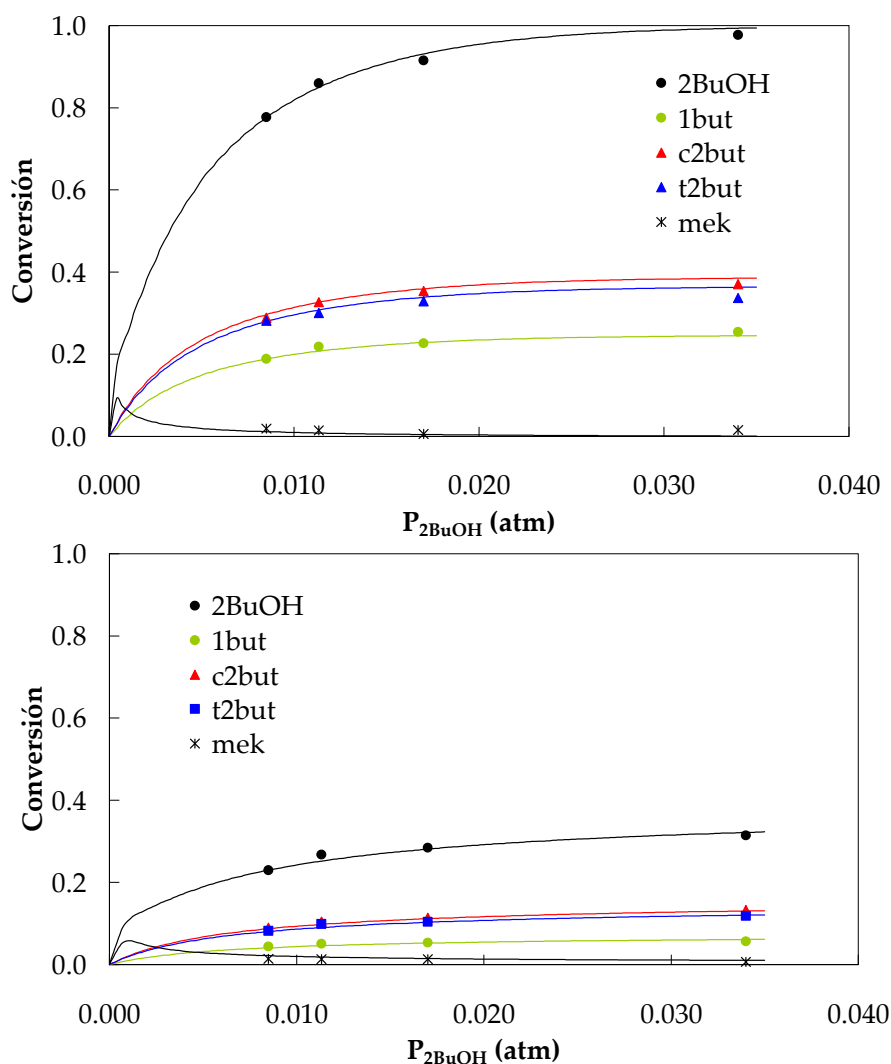


Figura 6.10. Evolución de la conversión de 2-butanol y de la conversión a los diferentes productos con la presión parcial de 2-butanol a un tiempo espacial de 0.085 g-s/ μ mol a (a) 280 y (b) 225 °C.

La calidad del ajuste al modelo B puede observarse en las Figuras 6.11 a 6.15. Estas Figuras representan la conversión simulada frente a la obtenida de forma a experimental para la descomposición del 2-butanol, y la formación de cis-2-buteno, trans-2-buteno, 1-buteno y mek, respectivamente. Las figuras confirman el correcto

ajuste del modelo a todos los datos experimentales obtenidos. Únicamente el ajuste de las cantidades obtenidas de mek muestra unas desviaciones algo superiores, debido a que este compuesto se obtiene en pequeñas cantidades y, por tanto, esta más influenciado por las desviaciones experimentales.

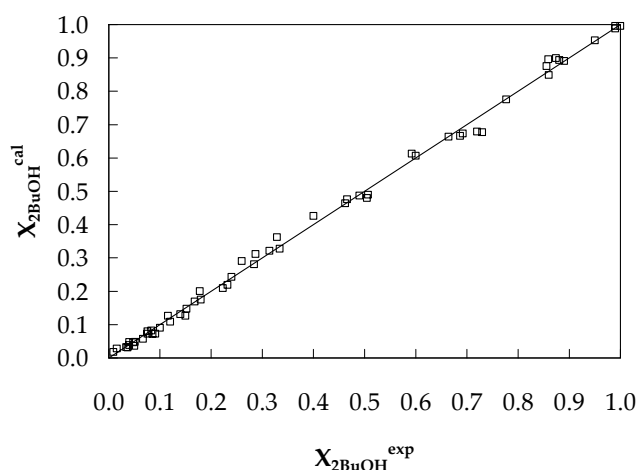


Figura 6.11. Conversión de 2-butanol calculada por el modelo B frente a conversión experimental.

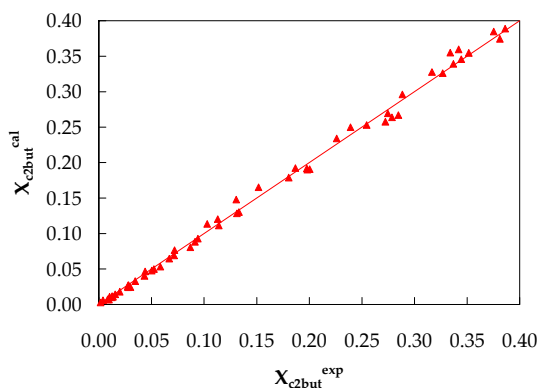


Figura 6.12. Conversión de cis-2-buteno calculada por el modelo B frente a conversión experimental.

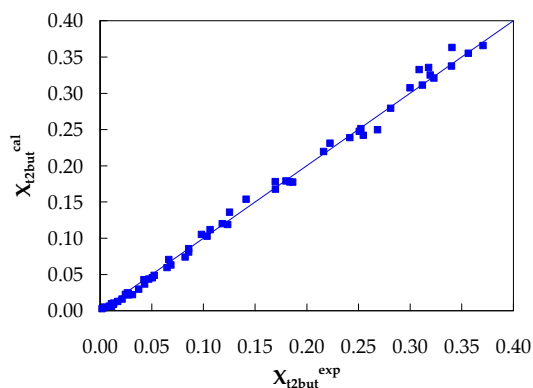


Figura 6.13. Conversión de trans-2-buteno calculada por el modelo B frente a conversión experimental.

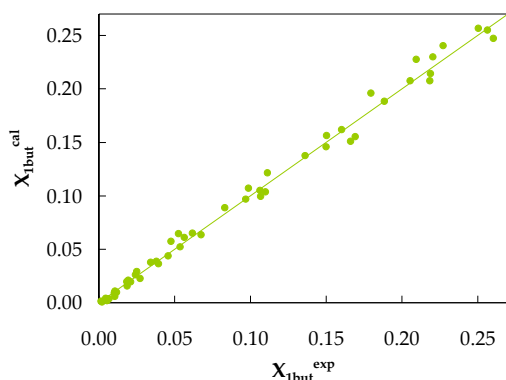


Figura 6.14. Conversión de 1-buteno calculada por el modelo B frente a conversión experimental.

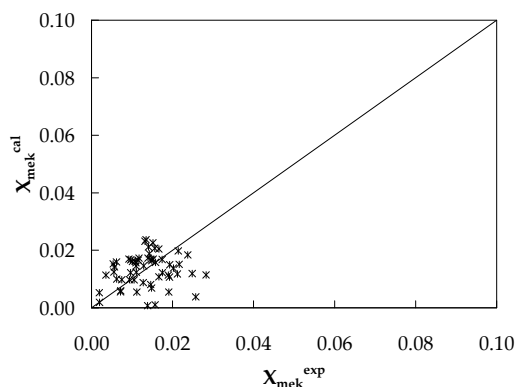


Figura 6.15. Conversión de mek calculada por el modelo B frente a conversión experimental.

Las ecuaciones planteadas para cada modelo y el método de cálculo implementado permiten simular la evolución de los sitios activos (recubrimiento fraccional) a lo largo de la reacción. La Figura 6.16 representa la evolución del recubrimiento fraccional y los sitios libres ácidos y básicos en función de la temperatura de reacción obtenidos para el modelo B. La cantidad de sitios ácidos y básicos libres aumenta con la temperatura de reacción al aumentar la conversión, como consecuencia del aumento de la velocidad de reacción. El grado de recubrimiento obtenido para el carbocatión es muy bajo y disminuye al aumentar la temperatura de reacción.

6.4 Conclusiones

La activación química de residuos de hueso de aceituna con H_3PO_4 produce carbones activos con una alta acidez superficial que se puede usar como catalizador ácido. El catalizador obtenido tiene una estructura porosa bien desarrollada, con una microporosidad relativamente ancha. El XPS de la zona P2p del catalizador sugiere

que el fósforo superficial se encuentra predominantemente en forma de grupos C-O-PO₃ y C-PO₃.

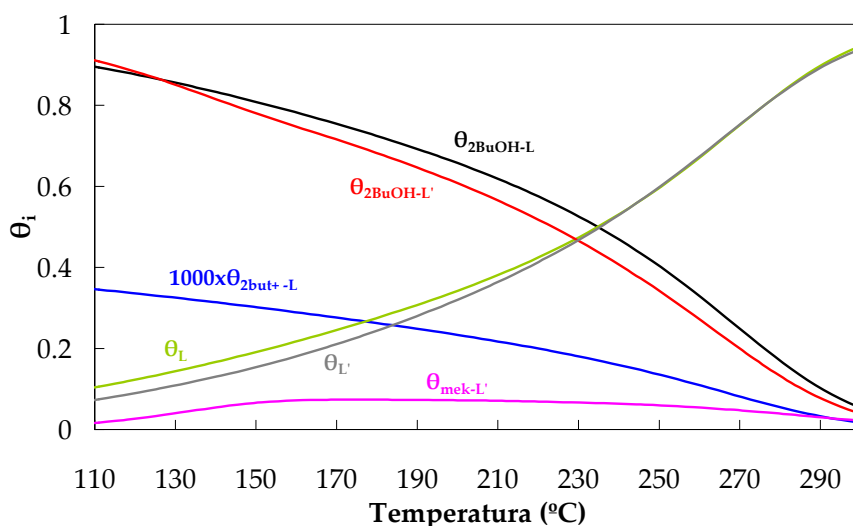


Figura 6.16. Proporción de sitios ácidos y básicos libres y grado de recubrimiento de las distintas especies adsorbidas en función de la temperatura de reacción obtenida por el modelo B ($P_{2BuOH} = 0.017$ atm y $W/F_{2BuOH} = 0.079$ g·s/ μ mol).

La conversión catalítica de 2-butanol genera principalmente productos de deshidratación, mayoritariamente cis-2-buteno y trans-2-buteno con menores cantidades de 1-buteno, y una pequeña cantidad de mek como producto de deshidrogenación. La interpretación de los datos cinéticos se ha realizado usando dos modelos que combinan reacciones de eliminación E2/E2 o E1/E2 (deshidratación/deshidrogenación). Las expresiones de velocidad que se derivan de ambos modelos ajustan adecuadamente a los datos experimentales, lo que sugiere que ambos mecanismos se producen de forma simultánea. La reacción de deshidratación se produce por un mecanismo de eliminación E2 con fuerte carácter E1. De los datos cinéticos se deduce que la formación del carbocatión a través del mecanismo E1 y la

formación de las olefinas, cis-2-buteno, trans-2-buteno y 1-buteno por un mecanismo E2 ocurren a una velocidad similar.

Bibliografía

- ¹ BM Abu-Zied. Structural and catalytic activity studies of silver/chromia catalysts. *Appl. Catal. A* **2000**, 198, 139-153.
- ² GJ Millar, ML Nelson, PJR Uwins. *In Situ* imaging of catalytic etching on silver during methanol oxidation conditions by environmental scanning electron microscopy. *J Catal* **1997**, 169, 143-156.
- ³ NE Quaranta, J Soria, VC Corberán, JLG Fierro. Selective oxidation of ethanol to acetaldehyde on V₂O₅/TiO₂/SiO₂ catalysts. *J Catal* **1997**, 171, 1-13.
- ⁴ MJL Gines, E Iglesia. Bifunctional condensation reactions of alcohols on basic oxides modified by copper and potassium., *J Catal* **1998**, 176, 155-172.
- ⁵ LGA van de Water, JC van der Waal, JC Jansen, T Maschmeyer. Improved catalytic activity upon Ge incorporation into ZSM-5 zeolites *J Catal* **2004**, 223, 170-178.
- ⁶ S Delsarte, P Grange. Butan-1-ol and butan-2-ol dehydration on nitrated aluminophosphates: influence of nitridation on reaction pathways. *Appl Catal A* **2004**, 259, 269-279.
- ⁷ LR Radovic, F Rodríguez-Reinoso, in: PA Thrower (Ed.). *Chemistry and Physics of Carbon*. Vol. 25, Marcel Dekker, New York, 1997, pp. 243-358.
- ⁸ H Shimada, T Akazawa, N Ikenaga, T Susuki. Dehydrogenation of isobutane to isobutene with iron-loaded activated carbon catalyst. *Appl Catal A* **1998**, 168, 243-250.
- ⁹ F Rodríguez-Reinoso. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon* **1998**, 36, 159-175
- ¹⁰ RW Coughlin. Carbon as adsorbent and catalyst. *Ind Eng Chem, Prod Res and Develop* **1964**, 8, 12-23.
- ¹¹ GS Szymanski, G Rchlicki. Importance of oxygen surface groups in the catalytic dehydration and dehydrogenation of butan-2-ol promoted by carbon catalysts. *Carbon* **1991**, 29, 489-498.
- ¹² E González-Serrano, T Cordero, J Rodríguez-Mirasol, L Cotoruelo, JJ Rodríguez. Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H₃PO₄ activation of lignin from kraft black liquors. *Water Research* **2004**, 38, 3043-3050.
- ¹³ MA Aramendia, V Borau, C Jiménez, JM Marinas, FJ Romero, FJ Urbano. Microemulsion-assisted synthesis of catalysts based on aluminium and magnesium phosphates. *J Mol Catal A* **2002**, 35, 182-183.
- ¹⁴ KM Parida, M Acharya, T Mishra. Tungstate-modified aluminium phosphate: 1. Preparation, characterisation and catalytic activity towards alcohol and cumene conversion reactions. *J Mol Catal A* **2000**, 164, 217-223.
- ¹⁵ J Rodríguez-Mirasol, T Cordero, JJ Rodríguez. Activated carbons from CO₂ partial gasification of eucalyptus kraft lignin, *Energy&Fuels* **1993**, 7, 133-138.

-
- ¹⁶ JM Rosas, J Bedia, J Rodríguez-Mirasol, T Cordero. Preparation of hemp-derived activated carbon monoliths. Adsorption of water vapour. *Ind Eng Chem Res* **2008**, 47, 1288-1296.
- ¹⁷ J Bedia, JM Rosas, J Márquez, J Rodríguez-Mirasol, T Cordero. Preparation and characterization of carbon based acid catalysts for the dehydration of 2-propanol. Enviado a *Carbon*.
- ¹⁸ X Wu, LR Radovic. Inhibition of catalytic oxidation of carbon/carbon composites by phosphorus. *Carbon* **2006**, 44, 141-151.
- ¹⁹ RC Bansal, JB Donnet, F Stoeckli. *Active Carbon*. Marcel Dekker, New York, 1988.
- ²⁰ T Cordero, J Rodríguez-Mirasol, N Tancredi, J Piriz, G Vivo, JJ Rodríguez. Influence of surface composition and pore structure on Cr (III) adsorption onto activated carbons. *Ind Eng Chem Res* **2002**, 41, 6042-6048.
- ²¹ JL Figueiredo, MFR Pereira, MMA Freitas, JJM Orfao. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* **1999**, 37, 1379-1389.
- ²² PJ Hall, JM Calo, H Teng, EM Suuberg, JA May, WD; Lilly. The nature of carbon-oxygen complexes produced by different oxidants: towards a unified theory of gasification? *Prepr Pap (Am Chem Soc, Div Fuel Chem)* **1989**, 112-121.
- ²³ H Knozinger, R Khone. The dehydration of alcohols over alumina: I. The reaction scheme. *J Catal* **1966**, 5, 264-270.
- ²⁴ H Knozinger, H Buhl, K Kochloefl. The dehydration of alcohols on alumina : XIV. Reactivity and mechanism. *J Catal* **1972**, 24, 57-68.
- ²⁵ T López, R Gomez, ME Llanos, E López-Salinas. Acidic-base properties of silica- magnesia sol-gel mixed oxides: use of 2-butanol as test reaction. *Materials Letters* **1999**, 38, 283-288.

7 Estudio cinético de la descomposición de etanol y metanol.

En este capítulo se analiza la descomposición de etanol y metanol sobre catalizadores carbonosos ácidos obtenidos mediante activación química de un residuo de hueso de aceituna con H_3PO_4 . Se han preparado carbones con diferentes relaciones de impregnación, entre 0.5 y 2, y diferentes temperaturas de activación, entre 400 y 800 °C. La relación de impregnación muestra mayor influencia en el desarrollo de la estructura porosa que la temperatura de activación. Relaciones de impregnación altas generan carbones con un mayor desarrollo de porosidad, especialmente de los poros más anchos. Los análisis de XPS revelaron que la cantidad de fósforo superficial en los carbones activos aumenta tanto con la relación de impregnación como con la temperatura de activación. Los análisis de FTIR confirman la presencia de fósforo en forma de grupos fosfato y/o polifosfato, y los XPS sugieren que el fósforo se encuentra formando grupos C-O-PO_3 , C-PO_3 y C_3P . Al aumentar la temperatura de activación, el espectro P2p de XPS se desplaza a menores energías de ligadura, lo que indica que aumenta la proporción de grupos C-PO_3 y C_3P .

La descomposición catalítica de etanol sobre los carbones activos genera principalmente productos de deshidratación, mayoritariamente etileno, aunque a conversiones bajas se puede obtener una alta selectividad a dietil éter. En ausencia de oxígeno los catalizadores sufren una progresiva desactivación, más o menos rápida en función del catalizador y de las condiciones de operación. Al emplear aire como parte del gas reaccionante (descomposición oxidativa) se produce un aumento significativo de la actividad y no se aprecia desactivación. El uso de aire en la mezcla de reacción no afecta a la selectividad a conversiones altas, si bien a conversiones bajas se obtiene una cantidad significativa de acetaldehído como producto de deshidrogenación oxidativa, cuya selectividad va disminuyendo al aumentar la conversión. Los resultados experimentales se han ajustado a un mecanismo concertado de tipo E2, en un único paso, siendo la energía de activación de la formación del etileno, el producto mayoritario, de alrededor de 140 kJ/mol.

En el caso del metanol, el catalizador empleado sufre desactivación incluso empleando aire en la mezcla de reacción. La descomposición de metanol genera únicamente dimetil éter como producto de deshidratación. Se ha supuesto un modelo cinético que considera que la reacción se produce entre una molécula de metanol adsorbida y otra molécula de metanol en fase gas, SN_2 , obteniéndose una energía de activación próxima a los 145 kJ/mol.

7.1 Antecedentes

Aunque desde la primera mitad del siglo XX son conocidas las posibilidades que tiene el etanol, obtenido por fermentación, como materia prima químico industrial, en los últimos años, debido a las sucesivas crisis del petróleo, ha

aumentado significativamente el estudio de la obtención de productos a partir de esta materia prima. El etanol se puede producir por la fermentación de azúcares o de residuos lignocelulósicos, conociéndose, el etanol obtenido por esta vía, como bioetanol. El bioetanol está considerado además de como producto energético, como una materia prima muy atractiva para la producción de productos como etileno, dietil éter o acetaldehído¹⁻³

El etileno es uno de los principales compuestos químicos empleados como materia prima por la industria petroquímica. A partir del etileno se obtienen polietileno, etilbenceno, estireno, cloruro de etileno, óxido de etileno, etc. Actualmente el etileno se produce por craqueo térmico de hidrocarburos saturados, como etano o propano. Debido a limitaciones termodinámicas, los reactores de craqueo térmico operan a temperaturas tan elevadas como 850 °C para mantener los niveles de conversión deseados. La búsqueda de nuevos caminos para producir etileno ha sido uno de los objetivos principales de muchas investigaciones realizadas en la última década. Una de las vías más ampliamente estudiadas ha sido la deshidratación catalítica de etanol (bioetanol), que actualmente solo se comercializa en unos pocos países, como Brasil e India. Sin embargo, la escasez de recursos naturales y energía, junto con la imparable escalada de los precios del petróleo, hace que la deshidratación catalítica de bioetanol a etileno sea cada vez más competitiva. Otra aplicación del etanol es la producción de éteres, como por ejemplo el etil tert-butil éter (ETBE), cuya síntesis se realiza generalmente por craqueo con vapor de agua, craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC) o deshidrogenación de butano^{4,5}. El proceso de obtención emplea mezclas de etanol puro y bioetanol (etanol con agua), de forma similar al proceso de etanol a etileno propuesto por Le Van Mao et al⁶. Esto hace que todo el proceso sea económicamente más viable, ya que evita la obtención de un etanol

anhidro a partir de bioetanol, proceso muy costoso, tanto energética como económicamente.

La deshidratación de metanol para obtener dimetil éter (dme) esta siendo ampliamente analizada en la bibliografía⁷⁻⁹. El dme se emplea como compuesto base para la obtención de múltiples productos químicos como el acetato de metilo, dimetil sulfato y olefinas ligeras y gasolinas¹⁰⁻¹². Además esta aumentando su uso como propelente en la formulación de aerosoles, reemplazando a los clorofluorocarbonados (CFC) que se ha demostrado que destruyen la capa de ozono¹³. El mayor incremento en su demanda se debe a su empleo como combustible alternativo limpio, ya que su eficiencia es muy similar a la de los combustibles diesel tradicionales, disminuyen la formación de NO_x, casi no producen humos y reducen el ruido que generan los motores de combustión¹⁴⁻¹⁶. Actualmente, el dme se produce mediante deshidratación de metanol empleando materiales porosos ácidos, tales como zeolitas, silico-alúminas o γ -Al₂O₃.

La mayoría de catalizadores ácidos sólidos, debido a la presencia de sitios ácidos fuertes, generan productos no deseados, como hidrocarburos¹⁷. Además la deshidratación de metanol produce una rápida, desactivación de los catalizadores debido a la deposición de coque^{18,19}. Para evitar la deposición de coque e incrementar la selectividad a dme, debe disminuirse la fuerza de los sitios ácidos del catalizador²⁰.

En este capítulo de la memoria se analiza la descomposición catalítica de etanol y metanol sobre catalizadores ácidos carbonosos obtenidos mediante activación química de huesos de aceituna con H₃PO₄. Se estudia la influencia de la presencia de oxígeno y vapor de agua en la actividad catalítica y la selectividad de los

catalizadores. Con el carbón que ha presentado mayor actividad en la descomposición de etanol, se ha realizado un estudio cinético de la descomposición catalítica de etanol y metanol.

7.2 Metodología experimental

Los carbones activos se prepararon mediante activación química de hueso de aceituna con H_3PO_4 siguiendo el procedimiento descrito en el Apartado 2.1. El hueso de aceituna se ha molido y tamizado (100-300 μm) como paso previo a la impregnación con el ácido fosfórico. De esta forma se consigue una mejor impregnación de toda la partícula y se obtiene un mayor desarrollo de estructura porosa. Se han empleado temperaturas de activación entre 400 y 800 $^{\circ}\text{C}$ y relaciones de impregnación de 0.5, 1 y 2. La estructura porosa de los carbones activos se ha caracterizado mediante adsorción-desorción de N_2 y adsorción de CO_2 . La química superficial se ha analizado empleando las técnicas de XPS y FTIR.

Las actividades catalíticas se han cuantificado mediante la descomposición de etanol y metanol. Los ensayos se han realizado a presión atmosférica en un microreactor de lecho fijo de cuarzo (d.i. 4 mm) ya descrito en capítulos anteriores (Figura 2.3). En un experimento típico se emplearon 150 mg de catalizador (tamaño de partícula 100-200 μm) dispersos en carburo de silicio. Un flujo de helio o aire se saturó con el alcohol a estudiar mediante contacto a través de un saturador. Para evitar la condensación de reactivos o productos de reacción, todas las conducciones desde el saturador hasta el cromatógrafo se calefactaron a una temperatura de 120 $^{\circ}\text{C}$. Las condiciones estándar para la reacción con etanol han sido una presión parcial a la entrada del reactor de 0.020 atm y un tiempo espacial de 0.101 g·s/ μmol . Para el

estudio cinético se variaron las presiones parciales de etanol entre 0.010 y 0.080 atm y los tiempos espaciales entre 0.050 y 0.403 g·s/μmol. Las condiciones estándar para la descomposición del metanol fueron una presión parcial de 0.029 atm y un tiempo espacial de 0.069 g·s/μmol. Para el estudio cinético se variaron las presiones parciales de metanol entre 0.015 y 0.087 atm y los tiempos espaciales entre 0.069 y 0.403 g·s/μmol. Las concentraciones de reactivo (etanol o metanol) y de los productos de reacción se cuantifican por cromatografía de gases (Perkin-Elmer Autosystem GC, columna capilar HP-1 de 50m y detector de ionización de llama).

La selectividad y conversión del alcohol se definen como en los casos anteriores.

7.3 Resultados y discusión

En la Tabla 7.1 se resumen los rendimientos y análisis elementales de los carbones activos obtenidos en este estudio. Los carbones activos obtenidos muestran valores de rendimiento cercanos al 40%, los cuales son similares a los obtenidos para la activación de otros residuos naturales de origen biomásico^{21,22}. Los rendimientos disminuyen al aumentar la temperatura de activación, como consecuencia de una mayor deshidratación de la estructura carbonosa del precursor y aumentan al aumentar la relación de impregnación debido a la mayor restricción en la formación de alquitranes y volátiles. La cantidad de hidrógeno disminuye con la temperatura de activación como consecuencia de los procesos de ciclación y condensación aromática²³. Hay que tener en cuenta que el oxígeno se ha calculado por diferencia, por lo que la cantidad de oxígeno que se refleja en la Tabla 7.1 incluye parte del fósforo que contienen los carbones. Así, el aumento en cantidad de oxígeno con la temperatura de

activación y con la relación de impregnación se debe a la contribución del fósforo y del oxígeno en forma de fosfatos.

Tabla 7.1. Rendimientos y análisis elementales de los carbones obtenidos de hueso de aceituna.

	Rdto.	C	H	N	O*
	(%b.s.)	(%b.s.l.m.m.)	(%b.s.l.m.m.)	(%b.s.l.m.m.)	(%b.s.l.m.m.)
HA0.5-400	41.5	90.40	3.00	0.24	6.36
HA0.5-450	41.3	90.67	2.77	0.16	6.40
HA0.5-500	41.2	89.30	2.54	0.19	7.97
HA0.5-600	41.2	86.18	2.32	0.23	11.27
HA0.5-700	38.8	87.53	2.03	0.26	10.18
HA0.5-800	33.2	86.31	1.30	0.27	12.12
HA1-400	41.9	86.29	3.01	0.15	10.54
HA1-450	41.1	85.91	2.47	0.12	11.50
HA1-500	41.1	83.84	2.60	0.19	13.37
HA1-600	40.3	84.01	2.02	0.26	13.72
HA1-700	38.8	82.98	2.04	0.26	14.72
HA1-800	35.9	79.70	1.65	0.27	18.37
HA2-400	44.1	87.98	3.07	0.08	8.90
HA2-450	43.5	82.62	2.76	0.07	14.55
HA2-500	42.3	81.51	2.72	0.07	15.70
HA2-600	42.0	80.24	2.40	0.12	17.24
HA2-700	41.2	80.24	1.98	0.28	17.50
HA2-800	33.2	80.00	1.59	0.33	18.08

b.s.: base seca

b.s.l.m.m.: base seca y libre de materia mineral

*: calculado por diferencia

7.3.1 Estructura porosa

La Figura 7.1 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C para los carbones activos obtenidos con relación de impregnación 1 y diferentes temperaturas de activación. Los carbones obtenidos presentan isotermas de adsorción-desorción de N₂ muy similares. Todas las isotermas son características de estructuras

microporosas, la mayor parte de N_2 se adsorbe a presiones relativas inferiores a 0.4 y no se observa un ciclo de histéresis significativo. Aunque los carbones son esencialmente microporosos, esta microporosidad es bastante ancha, como sugiere el progresivo incremento en las cantidades de N_2 adsorbidas a bajas presiones relativas. El desarrollo de la estructura porosa aumenta hasta temperaturas de activación de 450 °C, valor a partir del cual se observa como se reduce la cantidad de N_2 adsorbido. Este comportamiento ya se observó previamente para la activación de cáñamo con H_3PO_4 (Apartado 3.3.1) y es consecuencia de la rotura de los enlaces de los fosfatos y/o polifosfatos, formados durante el proceso de activación²²⁻²⁵.

En la Figura 7.2 se representan las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a -196 °C para carbones activos obtenidos a una temperatura de activación de 500 °C y con diferentes relaciones de impregnación. Como puede verse la relación de impregnación tiene una mayor influencia sobre estructura porosa la temperatura de activación (Figura 7.1). Al aumentar la relación de impregnación se produce un ensanchamiento de la estructura porosa. Este incremento se produce por la incorporación de una mayor cantidad de ésteres fosfato a la matriz carbonosa, lo que produce una mayor dilatación de la estructura. Así el carbón obtenido a relación de impregnación 0.5 presenta una estructura porosa constituida, básicamente, por microporos estrechos. Al aumentar la relación de impregnación a 1 se observa que aumenta la cantidad de N_2 adsorbido a bajas presiones relativas, lo que indica que se ha producido un mayor desarrollo de microporosidad y además, como se comentó anteriormente, esta microporosidad es bastante heterogénea y más ancha que la obtenida a menor relación de impregnación. Finalmente, a relación de impregnación 2, se observa un aumento de la cantidad de N_2 adsorbida a presiones relativas altas ($P/P_0 > 0.7$) y del ciclo de histéresis, lo que indica que se ha producido un desarrollo

significativo de la mesoporosidad. La cantidad de N_2 adsorbido a presiones relativas bajas ($P/P_0 < 0.45$) es menor a relación 2 que a 1, posiblemente, como consecuencia del ensanchamiento de los microporos más anchos que pasan a convertirse en mesoporos.

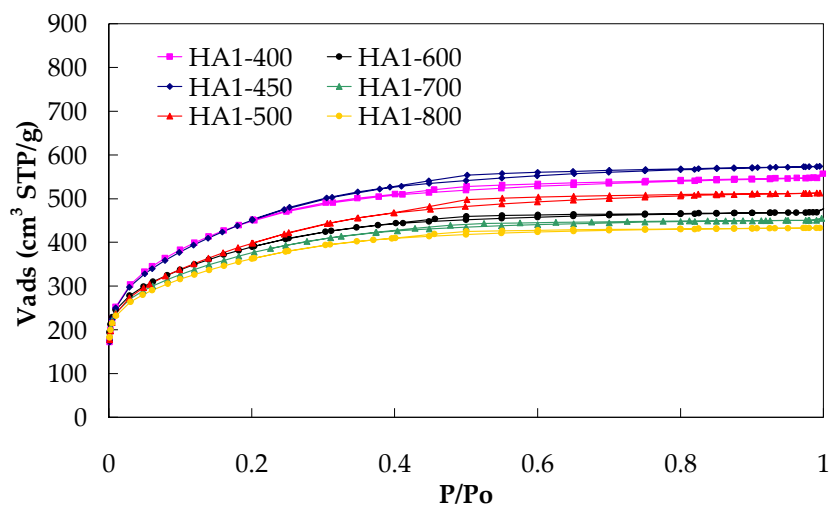


Figura 7.1. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ para los carbones activos obtenidos a relación de impregnación 1 y diferentes temperaturas de activación.

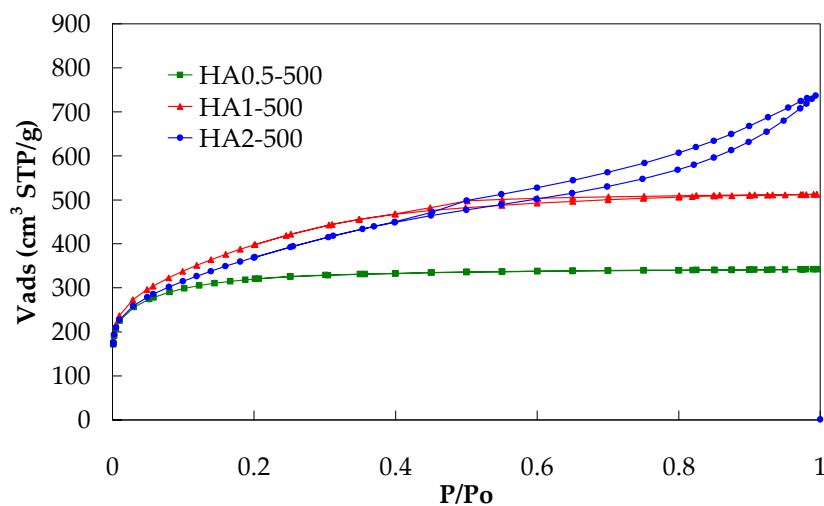


Figura 7.2. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ para los carbones activos obtenidos a temperaturas de activación de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ y diferentes relaciones de impregnación.

La Tabla 7.2 resume los parámetros característicos de la estructura porosa de los carbones activos obtenidos. Para todas las relaciones de impregnación se produce un máximo de área superficial, A_{BET} , a una temperatura de activación de 450 °C, alcanzándose el máximo valor con relación de impregnación 1 con casi 1650 m²/g. Al aumentar la relación de impregnación aumenta tanto el área externa como el volumen de mesoporos, de forma que para relación de impregnación 2, se obtiene A_t mayores de 500 m²/g y V_{mes} mayores de 0.7 cm³/g. Por otro lado, el área y volumen de microporos estrechos, A_{DR} y V_{DR} , alcanzan su máximo a temperaturas de activación entre 500 y 600 °C, y en líneas generales disminuyen al aumentar la relación de impregnación.

Tabla 7.2. Parámetros característicos de la estructura porosa de los carbones activos obtenidos de hueso de aceituna.

	A_{BET} (m ² /g)	V_t (cm ³ /g)	A_t (m ² /g)	V_{mes} (cm ³ /g)	A_{DR} (m ² /g)	V_{DR} (cm ³ /g)
HA0.5-400	1013	0.460	21	0.019	730	0.278
HA0.5-450	1173	0.534	26	0.023	759	0.289
HA0.5-500	1104	0.495	35	0.030	782	0.298
HA0.5-600	1054	0.471	32	0.027	865	0.329
HA0.5-700	948	0.426	25	0.023	775	0.298
HA0.5-800	875	0.397	17	0.016	760	0.289
HA1-400	1628	0.689	172	0.150	665	0.253
HA1-450	1648	0.692	217	0.189	626	0.238
HA1-500	1441	0.616	197	0.170	801	0.305
HA1-600	1395	0.612	125	0.109	849	0.323
HA1-700	1328	0.589	116	0.104	810	0.308
HA1-800	1294	0.573	110	0.092	791	0.301
HA2-400	1271	0.375	472	0.576	463	0.176
HA2-450	1342	0.457	499	0.581	492	0.187
HA2-500	1331	0.450	507	0.597	530	0.202
HA2-600	1174	0.333	537	0.728	506	0.193
HA2-700	1113	0.310	522	0.711	486	0.185
HA2-800	1073	0.315	475	0.689	447	0.170

7.3.2 Química superficial

La química superficial de la muestras se analizó por espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) y espectroscopia infrarroja (FTIR).

En la Tabla 7.3 se recogen las concentraciones másicas superficiales obtenidas por XPS de los catalizadores, en los que el carbono resulto ser el elemento mayoritario con un 80-86% de concentración másica superficial. El segundo elemento más abundante es el oxígeno, con una proporción másica superficial media de aproximadamente un 10%. El tercer elemento presente en la superficie de los carbones activos es el fósforo, proveniente de la etapa de activación, entre un 2 y un 6%. La cantidad de fósforo superficial aumenta tanto con la relación de impregnación como con la temperatura de activación. Esto puede deberse a que al aumentar la relación de impregnación se incorpora más fósforo a la matriz carbonosa y al aumentar la temperatura de activación el fósforo se combina de forma más estable con la superficie del carbón, lo que hace que disminuya la eficacia de lavado.

Tabla 7.3. Concentración másica superficial (%) de algunos de los carbones obtenidos por activación química con H_3PO_4 de hueso de aceituna.

	C1s	O1s	P2p
HA0.5-500	85.64	10.04	2.31
HA0.5-800	86.20	8.30	4.68
HA1-400	82.94	10.90	3.57
HA1-450	83.15	12.00	3.84
HA1-500	83.63	10.49	3.88
HA1-600	84.01	10.12	3.91
HA1-700	84.34	10.51	4.12
HA1-800	84.63	10.19	4.80
HA2-500	80.19	14.68	4.30
HA2-800	82.01	10.62	6.00

La Figura 7.3 muestra los espectros XPS de la zona P2p de carbones obtenidos con relación de impregnación 1 y a diferentes temperaturas de activación. En todos los casos, los espectros del fósforo muestran una banda principal a energías de ligadura entre 133.0 y 134.0 eV, lo que sugiere que se encuentra fundamentalmente en forma de grupos C-O-PO₃ (134.0 eV) y C-PO₃ (133.4 eV), como se ha observado previamente²⁶, con menores cantidades de grupos C₃P (132.0 eV). Puede comprobarse que al aumentar la temperatura de activación se produce un desplazamiento del máximo del pico P2p hacia menores energías de ligadura, lo que sugiere una disminución en la proporción de grupos C-O-PO₃ y un aumento de la cantidad de grupos C-PO₃ y C₃P.

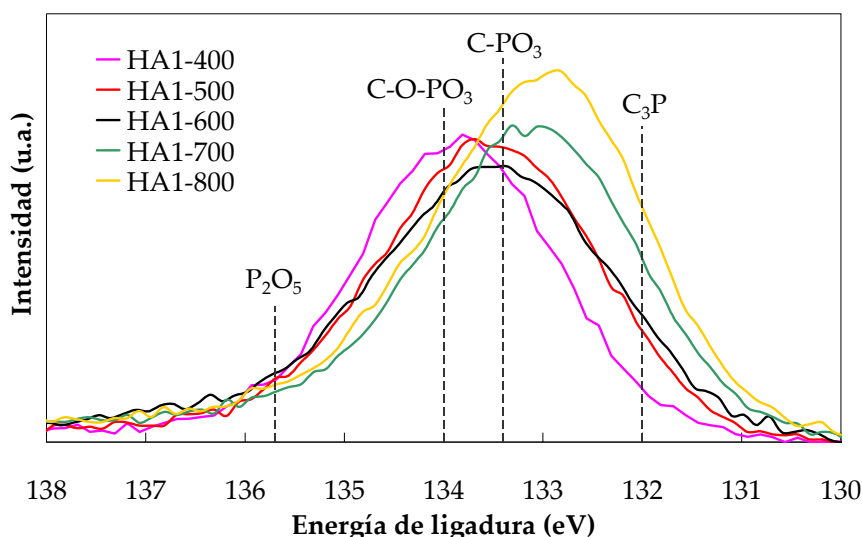


Figura 7.3. Zona P2p de los XPS de carbones activos obtenidos por activación química de hueso de aceituna a relación de impregnación 1 y diferentes temperaturas de activación.

La Figura 7.4 muestra los espectros FTIR de los carbones obtenidos con una relación de impregnación de 2 y diferentes temperaturas de activación. Los espectros se han interpretado en base a las frecuencias de vibración características de los grupos funcionales y componentes estructurales más comunes de los carbones²⁷. Todos los

espectros muestran un pico a 1570 cm^{-1} , que es característico de la vibración de anillos aromáticos. El carácter aromático de los carbones se confirma por las vibraciones de enlace C-H aromático fuera del plano (880 , 820 y 760 cm^{-1}) que son evidentes en los catalizadores preparados a temperaturas de activación bajas, 400 y $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, pero que desaparecen a mayores temperaturas. Los espectros FTIR también muestran las vibraciones de tensión de los grupos alifáticos C-H (tensión asimétrica de grupos metilo C-H a 2960 cm^{-1} y tensión simétrica/asimétrica de grupos metileno a 2920 y 2850 cm^{-1}) lo que sugiere la presencia de estructuras alifáticas, que desaparecen progresivamente al aumentar la temperatura de carbonización, como consecuencia de la pérdida de hidrógeno y la ganancia de aromaticidad.

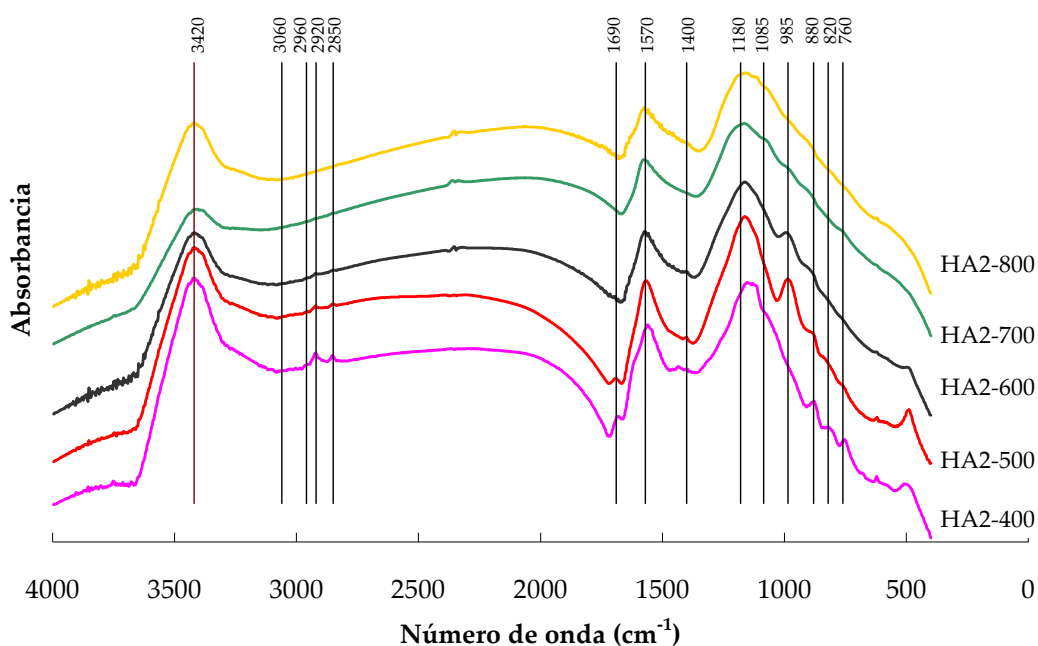


Figura 7.4. Espectros FTIR de los carbones obtenidos con una relación de impregnación de 2 y diferentes temperaturas de activación.

Todos los espectros muestran una banda de adsorción intensa y ancha entre 3600 y 3200 cm^{-1} con un máximo alrededor de 3420 cm^{-1} . La posición de esta banda es característica de la vibración por tensión de grupos OH, que pueden ser los propios del carbón o los de los grupos fosfato. La existencia de fenoles esta apoyada por las vibraciones de flexión de grupos O-H (1400 cm^{-1}) y de tensión de grupos de C-O (1200-1180 cm^{-1}), ambas características de los fenoles. Los catalizadores preparados a bajas temperaturas de activación (400-500 $^{\circ}\text{C}$) muestran un pico a 1700 cm^{-1} característico de C=O en ácidos carboxílicos. La baja intensidad de esta banda sugiere una escasa presencia de grupos carboxílicos comparada con otros tipos de grupos oxigenados en estos carbones, como ya se vio en las DTP para otras muestras analizadas en esta tesis.

Todos los carbones muestran una banda ancha en la región espectral de entre 900 y 1300 cm^{-1} . El máximo de esta banda esta a unos 1180 cm^{-1} para los carbones activados a mayores temperaturas. La absorción en esta región es característica de carbones oxidados y ha sido asignada a tensión de grupos C-O en ácidos, alcoholes, fenoles, éteres y ésteres^{28,29}. También es característica de compuestos de fósforo y carbón-fósforo presentes en carbones activados con ácido fosfórico^{30,31}. El pico a 1180 cm^{-1} se puede asignar a las vibraciones por tensión de los grupos P-O enlazados con hidrógeno³²⁻³⁴ de fosfatos o polifosfatos, a las vibraciones de tensión de enlaces O-C en grupos P-O-C (aromáticos)^{31,32} y en O=P-OH³¹. El hombro en 1085 cm^{-1} puede deberse a P⁺-O⁻ en ésteres fosfato ácidos^{32,33} y a vibraciones simétricas en cadenas de polifosfatos P-O-P^{35,36}. Es importante resaltar que los espectros no muestran bandas características de enlaces P-H (2500-2225 cm^{-1}) lo que permite descartar la existencia de derivados fosfinas.

7.3.3 Descomposición de etanol

La Figura 7.5 representa la conversión inicial de etanol ($P_{\text{EtOH}} = 0.02 \text{ atm}$) sobre los catalizadores obtenidos con relación de impregnación 1, para un tiempo espacial de $0.101 \text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$. Como puede verse, al aumentar la temperatura de activación aumenta la actividad del catalizador, probablemente debido a la mayor cantidad de fósforo que queda sobre la superficie (Tabla 7.3) que le confiere carácter ácido. En el caso del catalizador HA1-800 se ha obtenido una conversión superior al 90% a $350 \text{ }^\circ\text{C}$. El producto mayoritario es el etileno, aunque a conversiones bajas la selectividad hacia dietil éter puede llegar a ser mayor que la del etileno.

La Figura 7.6 presenta la evolución de la conversión inicial de etanol ($P_{\text{EtOH}} = 0.02 \text{ atm}$) sobre los catalizadores preparados a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ con diferentes relaciones de impregnación, para un tiempo espacial de $0.101 \text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$. Los catalizadores obtenidos a relaciones de impregnación 1 y 2 muestran actividades muy similares, ligeramente superior para el catalizador HA2-800 a conversiones altas. El carbón HA0.5-800 muestra valores sensiblemente menores de actividad.

No se aprecian cambios significativos en la selectividad de la reacción al usar catalizadores preparados con distintas relaciones de impregnación. De todos los catalizadores ensayados el que mostró una mayor actividad en la descomposición de etanol, con una selectividad muy elevada a etileno, fue el HA2-800, que es el carbón con una mayor cantidad de fósforo superficial, como revelaron los análisis de XPS (Tabla 7.3).

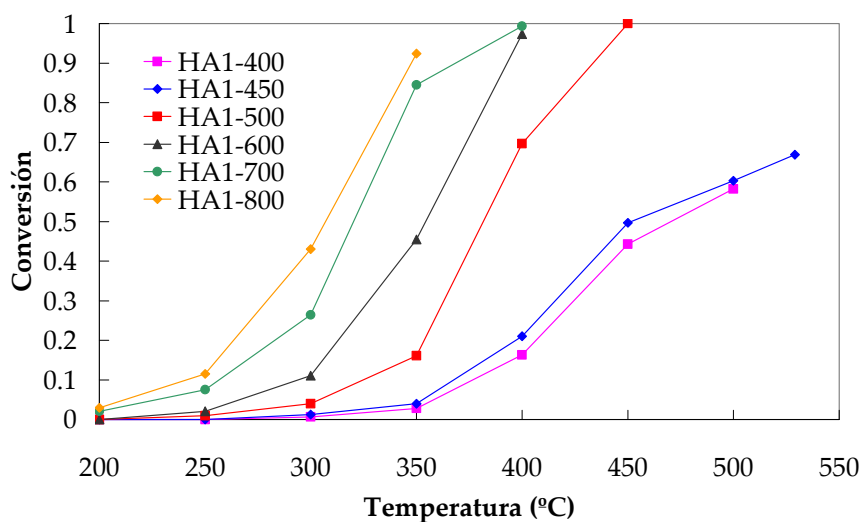


Figura 7.5. Conversión inicial de etanol ($P_{\text{EtOH}} = 0.02 \text{ atm}$) sobre los catalizadores obtenidos a relación de impregnación 1 y diferentes temperaturas de activación a un tiempo espacial de $0.101 \text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$ en un flujo de He.

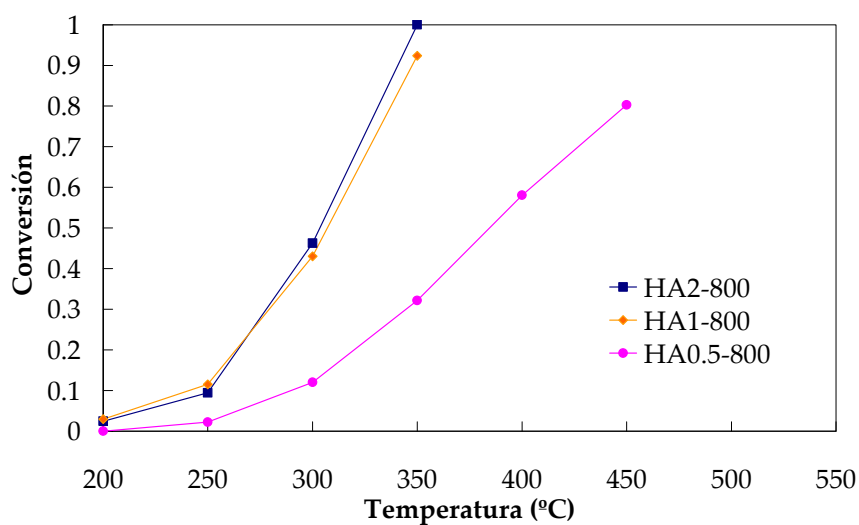


Figura 7.6. Conversión inicial de etanol ($P_{\text{EtOH}} = 0.02 \text{ atm}$) sobre los catalizadores obtenidos a temperaturas de activación de $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y diferentes relaciones de impregnación a un tiempo espacial de $0.101 \text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$ en flujo de He.

Hasta ahora se han mostrado conversiones de etanol inicial. No obstante, los catalizadores muestran desactivación durante la descomposición de etanol. La Figura 7.7 muestra la evolución de la conversión con el tiempo de reacción (TOS), en ensayos isotermos, para los diferentes catalizadores obtenidos con relación de impregnación de 1. Dada la reactividad inicial de cada catalizador, estos experimentos se han realizado a diferentes temperaturas para cada catalizador (ver leyenda de la figura). Se observa que todos los catalizadores sufren una desactivación más o menos rápida. Los catalizadores menos activos, y por tanto los que necesitan mayores temperaturas de reacción para alcanzar niveles de conversión similares al resto, son los que muestran una desactivación más rápida.

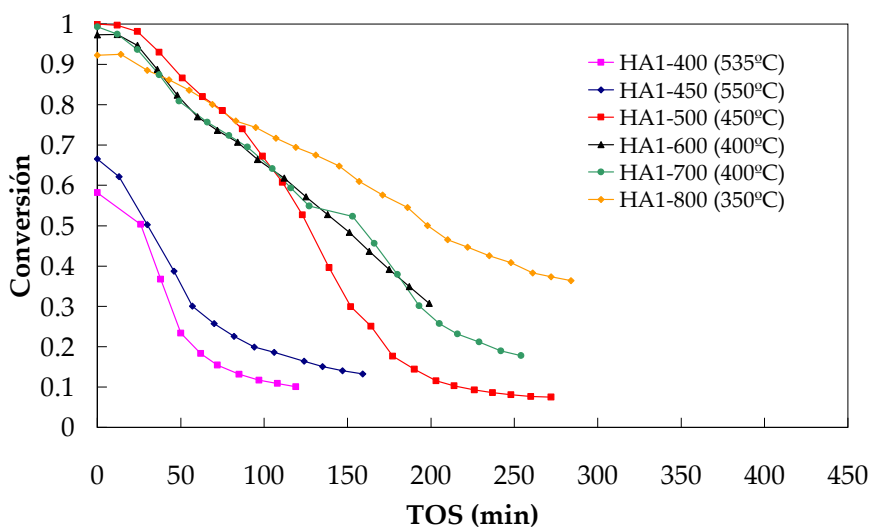


Figura 7.7. Evolución de la conversión con el tiempo de reacción (TOS) para los diferentes catalizadores obtenidos a relación de impregnación de 1 (ensayos isotermos).

La Figura 7.8 representa la evolución de la conversión de etanol con el TOS para los catalizadores obtenidos a una temperatura de activación de 800 °C. La velocidad de desactivación disminuye claramente al aumentar la relación de

impregnación, posiblemente debido a la mayor cantidad de fósforo que poseen los catalizadores preparados a relaciones de impregnación más altas. Otra posible explicación, es que la estructura porosa más ancha del carbón HA2-800 disminuya los efectos de la deposición de coque.

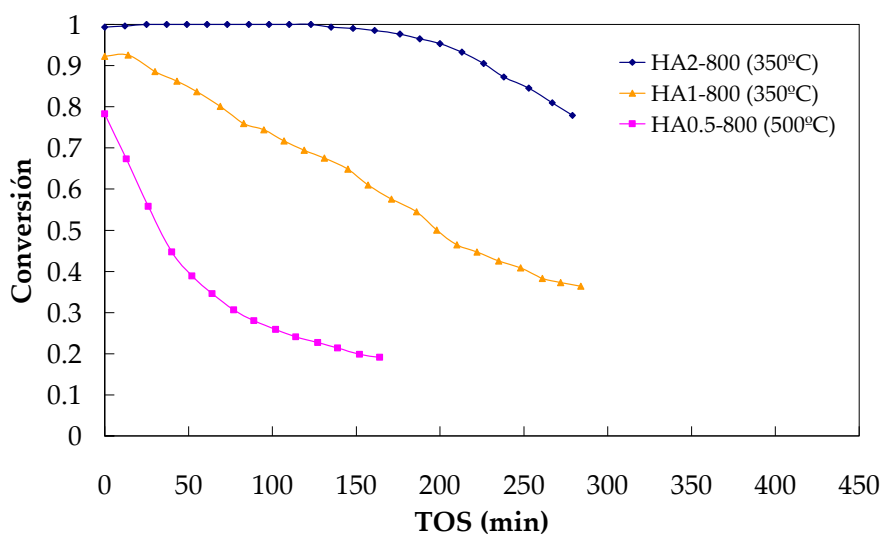


Figura 7.8. Evolución de la conversión con el TOS para los catalizadores obtenidos a una temperatura de activación de 800 °C.

Las dos causas más probables para la desactivación de estos catalizadores son:

(i) la reacción de deshidratación genera agua que a las temperaturas de reacción lava el fósforo superficial, disminuyendo la cantidad de sitios activos ácidos, disponibles, para la reacción de deshidratación y/o (ii) se produce carbono pirolítico que se deposita sobre los sitios activos, bloqueándolos y, reduciendo la actividad del catalizador. Para determinar cual de estos dos mecanismos de desactivación es más probable, se analizó la porosidad de alguno de los catalizadores antes y después la reacción. La Tabla 7.4 resume los parámetros característicos de la estructura porosa de catalizadores después de la reacción (nombrados como -EtOH-He). En la Tabla se

observa como en todos los casos se ha producido una reducción de la estructura porosa, fundamentalmente en los microporos, ya que los valores que sufren una reducción más significativa son los de V_t . Aunque el volumen de mesoporo también se reduce, su disminución es menos significativa. En el caso del catalizador HA2-800 esta disminución va acompañada de un aumento del A_{DR} y V_{DR} , determinados por adsorción de CO_2 , al contrario de lo que ocurre con los otros catalizadores. En efecto, el catalizador HA2-800 es el que presenta una porosidad más abierta, cuando ocurre la reacción parece que la deposición de carbono pirolítico produce un estrechamiento de la estructura que trae consigo un aumento de V_{DR} . Esto sugiere que la causa más probable de desactivación es la deposición de carbono pirolítico por descomposición (craqueo) de etanol, que se deposita en el interior de los microporos. Esto justificaría el mejor comportamiento del carbón HA2-800, que posee un volumen de mesoporo bastante elevado que le permite continuar mostrando valores de actividad importantes aunque parte de su microporo se haya cerrado.

Tabla 7.4. Parámetros característicos de la estructura porosa de los carbones activos después de reaccionar en un flujo de He.

	A_{BET} (m^2/g)	V_t (cm^3/g)	A_t (m^2/g)	V_{mes} (cm^3/g)	A_{DR} (m^2/g)	V_{DR} (cm^3/g)
HA1-500 (EtOH-He)	1039	0.435	149	0.133	455	0.173
HA0.5-800 (EtOH-He)	790	0.352	25	0.027	689	0.262
HA1-800 (EtOH-He)	1051	0.465	90	0.077	557	0.212
HA2-800 (EtOH-He)	867	0.242	422	0.651	526	0.200

Algunos de los catalizadores se han analizado por XPS, después de ser usados en reacción, con el objeto de estudiar posibles modificaciones en su composición química superficial. La Tabla 7.5 resume las concentraciones másicas superficiales (%) de algunos de los catalizadores después de la reacción. En todos los casos las concentraciones másicas superficiales de fósforo y oxígeno sufren una disminución

muy significativa, con respecto al catalizador fresco, después de la reacción. A su vez se observa un aumento de la cantidad de carbono, lo que apoya que ocurra la deposición de carbono pirolítico sobre los centros activos de los catalizadores, bloqueando parte de la estructura porosa.

Tabla 7.5. Concentraciones másicas superficiales (%) de algunos de los carbones usados en la descomposición de etanol.

	C1s	O1s	P2p
HA0.5-500 (EtOH-He)	93.68	5.28	1.04
HA1-500 (EtOH-He)	93.19	5.68	1.14
HA2-500 (EtOH-He)	92.89	6.23	0.88
HA0.5-800 (EtOH-He)	94.42	4.07	1.52
HA1-800 (EtOH-He)	89.92	6.61	3.48
HA2-800 (EtOH-He)	90.97	5.89	3.14

La Figura 7.9 representa los espectros XPS de la zona P2p para el catalizador HA1-500 antes y después de emplearse en la descomposición de etanol disuelto en He. Se observa claramente la reducción en la intensidad de la señal y como el máximo del pico P2p del catalizador usado se ha desplazado a menores energías de ligadura, probablemente como consecuencia de la deposición de carbono sobre el fósforo, aumentando la proporción relativa de grupos tipo C₃P.

Grunewald y Drago³⁷ estudiaron la conversión de etanol sobre catalizadores carbonosos. Cuando el etanol se diluía en N₂ y reaccionaba sobre el catalizador a 230 °C aparecía como producto mayoritario etileno. Sin embargo, en estas condiciones la actividad del catalizador descendía a cero en unas pocas horas. Al cambiar el flujo de N₂ por aire, el catalizador recuperaba su actividad inmediatamente, y se obtenían como productos mayoritarios acetaldehído y acetato de etilo. Los autores sugirieron

que los sitios activos de la superficie del carbón se reducían por el etanol y se regeneraban con el aire.

En este mismo sentido, Carrasco-Marín et al³⁸ analizaron la descomposición de etanol sobre carbones activos obtenidos a partir de hueso de aceituna y oxidados con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Los autores afirmaron que al comienzo de la reacción de descomposición, disminuía la cantidad de sitios activos disponibles para la deshidratación del etanol como consecuencia del H_2 que permanecía unido sobre ellos. La presencia de aire en los gases de reacción aumentaba la actividad a la deshidrogenación, porque el aire eliminaba este hidrógeno formando agua que inhibía la reacción de deshidratación.

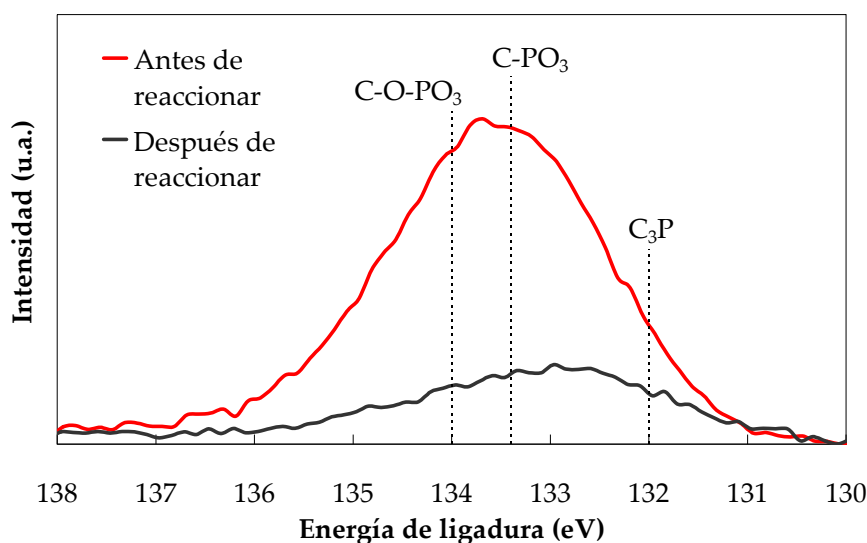


Figura 7.9. Zona P2p de los XPS del carbón HA1-500 antes y después de reaccionar en He.

La Figura 7.10 representa la conversión inicial de etanol empleando He como gas de reacción y la conversión en estado estacionario empleando aire como gas de

reacción frente a la temperatura sobre el catalizador HA2-800. El catalizador muestra actividades mayores en presencia de aire que cuando la reacción se hace en He, a pesar de que la curva para el aire se refiere a conversiones en estado estacionario y la de He se refiere a conversiones iniciales.

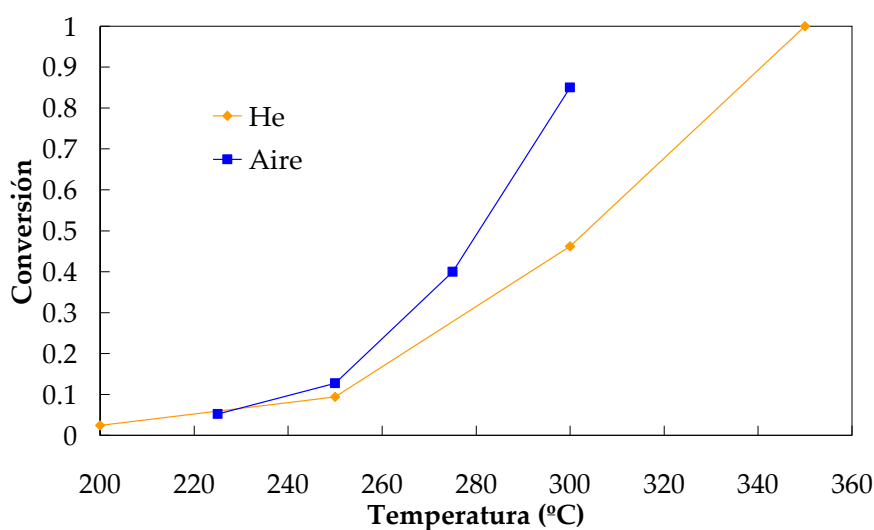


Figura 7.10. Conversión de etanol ($P_{\text{EtOH}} = 0.02 \text{ atm}$) sobre el catalizador HA2-800 a un tiempo espacial de $0.101 \text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$ en un flujo de He (conversiones iniciales) y de aire (conversiones en estado estacionario).

Por otro lado, en el caso de utilizar aire como gas de reacción, la actividad del catalizador no solo no decae con el tiempo de reacción sino que aumenta ligeramente tal y como se representa en la Figura 7.11. En esta Figura se observa como en los 350 minutos de reacción el catalizador no muestran ninguna disminución de su actividad, por lo que se puede concluir que en presencia de aire el catalizador no sufre desactivación.

En cuanto a la selectividad de la reacción, la introducción del aire como gas de reacción produce la aparición de acetaldehído como producto de deshidrogenación oxidativa, aunque en pequeñas cantidades.

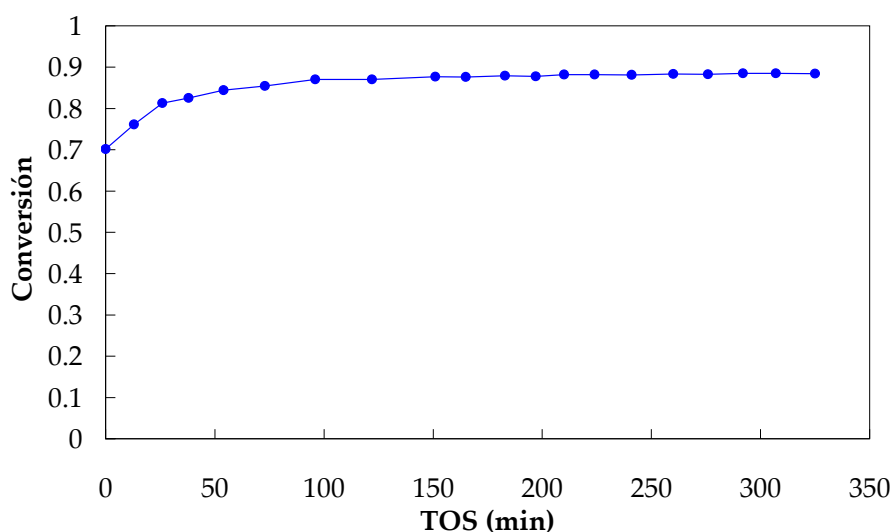


Figura 7.11. Evolución de la conversión con el TOS para el catalizador HA2-800 en aire ($T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Trabajando con He como gas de reacción, una vez desactivado el catalizador, contrariamente a lo que afirmaron Grunewald y Drago³⁷, la introducción de aire en los gases de reacción no aumenta significativamente la actividad. La Figura 7.12 representa la conversión de etanol y la selectividad a los diferentes productos frente al tiempo de reacción para el catalizador HA2-800 empleando como gas de reacción inicialmente aire, posteriormente He y, una vez que el catalizador se ha desactivado, de nuevo aire.

En la primera etapa del experimento, con aire como gas de reacción, el valor de la conversión permanece constante con el tiempo de reacción ($X_{\text{EtOH}} = 0.9$) y la

selectividad a etileno es prácticamente 100%. Una vez sustituido el flujo de aire por He, la conversión disminuye de forma progresiva hasta un valor aproximado del 5%. Una vez desactivado el catalizador, se sustituye el flujo de He de nuevo por aire. Sin embargo, la actividad del catalizador no se restituye sino que permanece prácticamente constante al nivel del 5%. Este comportamiento apoya la suposición de que en presencia de He el catalizador se desactiva por la deposición de carbono pirolítico procedente de la descomposición de etanol sobre los centros ácidos del catalizador. La selectivita cambia, manteniendo muy baja la de etileno, mientras que la de acetaldehído sube casi al 60% y la de dietil éter al 40%.

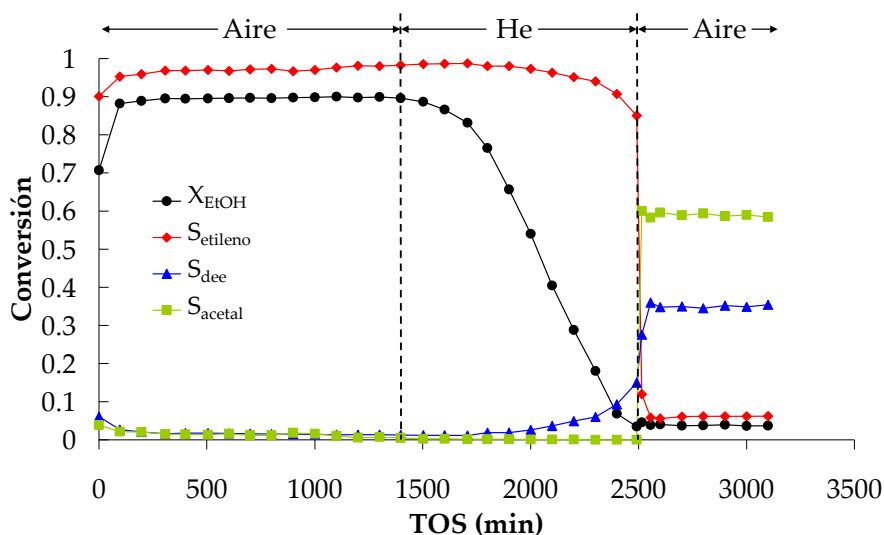


Figura 7.12. Evolución de la conversión de etanol y conversión a los diferentes productos con el TOS para el catalizador HA2-800 a 300 °C y $W/F_{EtOH} = 0.101$ g·s/μmol.

Las Figuras 7.13 (a), (b), (c) y (d) representan la conversión de etanol, X_{EtOH} , así como las conversiones a los diferentes productos ($X_{etileno}$, X_{dee} y X_{acetal} , para etileno, dietil éter y acetaldehído, respectivamente) con la presión parcial de etanol a la entrada, a 225, 250, 275 y 300 °C, respectivamente y para un tiempo espacial de 0.101

g-s/ μ mol, usando aire como gas de reacción. La conversión de etanol aumenta con la presión parcial de etanol a todas las temperaturas. Igualmente, la conversión hacia los diferentes productos aumenta con la presión parcial de etanol, aunque en el caso de la conversión a etileno, X_{etileno} , se aprecia que ésta permanece prácticamente constante para presiones parciales de etanol superiores a 0.02 atm. Únicamente a 225 °C y presiones parciales de etanol mayores a 0.03 atm, se obtiene como producto mayoritario el acetaldehído, es decir, predomina la deshidrogenación del etanol. Sin embargo, al aumentar la temperatura de reacción aumenta la selectividad a productos de deshidratación, etileno y dietil éter, de forma que para temperaturas iguales o superiores a 250 °C, la olefina es siempre el producto mayoritario, seguida del éter y por último cantidades más pequeñas de acetaldehído.

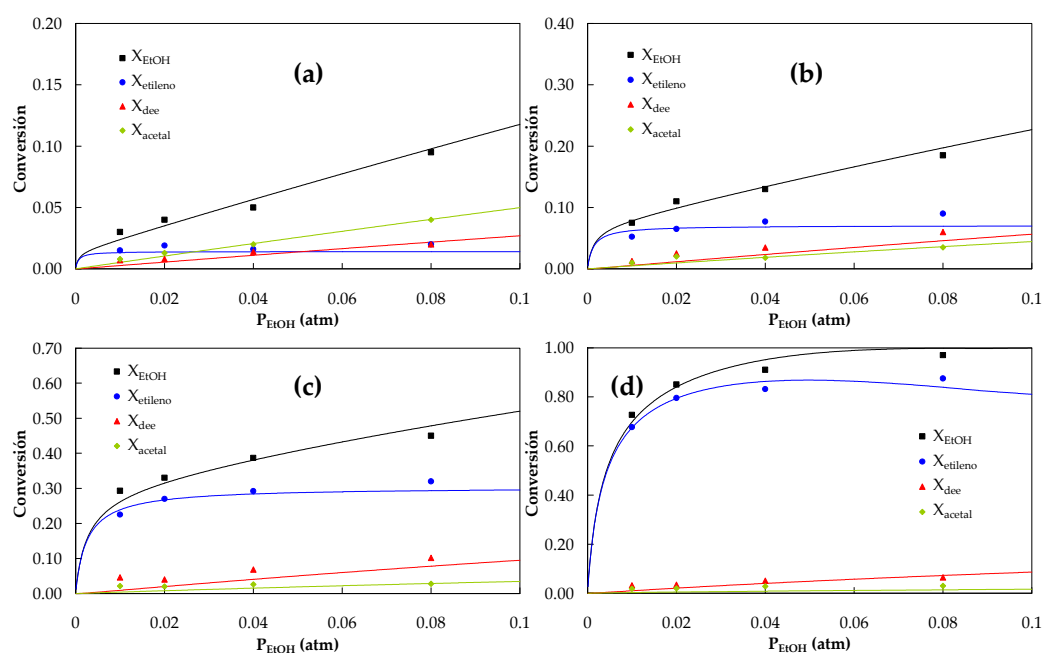


Figura 7.13. Conversión de etanol, X_{EtOH} , y conversión a los diferentes productos frente a la presión parcial de etanol, a (a) 225, (b) 250, (c) 275 y (d) 300 °C y a un tiempo espacial de 0.101 g-s/ μ mol.

Las Figuras 7.14 (a), (b), (c) y (d) representan la evolución de la conversión de etanol, X_{EtOH} , así como las conversiones a los diferentes productos, con el tiempo espacial, W/F_{EtOH} , a 225, 250, 275 y 300 °C, respectivamente y a una presión parcial de etanol de 0.02 atm usando como gas de reacción aire. Como se verse al aumentar el tiempo espacial en el intervalo estudiado, hasta 0.4 g·s/μmol, aumenta la conversión de etanol, X_{EtOH} , así como la conversión a cada uno de los productos.

El producto mayoritario es siempre el etileno, y solo a la menor temperatura estudiada, 225 °C, la selectividad a acetaldehído supera a la selectividad a éter. Al aumentar la temperatura de reacción aumenta la selectividad a olefina, de forma que a 300 °C, el etanol se descompone casi totalmente a etileno.

Las Figuras 7.15 (a), (b), (c) y (d) muestran la evolución de la conversión de etanol, X_{EtOH} , así como las conversiones a los diferentes productos frente a la presión parcial de vapor de agua a 225, 250, 275 y 300 °C respectivamente, para una presión parcial de etanol de 0.02 atm y un tiempo espacial de 0.101 g·s/μmol, usando aire como gas de reacción.

La presión parcial de vapor de agua se aumenta hasta un máximo de 0.1 atm (5 veces superior a la de etanol). La conversión de etanol disminuye ligeramente al aumentar la presión parcial de vapor de agua. En cuanto a los productos se aprecia una disminución de la selectividad hacia a etileno, con cambios poco significativos en las selectividad a éter y a acetaldehído.

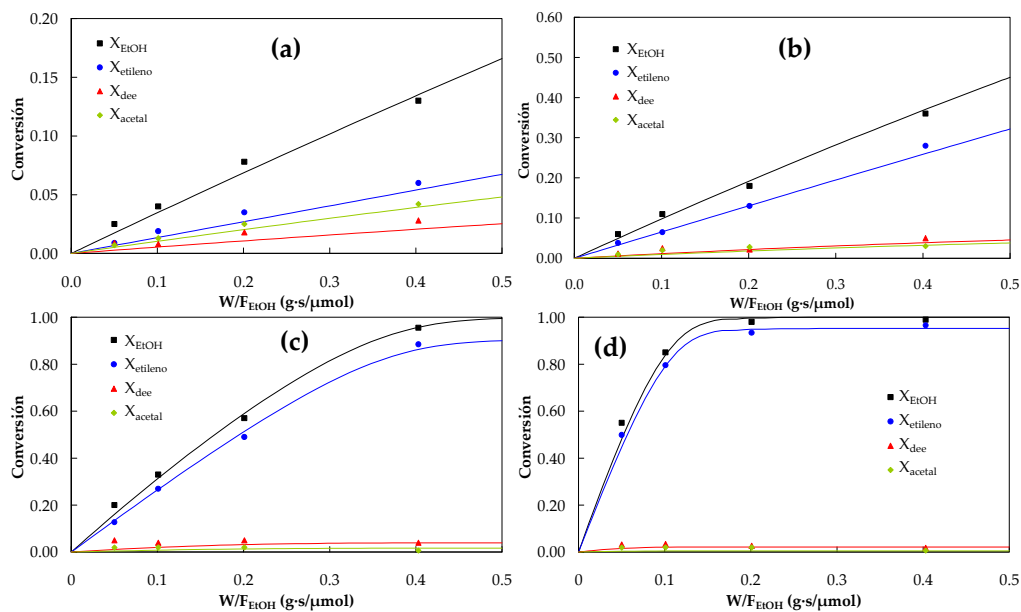


Figura 7.14. Evolución de la conversión de etanol, X_{EtOH} , y de la conversión a los diferentes productos con el tiempo espacial a (a) 225, (b) 250, (c) 275 y (d) 300 °C y $P_{EtOH} = 0.02$ atm.

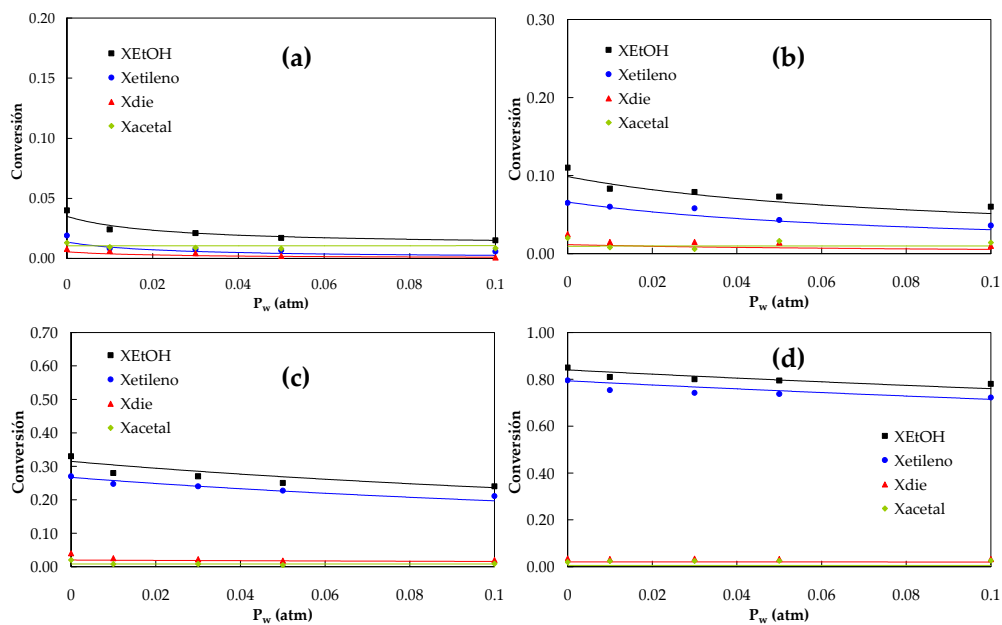


Figura 7.15. Conversión de etanol, X_{EtOH} , y conversión a los diferentes productos con P_w a (a) 225, (b) 250, (c) 275 y (d) 300 °C y $P_{EtOH} = 0.02$ atm y $W/F_{EtOH} = 0.101$ g-s/ μ mol.

Para el análisis de datos cinéticos se ha comprobado analíticamente la ausencia de problemas de difusión externa, empleando el número de Damköhler, Da , y el factor de eficacia externa, η_{ext} . Para la difusión en la película gaseosa, se obtuvo un Da igual a $2.13 \cdot 10^{-2}$ y un factor de eficacia externa de 0.979, por lo que las limitaciones por difusión externa pueden considerarse despreciables. La difusión interna se ha evaluado con el cálculo del factor de eficacia interna, η_{int} , que es función del módulo de Thiele, ϕ . En este caso, de nuevo en las condiciones más desfavorables se obtuvo un valor de ϕ de 0.799 que se corresponde con un factor de eficacia interna de 0.960. Así pues, los efectos de difusión interna también pueden considerarse despreciables.

Con el objeto de simplificar el estudio cinético, al igual que en los capítulos anteriores, se asumieron las siguientes suposiciones: (i) el reactor se considera como un reactor integral de flujo pistón, (ii) existe una distribución homogénea de los sitios activos sobre la superficie del catalizador, (iii) el catalizador trabaja en condiciones de estado estacionario, (iv) las limitaciones difusionales de transferencia de masa se pueden despreciar (como se ha comprobado anteriormente de forma teórica) y (v) los cambios de temperatura en el lecho del catalizador se suponen despreciables. A continuación se van a desarrollar las ecuaciones cinéticas del modelo utilizado.

Como la interpretación de los datos experimentales se ha realizado suponiendo un comportamiento integral del reactor, la ecuación de continuidad del reactor es la siguiente:

$$\frac{dX_{EtOH}}{d\left(\frac{W}{F_{EtOH}}\right)} = r_{EtOH} \quad (7.1)$$

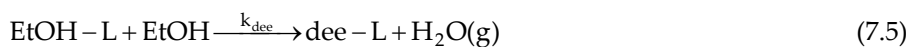
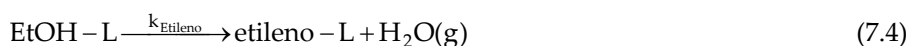
En esta ecuación r_{EtOH} representa la velocidad de reacción, X_{EtOH} es la conversión de etanol y W/F_{EtOH} el tiempo espacial del etanol con el catalizador (tiempo espacial).

Para el caso de la descomposición de etanol, se ha supuesto que la reacción superficial de deshidratación, para producir etileno, transcurre a través de un mecanismo E2. Esta suposición se basa en que los mecanismos de tipo E1, están menos favorecidos cuando se trata de carbones primarios, como el etanol. Debido a esto el mecanismo de tipo E1 es menos probable que el E2, en el que el grupo saliente OH^- y el protón β dejan la molécula en un único paso concertado. Los pasos elementales para el mecanismo que se propone se desarrollan a continuación:

- *Adsorción del etanol*



- *Reacción superficial*



- *Desorción de los productos de reacción*





Se asume que la adsorción de etanol se produce de forma molecular y en condiciones de quasi-equilibrio entre las fases adsorbidas y vapor. La formación de la molécula de etileno adsorbida se produce en un único paso concertado y que la desorción de las moléculas de etileno, dietil éter y acetaldehído es rápida.

En cambio a la vista de la reducción que se ha observado en la conversión de etanol al introducir vapor de agua en la corriente, se asume que a presiones relativas superiores a las que esta el agua producto de reacción las moléculas de agua se pueden adsorber sobre los sitios ácidos disminuyendo la conversión hacia los productos de deshidratación, por lo que la Ecuación (7.10) debe considerarse,



Realizando balances de materia para todas las especies y sitios activos (ácidos y básicos) se obtienen las siguientes ecuaciones de velocidad.

$$r_{\text{etileno}} = k_{\text{etileno}} \cdot \theta_{\text{EtOH}} = k_{\text{etileno}} \cdot \frac{K_L \cdot P_{\text{EtOH}}}{1 + K_L \cdot P_{\text{EtOH}} + K_w \cdot P_w} \quad (7.11)$$

$$r_{\text{dee}} = k_{\text{dee}} \cdot P_{\text{EtOH}} \cdot \theta_{\text{EtOH}} = k_{\text{dee}} \cdot \frac{K_L \cdot P_{\text{EtOH}}^2}{1 + K_L \cdot P_{\text{EtOH}} + K_w \cdot P_w} \quad (7.12)$$

$$r_{\text{acetal}} = k_{\text{acetal}} \cdot \theta'_{\text{EtOH}} = k_{\text{acetal}} \cdot \frac{K_{L'} \cdot P_{\text{EtOH}}}{1 + K_{L'} \cdot P_{\text{EtOH}}} \quad (7.13)$$

$$-r_{\text{EtOH}} = r_{\text{etileno}} + 2 \cdot r_{\text{dee}} + r_{\text{acetal}} \quad (7.14)$$

Los cálculos cinéticos, igual que en los capítulo anteriores, se han realizado utilizando el software Matlab 7.0 de The MathWorks™ usando un Runge-Kutta de 4º orden para la integración numérica combinado con un algoritmo de optimización de Levenberg-Marquardt^{39,40}, minimizando la función de error:

$$\Phi = \sum_i \left(X_i^{\text{exp}} - X_i^{\text{cal}} \right)^2 \quad (7.15)$$

donde X_i^{exp} son los valores de conversión obtenidos de forma experimental y X_i^{cal} la calculada mediante la optimización numérica. La dependencia de las constantes de velocidad y de equilibrio con la temperatura se pueden describir por las ecuaciones de Ahrrenius y Van't Hoff, respectivamente..

$$k_i = k_{i0} \exp\left(\frac{-E_{ai}}{RT}\right) \quad (7.16)$$

$$K_i = K_{i0} \exp\left(\frac{-\Delta H_i}{RT}\right) \quad (7.17)$$

El modelo reproduce adecuadamente los resultados experimentales, con valores bajos de error ($\Phi = 0.040$). Las Figuras 7.16 (a), (b), (c) y (d) representan la conversión simulada numéricamente frente a la conversión obtenida experimentalmente para el etanol, etileno, dietil éter y acetaldehído, respectivamente, para el carbón HA2-800.

Tanto para la conversión de etanol como para la conversión al producto mayoritario, el etileno, el modelo propuesto ajusta adecuadamente los resultados experimentales. En el caso de los productos minoritarios, dietil éter y acetaldehído, se observa una mayor dispersión de puntos respecto a la recta de pendiente 1, dado que los valores de conversión obtenidos para estos productos son muy pequeños (menores del 5%) los errores experimentales tiene un mayor peso. En las Figuras 7.13 a 7.15 se representan junto con los valores experimentales (símbolos) las curvas simuladas con el modelo propuesto (líneas), verificándose buen ajuste del modelo.

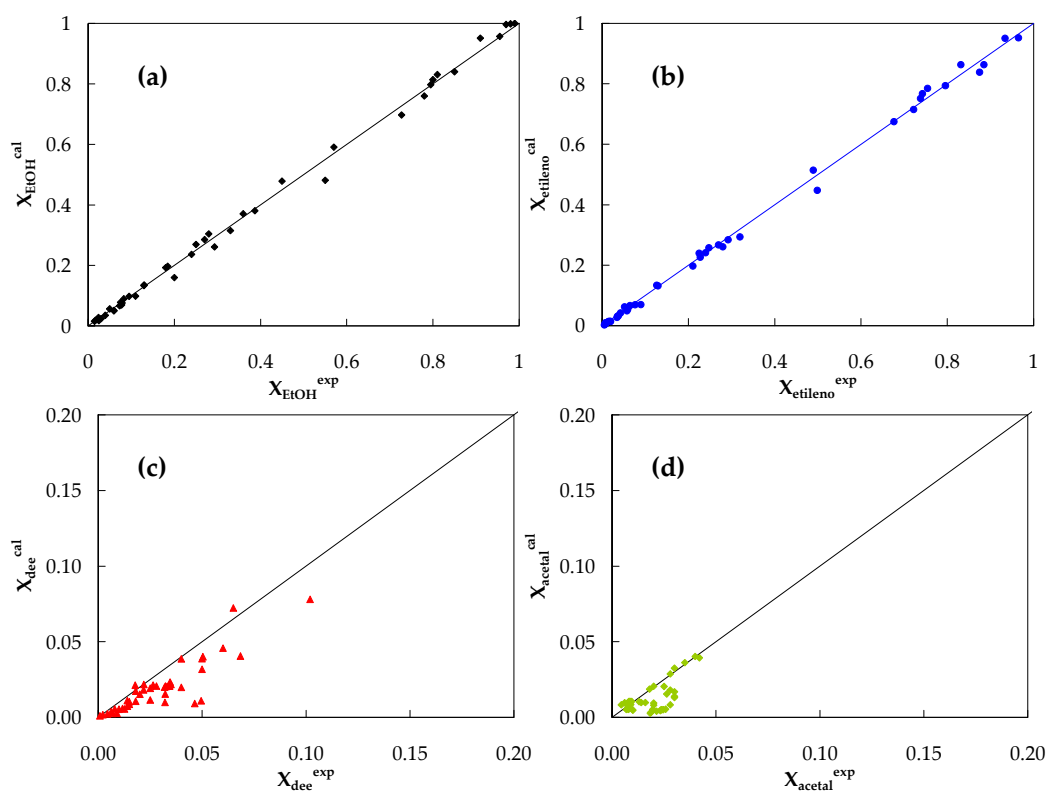


Figura 7.16. Conversión simulada frente a conversión experimental para (a) etanol, (b) etileno, (c) dietil éter y (d) acetaldehído.

Los valores de los parámetros cinéticos y termodinámicos obtenidos para el modelo propuesto se resumen en la Tabla 7.6. La energía de activación para la formación del etileno, es de 140 kJ/mol, mientras que las energías de activación de la formación del éter y de acetaldehído son de aproximadamente 70 kJ/mol. Estos valores son muy similares a las energías de activación aparentes obtenidas por Carrasco-Marín et al³⁸ para la descomposición de etanol sobre carbones activos obtenidos a partir de hueso de aceituna y oxidados con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Tabla 7.6. Parámetros cinéticos y termodinámicos obtenidos mediante el ajuste del modelo propuesto para la descomposición de etanol.

K_L	$K_{Lo} \text{ (atm}^{-1}\text{)}$	$1.06 \cdot 10^{-3}$
	$\Delta H_{EtOH-L} \text{ (kJ/mol)}$	-58.8
$K_{L'}$	$K_{L'o} \text{ (atm}^{-1}\text{)}$	$6.75 \cdot 10^{-14}$
	$\Delta H_{EtOH-L'} \text{ (kJ/mol)}$	-71.8
k_{etileno}	$k_{\text{etileno}o} \text{ (mol/g}\cdot\text{s)}$	$8.06 \cdot 10^{+7}$
	$E_{a\text{etileno}} \text{ (kJ/mol)}$	140.9
k_{dee}	$k_{\text{dee}o} \text{ (mol/g}\cdot\text{s}\cdot\text{atm)}$	$7.12 \cdot 10^{+1}$
	$E_{a\text{dee}} \text{ (kJ/mol)}$	70.6
k_{acetal}	$k_{\text{acetal}o} \text{ (mol/g}\cdot\text{s)}$	$9.79 \cdot 10^{+7}$
	$E_{a\text{acetal}} \text{ (kJ/mol)}$	73.0
K_w	$K_{wo} \text{ (atm}^{-1}\text{)}$	$6.26 \cdot 10^{-9}$
	$\Delta H_w \text{ (kJ/mol)}$	-99.8

Se ha comprobado que los parámetros termodinámicos obtenidos tienen sentido de acuerdo con los criterios establecidos en capítulos anteriores. Todas las entalpías de adsorción son negativas. Además, las entropías estándar de adsorción calculadas son negativas y menores en valor absoluto que las correspondientes entropías estándar en fase gas^{41,42}, obteniéndose valores de ΔS^0_{ad} de -56.9, -252.0 y -157.0 J/mol·K para la adsorción de etanol sobre sitios ácidos, básicos y adsorción de agua sobre sitios ácidos, respectivamente, mientras que las entropías estándar en fase

gas son 281.6⁴³ y 188.8 J/mol·K para etanol y agua, respectivamente. Así pues, se cumplen todos los requisitos propuestos.

7.3.4 Descomposición de metanol

Para la descomposición de metanol se ha empleado el catalizador HA2-800. Los experimentos se han realizado empleando aire como gas de reacción, ya que en el caso del metanol, es conocida la importante desactivación que se produce en el catalizador como consecuencia de la deposición de carbono pirolítico¹⁸⁻²⁰. En el caso de emplear He como gas de reacción, mayoritario en la mezcla, la actividad del catalizador caía prácticamente a cero después de unos pocos minutos de reacción. Empleando aire como gas portador se reduce la velocidad de desactivación del catalizador, aunque los catalizadores pierden actividad con el tiempo de reacción hasta alcanzar un estado estacionario, como se observa en la Figura 7.17. Esta Figura representa la evolución de la conversión de metanol frente al tiempo de reacción (TOS) para las temperaturas de reacción 300, 325 y 350 °C. Las condiciones empleadas en estos ensayos fueron una presión parcial de metanol de 0.029 atm y un tiempo espacial de 0.069 g·s/μmol. La desactivación del catalizador es más acentuada a mayores temperaturas de reacción. A 300 °C la conversión disminuye apenas un 5% desde la conversión inicial a la conversión del estado estacionario. Al aumentar la temperatura de reacción a 350 °C la conversión disminuye desde, aproximadamente, un 90% inicial hasta un 30% en el estado estacionario. En cuanto a la selectividad a los diferentes productos, en el caso de la descomposición de metanol sobre el catalizador HA2-800, se obtiene dimetil éter (dme) como único producto.

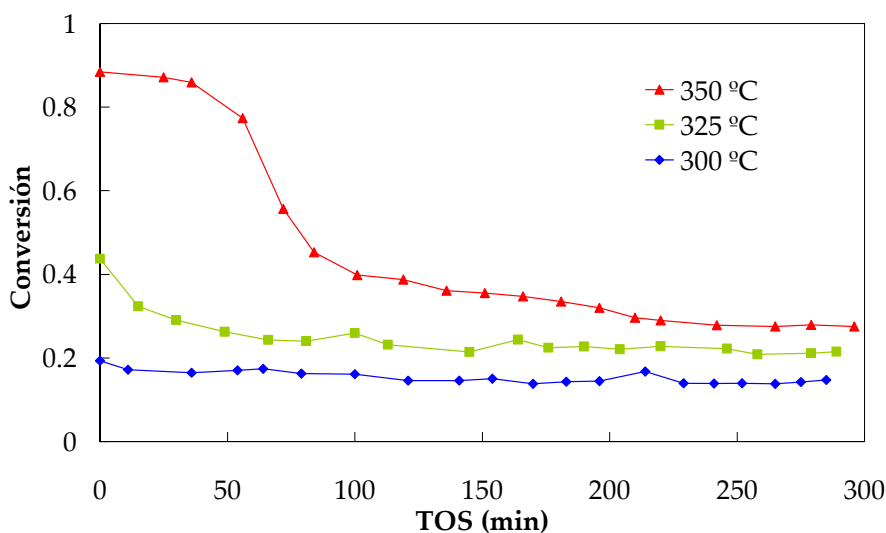


Figura 7.17. Evolución de la conversión de metanol con el tiempo de reacción (TOS) a diferentes temperaturas de reacción sobre el catalizador HA2-800 (presión parcial de entrada de metanol de 0.029 atm y un tiempo espacial de 0.069 g·s/μmol).

Al igual que se hizo para la descomposición etanol, se ha analizado la estructura porosa del carbón HA2-800 después de que se haya usado en la deshidratación de metanol a una temperatura de 350 °C, empleando He o aire como de gas de reacción. La Tabla 7.7 resume los parámetros característicos de la estructura porosa de los catalizadores usados. Si se comparan estos parámetros con los del catalizador fresco (Tabla 7.2) se observa que en el caso de emplear He como gas de reacción, el comportamiento es muy similar al previamente analizado para el etanol, es decir, se produce una reducción de la estructura porosa, posiblemente como consecuencia de la deposición de carbono pirolítico procedente del craqueo de las moléculas de metanol. Sin embargo, en el caso de emplear aire, no solo no se aprecia disminución de la estructura porosa, sino que ésta se desarrolla levemente. Esto se debe posiblemente a que en las condiciones en las que se produce la reacción, 350 °C y

21% de O₂, se consigue una leve gasificación del sustrato que se traduce en un moderado desarrollo de la estructura porosa. Esta gasificación ha de ser muy leve puesto que no se aprecia cambio en la masa de catalizador después de la reacción y no se han apreciado por espectrometría de masas cantidades significativas de CO y/o CO₂ en los productos de reacción.

Tabla 7.7. Parámetros característicos de la estructura porosa del carbón HA2-800 después de reaccionar en He y aire.

	A_{BET} (m²/g)	V_t (cm³/g)	A_t (m²/g)	V_{mes} (cm³/g)	A_{DR} (m²/g)	V_{DR} (cm³/g)
HA2-800 (MeOH-He)	837	0.248	357	0.508	325	0.124
HA2-800 (MeOH-O₂)	1174	0.349	512	0.706	462	0.176

La superficie del catalizador después de usado en la descomposición de metanol, a 350 °C, con He o aire como gas de reacción, se ha estudiado por XPS. Las concentraciones másicas superficiales se muestran en la Tabla 7.8. En ambos casos se observa una reducción significativa de la cantidad de fósforo superficial. En el caso en el que se utiliza He en la reacción, se produce un importante aumento de la cantidad de carbono superficial, por deposición de carbono pirolítico, mientras que en el caso en el que se usa aire lo que aumenta significativamente es el oxígeno superficial, por oxidación de la superficie del carbón con formación de complejos superficiales oxigenados.

Tabla 7.8. Concentraciones másicas superficiales (%) del carbón HA2-800 usado en la descomposición de metanol en He o aire.

	C1s	O1s	P2p
HA2-800 (MeOH-He)	93.94	4.21	1.84
HA2-800 (MeOH-O₂)	82.05	15.89	2.05

La Figura 7.18 representa los XPS de la zona P2p del carbón HA2-800 antes y después de reaccionar con el metanol, empleando como gas de reacción He y aire. Cuando la reacción tiene lugar en presencia de He, el máximo del espectro se desplaza a menores energías de ligadura, características de grupos de fósforo con menores contenidos en oxígeno como C-PO₃ y C₃P. En cambio, cuando la reacción tiene lugar en aire, el máximo del espectro se desplaza hacia mayores energías de ligadura, con una mayor contribución de grupos del tipo C-O-PO₃.

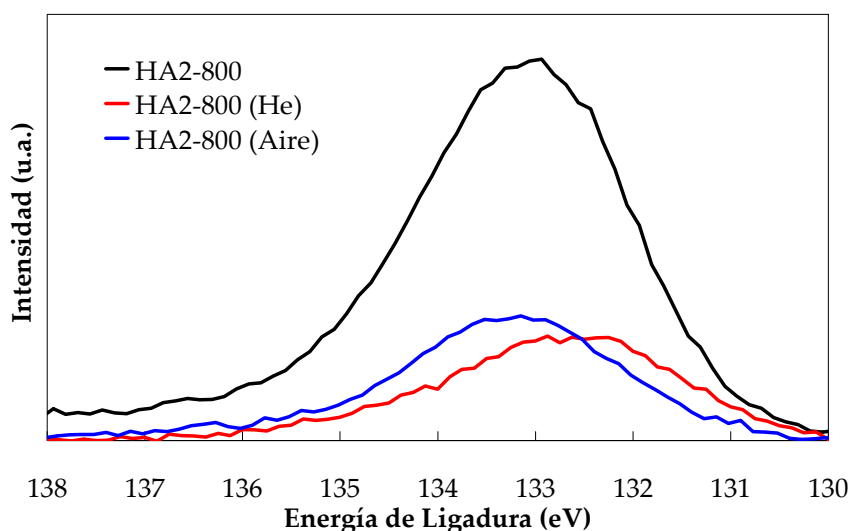


Figura 7.18. Zona P2p de los XPS del carbón HA2-800 antes y después de reaccionar en la deshidratación de metanol empleando como gas de reacción He y aire.

La Figura 7.19 representa la evolución de la conversión de metanol frente al tiempo espacial sobre el catalizador HA2-800, a diferentes temperaturas y una presión parcial de metanol de 0.029 atm, usando aire como gas de reacción. La conversión aumenta al aumentar el tiempo espacial, para todas las temperaturas ensayadas. En todos los casos la selectividad fue del 100% a DME. Las máximas conversiones alcanzadas son aproximadamente del 50%. A temperaturas superiores a 350 °C se

comienza a producirse una leve pero significativa oxidación del carbón, por lo que no se ha superado esta temperatura de trabajo.

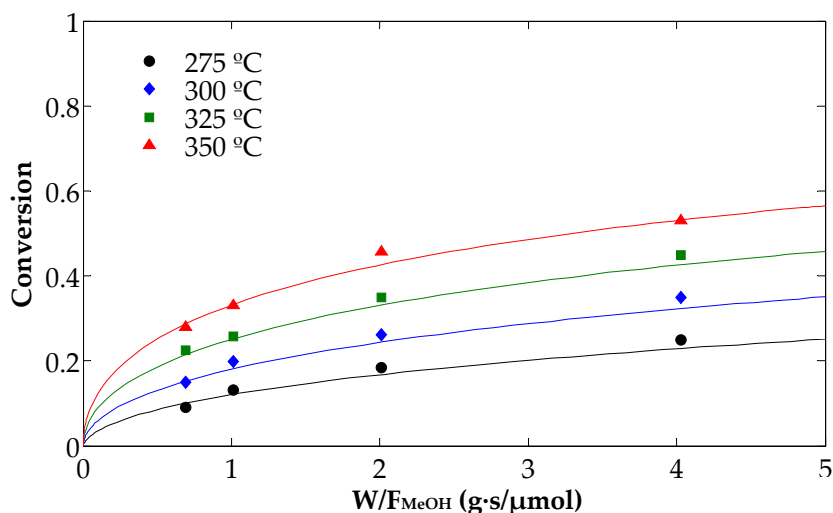


Figura 7.19. Evolución de la conversión de metanol con el tiempo espacial sobre el catalizador HA2-800 a diferentes temperaturas y una presión parcial de metanol a la entrada de 0.029 atm.

La Figura 7.20 representa la conversión de metanol frente a la presión parcial de éste hasta valores de 0.1 atm, sobre el carbón HA2-800 a diferentes temperaturas y un tiempo espacial de 0.069 $g \cdot s / \mu mol$, usando aire como gas de reacción. La conversión de metanol aumenta con la presión parcial del mismo, para todas las temperaturas.

Igual que ocurría anteriormente, la selectividad ha sido del 100% a DME en todos los casos. Además, tampoco se alcanzan conversiones superiores al 50%, en ningún caso, como consecuencia de la limitación de temperatura que impone la oxidación del catalizador.

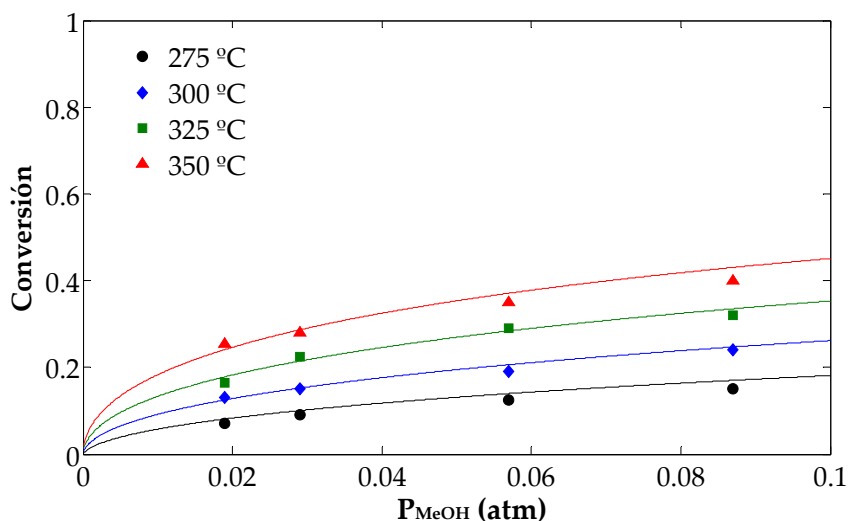


Figura 7.20. Conversión de metanol frente a la presión parcial de metanol a la entrada sobre el carbón HA2-800 a diferentes temperaturas y un tiempo espacial de 0.069 g·s/μmol.

La Figura 7.21 muestra la influencia de la presencia de vapor de agua en la alimentación al reactor. Esta Figura representa la conversión de metanol en función de la presión parcial de agua, P_w , desde 0 hasta 0.1 atm, para una presión parcial de metanol de 0.029 atm y un tiempo espacial de 0.069 g·s/μmol. De la misma manera que para el etanol, la conversión de metanol disminuye ligeramente al aumentar la presión parcial de vapor de agua, dentro del intervalo de temperaturas estudiado (275-350 °C). En cuanto a la selectividad, no se observa ningún cambio, sólo se produce dme como único producto de deshidratación.

La ausencia de efectos limitaciones difusionales se evaluó teóricamente de la misma manera a como se realizó para el resto de alcoholes. Por otro lado, las suposiciones y metodología de cálculo son las ya mencionadas para el estudio cinético de la descomposición de etanol.

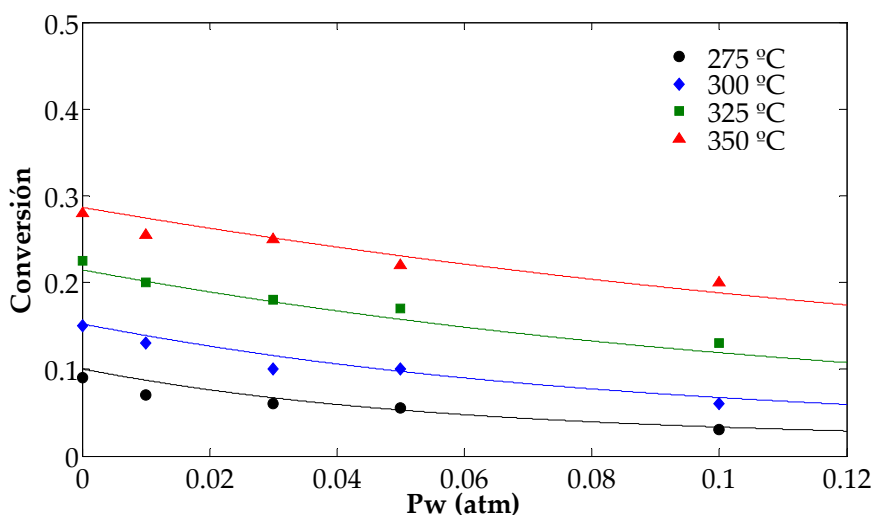


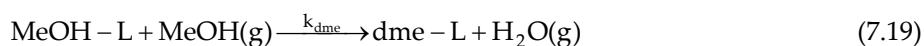
Figura 7.21. Conversión de metanol en función de la presión parcial de agua a la entrada a diferentes temperaturas para una presión parcial de metanol constante de 0.029 atm y un tiempo espacial de 0.069 g·s/μmol.

En el caso del metanol, los resultados experimentales se han ajustado a un mecanismo de tipo Eley-Rideal, en el que la reacción superficial se produce entre una molécula de metanol adsorbida sobre un sitio activo y otra molécula de metanol en fase gas para producir una molécula de DME, esto es una reacción de tipo SN_2 . Se asume que las moléculas de DME permanecen adsorbidas sobre los sitios activos por lo que tendrán que tenerse en cuenta en el balance de sitios.

- *Adsorción de metanol*



- *Reacción superficial*



- Desorción del *dme*



Se asume que la adsorción de metanol se produce de forma molecular y en condiciones de quasi-equilibrio entre las fases adsorbidas y vapor. Al igual que en el caso del etanol, al introducir vapor de agua en la corriente de entrada se produce una reducción en la conversión de metanol, por lo que, se asume que a presiones relativas superiores a las que está el agua que se forma como producto de reacción las moléculas de agua se pueden adsorber sobre los sitios ácidos, disminuyendo la conversión, por lo que la Ecuación (7.21) debe considerarse en la formulación de las ecuaciones de velocidad del modelo propuesto.



Realizando balances de materia para todas las especies y sitios activos se obtienen la siguiente ecuación de velocidad:

$$r_{\text{dme}} = k_{\text{dme}} \cdot P_{\text{MeOH}} \cdot \theta_{\text{MeOH}} = k_{\text{dme}} \cdot \frac{K_L \cdot P_{\text{MeOH}}^2}{1 + K_L \cdot P_{\text{MeOH}} + K_{\text{dme}} \cdot P_{\text{dme}} + K_w \cdot P_w} \quad (7.22)$$

$$-r_{\text{EtOH}} = 2 \cdot r_{\text{dme}} \quad (7.23)$$

El modelo propuesto reproduce adecuadamente los resultados experimentales con valores bajos de error ($\Phi = 0.009$). La Figura 7.22 representa la conversión de metanol simulada numéricamente con el modelo propuesto frente a la conversión

obtenida experimentalmente usando el carbón HA2-800 como catalizador. Se observa que el ajuste es correcto ya que los puntos apenas se separan de la diagonal.

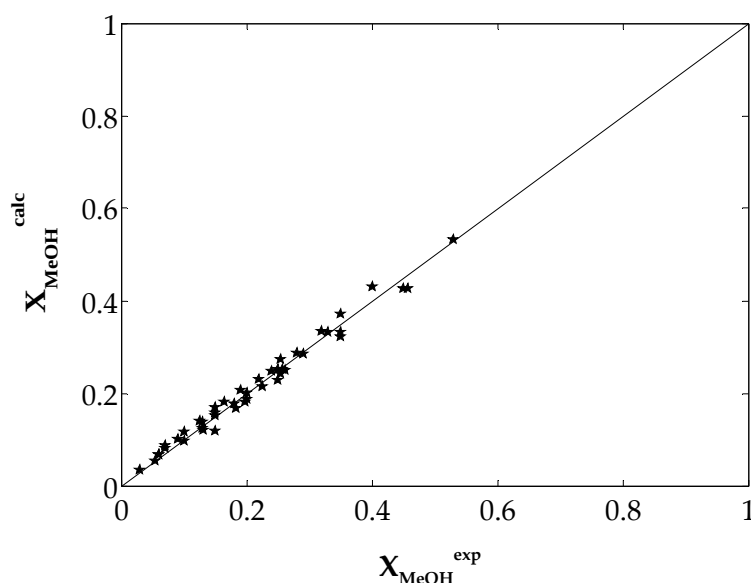


Figura 7.22. Conversión de metanol simulada frente a conversión experimental.

En las Figuras 7.19 a 7.21 se han representado junto con los valores experimentales (símbolos) la simulación de las conversiones (líneas), comprobándose que el modelo reproduce satisfactoriamente los resultados experimentales.

Los valores de los parámetros cinéticos y termodinámicos obtenidos en la interpretación de los datos cinéticos se resumen en la Tabla 7.9. La energía de activación para la formación de dme es 145 kJ/mol, superior a las energías de activación aparentes obtenidas por Moreno-Castilla et al⁴⁴ (65-110 kJ/mol) para la deshidratación de metanol a dme sobre diferentes carbones activos oxidados con H_2O_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ y HNO_3 . Los parámetros termodinámicos obtenidos cumplen los criterios que les dan sentido físico, como son: entalpías de adsorción negativas,

entropías estándar de adsorción, también, negativas (-169.90, -15.36 y -31.34 J/mol·K para metanol, dme y agua, respectivamente) y entropías menores en valor absoluto que las entropías estándar en fase gas (239.9, 266.4 y 188.0 J/mol·K para metanol, dme y agua, respectivamente).

Tabla 7.9. Parámetros cinéticos y termodinámicos obtenidos mediante el ajuste del modelo propuesto para la deshidratación de metanol.

K_L	$K_{Lo} \text{ (atm}^{-1}\text{)}$	$1.32 \cdot 10^{-9}$
	$\Delta H_{MeOH-L} \text{ (kJ/mol)}$	-238.77
k_{dme}	$k_{dmeo} \text{ (mol/g} \cdot \text{s} \cdot \text{atm)}$	$1.06 \cdot 10^{+10}$
	$E_{dme} \text{ (kJ/mol)}$	144.08
K_{dme}	$K_{dmeo} \text{ (atm}^{-1}\text{)}$	$1.57 \cdot 10^{-1}$
	$\Delta H_{dme} \text{ (kJ/mol)}$	-178.73
K_w	$K_{wo} \text{ (atm}^{-1}\text{)}$	$2.30 \cdot 10^{-2}$
	$\Delta H_w \text{ (kJ/mol)}$	-169.97

7.4 Conclusiones

Se han preparado catalizadores carbonosos ácidos por activación química, con H_3PO_4 , de un residuo de hueso de aceituna. Relaciones de impregnación altas generan carbones con un mayor desarrollo de porosidad, especialmente de los poros más anchos. Los análisis de XPS han revelado que la cantidad de fósforo superficial, que queda sobre la superficie de los carbones activos, aumenta tanto con la relación de impregnación como con la temperatura de activación. Los análisis de FTIR confirman la presencia de fósforo en forma de grupos fosfato y/o polifosfato, y los XPS sugieren que el fósforo se encuentra formando grupos C-O- PO_3 , C- PO_3 y C_3P . Al aumentar la temperatura de activación, el pico P2p del XPS se desplaza a menores energías de ligadura, lo que indica que aumenta la proporción de grupos C- PO_3 y C_3P .

La descomposición catalítica de etanol sobre los catalizadores ácidos preparados genera principalmente productos de deshidratación, mayoritariamente etileno, aunque a conversiones bajas se puede obtener una alta selectividad a dietil éter. En ausencia de oxígeno el catalizador sufre una progresiva desactivación, más o menos rápida en función del catalizador y de las condiciones de análisis. Al emplear aire como gas de reacción se produce un aumento significativo de la actividad y no se aprecia desactivación. El uso del aire en la mezcla de reacción no afecta a la selectividad a conversiones altas, si bien a conversiones bajas se obtiene una cantidad significativa de acetaldehído como producto de deshidrogenación oxidativa cuya selectividad va disminuyendo al aumentar la conversión. Los resultados experimentales se han ajustado a un modelo cinético que incluye una reacción de eliminación tipo E2 para la formulación de etileno y una reacción de sustitución tipo SN_2 para la formación de dietil éter, a partir del cual se han calculado los parámetros cinéticos y termodinámicos.

En el caso del metanol, el catalizador empleado sufre desactivación incluso cuando se usa aire en la mezcla de reacción. La descomposición de metanol genera únicamente dimetil éter como producto de deshidratación. Se ha supuesto un modelo cinético que considera que la reacción superficial se produce entre una molécula de metanol adsorbida y otra molécula de metanol en fase gas, SN_2 , obteniéndose una energía de activación próxima a los 145 kJ/mol.

Bibliografía

- ¹ CB Phillips, R Datta. Production of ethylene from hydrous etanol on H-ZSM.5 under mild conditions. *Ind Eng Chem Res* **1997**, 36, 4466-4475.
- ² Y Gucbilmez, T Dogu, S Balci. Ethylene and acetaldehyde production by selective oxidation of ethanol using mesoporous V-MCM-41 catalysts. *Ind Eng Chem Res* **2006**, 45, 3496-3502.
- ³ G Chen, S Li, F Jiao, Q Yuan. Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over TiO₂/γ-Al₂O₃ catalysts in microchannel reactors. *Catal Today* **2007**, 125, 111-119.
- ⁴ F Ancillotti, E Pescarollo, E Szatmari, L Lazar. MTBE from butadiene-rich C₄'s. *Hydrocarbon Process* **1987**, Dec, 50-53.
- ⁵ JA Reid, DR McPhaul. Control contaminants in olefin feedstocks and products. *Hydrocarbon Process* **1996**, Jul, 45-53.
- ⁶ R Le Van Mao. Catalytic conversión aqueous etanol to ethylene. US Patent 4.873.392, 1989.
- ⁷ SD Kim, SC Baek, Y-J Lee, K-W Jun, MJ Kim, IS Yoo. Effect of γ-alumina content on catalytic performance of modified ZSM-5 for dehydration of crude methanol to dimethyl ether. *Appl Catal A* **2006**, 309, 139-143.
- ⁸ TA Semelsberger, KC Ott, RL Borup, HL Greene. Role of acidity on the hydrolysis of dimethyl ether (DME) to methanol. *Appl Catal B* **2005**, 61, 281-287.
- ⁹ V Vishwanathan, K-W Jun, J-W Kim, H-S Roh. Vapour phase dehydration of crude methanol to dimethyl ether over Na-modified H-ZSM-5 catalysts. *Appl Catal A* **2004**, 276, 251-255.
- ¹⁰ DM Brown, BL Bhatt, TH Hsiung, JJ Lewnard, FJ Waller. Novel technology for the synthesis of dimethyl ether from syngas. *Catal Today* **1991**, 8, 279-304.
- ¹¹ WW Kaeding, SA Butter. Production of chemicals from methanol : I. Low molecular weight olefins. *J Catal* **1980**, 61, 155-164.
- ¹² G Cai, Z Liu, R Shi, C He, L Yang, C Sun, Y Chang. Light alkenes from syngas via dimethyl ether. *Appl Catal A* **1999**, 125, 29-38.
- ¹³ BH minor, TE Chisolm, GS Shelay. US Patent 5 480 572 ,1996.
- ¹⁴ AM Rouhi. Amoco, haldor topsoe develop dimethyl ether as alternative diesel fuel. *Chem Eng News* **1995**, 73, 37-39.
- ¹⁵ N Inoue, Y Ohno. A view of future synthetic fuel oil - 5. Dimethyl ether synthesis technology. *Petrotech* **2001**, 24, 319-322.
- ¹⁶ M Xu, JH Lunsford, DW Goodman, A Bhattacharyya. Synthesis of dimethyl ether, DME, from methanol over solid-acid catalysts. *Appl Catal A* **1997**, 149, 289-301.

- ¹⁷ T Takeguchi, K Yanagisawa, T Inui, M Inoue. Effect of the property of solid acid upon syngas-to-dimethyl ether conversion on the hybrid catalysts composed of Cu–Zn–Ga and solid acids. *Appl Catal A* **2000**, 192, 201-209.
- ¹⁸ AG Gayubo, AT Aguayo, M Olazar, R Vivanco, J Bilbao. Kinetics of the irreversible deactivation of the HZSM-5 catalyst in the MTO process. *Chem Eng Sci* **2003**, 58, 5239-5249.
- ¹⁹ AG Gayubo, AT Aguayo, A Alonso, A Atutxa, J Bilbao. Reaction scheme and kinetic modelling for the MTO process over a SAPO-18 catalyst. *Catal Today* **2005**, 106, 112-117.
- ²⁰ AT Aguayo, AG Gayubo, R Vivanco, M Olazar, J Bilbao. Role of acidity and microporous structure in alternative catalysts for the transformation of methanol into olefins. *Appl Catal A* **2005**, 283, 197-207.
- ²¹ AM Puziy, OI Poddubnaya, A Martínez-Alonso, F Suárez-García, JMD Tascón. Surface chemistry of phosphorous-containing carbons of lignocellulosic origin. *Carbon* **2005**, 43, 2857-2868.
- ²² T Vernersson, PR Bonelli, EG Cerrella, AL Cukierman. Arundo donax cane as a precursor for activated carbons preparation by phosphoric acid activation. *Bioresource Technol* **2002**, 83, 95-104.
- ²³ M Jagtoyen, F Derbyshire. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation. *Carbon* **1998**, 36, 1085-1087.
- ²⁴ J Blanco Castro, PR Bonelli, EG Cerilla, AL Cukierman. Phosphoric acid activation of agricultural residues and bagasse from sugar cane: Influence of the experimental conditions on adsorption characteristics of activated carbons. *Ind Eng Chem Res* **2000**, 39, 4166-4172.
- ²⁵ JM Rosas, J Bedia, J Rodríguez-Mirasol, T Cordero. Preparation of hemp-derived activated carbon monoliths. Adsorption of water vapor. *Ind Eng Chem Res* **2008**, 47, 1288-1296.
- ²⁶ JM Rosas, J Bedia, J Rodríguez-Mirasol, T Cordero. Preparation of hemp-derived activated carbon monoliths. Adsorption of water vapor. *Ind Eng Chem Res* **2008**, 47, 1288-1296.
- ²⁷ J Coates. *Interpretation of infrared spectra, a practical approach*. En: RA Meyers , editor. Encyclopedia of analytical chemistry. Chichester: John Wiley & Sons Ltd; 2000. pp 10815–10837.
- ²⁸ J Zawadzki. *Infrared spectroscopy in surface chemistry of carbons*. En: Thrower PA, editor. Chemistry and physics of carbon, vol. 21. New York: Marcel Dekker; 1989, pp 147–386.
- ²⁹ P Vinke, M van der Eijk, M Verbree, AF Voskamp, H van Bekkum H. Modification of the surfaces of a gas activated carbon and a chemically activated carbon with nitric acid, hypochlorite, and ammonia. *Carbon* **1994**, 32, 675–686.
- ³⁰ MS Solum, RJ Pugmire, M Jagtoyen, F Derbyshire. Evolution of carbon structure in chemically activated wood. *Carbon* **1995**, 33, 1247–54.
- ³¹ Spectroscopic Tools, <http://www.chem.unipotsdam.de/tools/index.html>.

- ³² LJ Bellamy. *The infra-red spectra of complex molecules*. Nueva York: Wiley; 1954
- ³³ DEC Corbridge. Infra-red analysis of phosphorus compounds. *J Appl Chem* **1956**, 6, 456–465.
- ³⁴ G Socrates. *Infrared characteristic group frequencies*. Nueva York: Wiley; 1994.
- ³⁵ R Xie, B Qu, K Hu. Dynamic FTIR studies of thermo-oxidation of expandable graphite-based halogen-free flame retardant LLDPE blends. *Polym Degrad Stabil* **2001**, 72, 313–321.
- ³⁶ S Bourbigot, M Le Bras, R Delobel. Carbonization mechanisms resulting from intumescence-part II. Association with an ethylene terpolymer and the ammonium polyphosphate–pentaerythritol fire retardant system. *Carbon* **1995**, 33, 283–294.
- ³⁷ GC Grunewald, RS Drago. Carbon molecular sieves as catalysts and catalyst supports. *J Am Chem Soc* **1991**, 113, 1636–1639.
- ³⁸ F Carrasco-Marín, A Mueden, C Moreno-Castilla. Surface-treated activated carbons as catalysts for the dehydration and dehydrogenation reactions of ethanol. *J Phys Chem B* **1998**, 102, 9239–9244.
- ³⁹ K Levenberg, .A method for the solution of certain non-linear problems in least squares. *Q Appl Math* **1944**, 2, 164–168.
- ⁴⁰ D Marquardt. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *SIAM J Appl Math* **1963**, 11, 431–441.
- ⁴¹ M Boudart, DE Meras, MA Vannice. Kinetics of heterogeneous catalytic reactions. *Ind Chem Belge* **1967**, 32, 281–284.
- ⁴² MA Vannice, SH Hyun, B Kalpalci, WC Liauh. Entropies of adsorption in heterogeneous catalytic reactions *J Catal* **1979**, 56, 358–362.
- ⁴³ JA Deon. *Lange's Handbook of Chemistry*. 15th ed., McGraw-Hill (1999) p. 6.42.
- ⁴⁴ C Moreno-Castilla, F Carrasco-Marín, C Parejo-Pérez, MV López Ramón. Dehydration of methanol to dimethyl ether catalyzed by oxidized activated carbons with varying surface acidic character. *Carbon* **2001**, 39, 869–875

8 Catalizadores de Pd soportados sobre carbón activo. Oxidación catalítica.

En este capítulo se estudia la preparación de catalizadores de Pd soportados sobre carbones activos obtenidos mediante activación química con H_3PO_4 de dos residuos lignocelulósicos, la cáscara de cítrico y la lignina kraft. La deposición de la fase activa sobre los carbones activos se realizó mediante el método de la humedad incipiente, utilizando PdCl_2 como precursor. La masa de PdCl_2 se ajustó, en todos los casos, para que la cantidad final de Pd en los carbones fuese, aproximadamente, de un 0.5% en masa. Se analizó la influencia de un tratamiento térmico a elevada temperatura (900°C) antes y después de la impregnación con Pd sobre las propiedades y la actividad catalítica de los catalizadores obtenidos. Los catalizadores se caracterizaron empleando técnicas de adsorción de gases (N_2 y CO_2), XPS, DTP, SEM, TEM y análisis termogravimétrico para la comprobar resistencia a la oxidación, una propiedad fundamental de cara a sus aplicaciones en procesos de oxidación catalítica. La activación con H_3PO_4 produce carbones activos con una cantidad

significativa de fósforo superficial, en forma de grupos C-O-P, C-P-O y C₃P. La presencia de estos grupos aumenta la resistencia a la oxidación de los sustratos carbonosos, evitando la oxidación de los mismos durante los ensayos de oxidación catalítica. Los análisis TEM confirman la presencia de nanopartículas de Pd bien distribuidas, con tamaños entre 5 y 20 nm. Se han obtenido, por tanto, catalizadores con un elevado desarrollo de la estructura porosa (hasta 1400 m²/g), elevada resistencia a la oxidación y con una buena dispersión de nanopartículas de Pd. Finalmente, se realizaron ensayos de oxidación catalítica de CO y de benceno, tolueno y xileno (BTX), relacionando la actividad con las propiedades de los catalizadores. Además, se ha realizado un estudio cinético para la oxidación de CO y tolueno con los mejores catalizadores.

8.1 Antecedentes

Los cítricos son uno de los productos agrícolas más importantes en muchas partes del mundo, incluidos algunos países desarrollados. Concretamente, España es el principal exportador y uno de los principales países en el procesado de cítricos a nivel mundial, con más de 6 millones de toneladas de cítricos recolectadas anualmente. Una proporción significativa de esta producción se destina a actividades de transformación, como la fabricación de zumos o mermeladas. Estos procesos productivos generan una cantidad considerable de residuos de cáscaras y pieles cuya valorización es aconsejable.

Por otro lado, la lignina es uno de los constituyentes básicos de la madera y otras materias vegetales. El contenido en lignina de las plantas es variable según la especie; y dentro de una misma especie varía según la porción de árbol que se tome.

No obstante, se puede considerar que, aproximadamente, el 25 % de los materiales lignocelulósicos es lignina. Su misión fundamental es cementar las fibras de celulosa de la madera y proporcionar rigidez a las mismas. La fabricación de pastas químicas de celulosa constituye la fuente más importante de lignina. Los dos procesos químicos más utilizados por la industria papelera son el proceso al bisulfito y el proceso al sulfato. De este último se obtiene la llamada pasta kraft, que es la de mayor importancia comercial dentro del sector, generándose como subproducto la denominada lignina kraft. La lignina disuelta en las lejías negras, usualmente se quema, previa evaporación, dentro del ciclo de recuperación de reactivos, aprovechándose su poder calorífico. La posibilidad de procesar parte de estas lejías negras por métodos alternativos resulta muy interesante para estas industrias, ya que permite elevar la capacidad de producción de pasta sin necesidad de readaptar la línea de evaporación, lo que requeriría fuertes inversiones. Una posible vía de aprovechamiento es su uso como materia prima en procesos termoquímicos, debido a su gran producción y a que presenta un alto contenido en carbono^{1,2}.

El empleo de residuos biomásicos para la preparación de carbones activos presenta como ventajas la valorización de residuos potencialmente contaminantes que, además, tienen un bajo coste y son recursos renovables. Son, por tanto, numerosos los estudios recogidos en la bibliografía sobre la producción de carbones activos a partir de diferentes residuos biomásicos como huesos de frutas, cáscaras de frutos secos, cáscara de coco, huesos de aceituna y lignina, entre otros muchos³⁻¹⁸.

Los carbones activos se utilizan frecuentemente como soporte de catalizadores de metales preciosos en la industria química fina^{19,20}, ya que su empleo conlleva una serie de ventajas importantes. Su estabilidad es considerablemente mayor que la de

otros soporte inorgánico como la sílice o la alúmina²¹. Otro factor importante, desde el punto de vista económico, es la recuperación del metal precioso una vez finalizada la vida útil del catalizador. En el caso de los soportes carbonosos es suficiente con quemar el soporte para obtener unas cenizas con elevada concentración del metal que permitan una recuperación viable económicamente²². Además esta solución es adecuada desde el punto de vista medioambiental, puesto que evita la acumulación de grandes cantidades de residuos sólidos en vertedero y no contribuye al aumento neto de CO₂ en la atmósfera, puesto que los carbones se han obtenido a partir de residuos biomásicos.

Las características del catalizador final están influenciadas, por un lado, por las propiedades del soporte: contenido en cenizas, estructura porosa, relación C/H, naturaleza y concentración de grupos superficiales, todas ellas fuertemente dependientes del proceso de activación^{23,24}. Por otro lado, también tiene un importante efecto en la actividad y selectividad del catalizador final, el precursor del metal precioso utilizado²⁵. Los tratamientos ácidos sobre los soportes carbonosos reducen el contenido en cenizas y el nivel de impurezas, produciendo grupos oxigenados superficiales que favorecen la dispersión del metal en el catalizador final^{26,27}.

En este capítulo estudia la preparación y caracterización de catalizadores de Pd soportados sobre carbones activos. El soporte carbonoso se ha obtenido mediante activación química con H₃PO₄ de dos residuos biomásicos, la cáscara de cítrico y la lignina kraft. Los catalizadores obtenidos se han empleado en reacciones de oxidación catalítica de monóxido de carbono y de diferentes compuestos orgánicos volátiles (COVs).

8.2 Procedimiento experimental

Los residuos de cáscara de cítrico (CC) procedentes del valle del Guadalhorce (Málaga, España) se lavaron y secaron a temperatura ambiente durante un mes. Posteriormente, se molieron para mejorar la eficacia del proceso de impregnación. La lignina kraft de eucalipto (LK) fue proporcionada por la Empresa Nacional de Celulosa de España (ENCE). Los análisis elemental e inmediato de los residuos empleados como materia prima se recogen en la Tabla 8.1.

Tabla 8.1. Características analíticas de la cáscara de cítrico (CC) y la lignina kraft (LK) empleadas.

	Cáscara de cítrico (CC)	Lignina kraft (LK)
Análisis Inmediato (b.s. %)		
Carbono Fijo	29.4	35.2
Volátiles	66.7	52.4
Cenizas	3.9	12.4
Análisis Elemental (b.s.l.m.m. %)		
C	49.7	64.4
H	6.4	5.0
S	--	1.2
N	0.9	--
O*	43.0	29.4

b.s.: base seca

b.s.l.m.m.: base seca y libre de materia mineral

*: calculado por diferencia

Ambos residuos se impregnaron a temperatura ambiente con la cantidad necesaria de solución acuosa al 85% de H_3PO_4 para obtener una relación de impregnación de 3 y se secaron durante 24 horas a 80 °C, en estufa. La activación de las muestras impregnadas se llevó a cabo en un horno tubular de laboratorio en atmósfera inerte (N_2), con un flujo de 150 cm³ STP/min. La temperatura de activación se estableció en 500 °C y se mantuvo durante 2 horas. La velocidad de calentamiento

utilizada fue de 10 °C/min. Transcurrido el tiempo de activación, las muestras se enfriaron en atmósfera de N₂. Las muestras activadas se lavaron con agua destilada a 60 °C para extraer el agente activante y liberar la estructura porosa. Los carbones activos resultantes, CC3-500 y LK3-500, se secaron en estufa a 80 °C y se pesaron para calcular el rendimiento del proceso de activación, relación entre la masa de carbón activo respecto a la masa de precursor.

Una parte de cada uno de los carbones preparados se sometió a un tratamiento térmico (TT) a elevada temperatura en un horno tubular, incrementando la temperatura desde temperatura ambiente hasta 900 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y bajo un flujo de N₂ (150 cm³ STP/min). Una vez alcanzados los 900 °C la muestra se enfría en atmósfera de N₂. Los carbones activos obtenidos se nombraron como CC3-500-TT y LK3-500-TT, según provengan de cáscara de cítrico o lignina kraft, respectivamente.

Una vez obtenidos los carbones se procede a depositar sobre ellos el Pd como fase activa empleando el método de la humedad incipiente (Apartado 2.1.4). Se prepararon catalizadores con un 0.5% en peso de Pd, empleando como precursor de la fase activa una solución acuosa de PdCl₂ (acidulada con HCl para aumentar la solubilidad del PdCl₂). Los catalizadores finales se obtiene tras un proceso de reducción con hidrógeno (400 °C, 3 h, N₂/H₂=3/1) y se nombraron como CC3-500-Pd, LK3-500-Pd, CC3-500-TTPd y LK3-500-TTPd.

La influencia del tratamiento térmico de los catalizadores se estudió antes y después de la deposición de la fase activa de Pd. Así, los catalizadores CC-500-Pd y LK3-500-Pd se sometieron a un tratamiento térmico en atmósfera de N₂ a 900 °C,

obteniéndose dos nuevos catalizadores, CC3-500-PdTT y LK3-500-PdTT, respectivamente.

La Figura 8.1 recoge los diferentes tratamientos y la nomenclatura de los diferentes soportes y catalizadores obtenidos a partir de los residuos lignocelulósicos estudiados, cáscara de cítrico y lignina kraft.

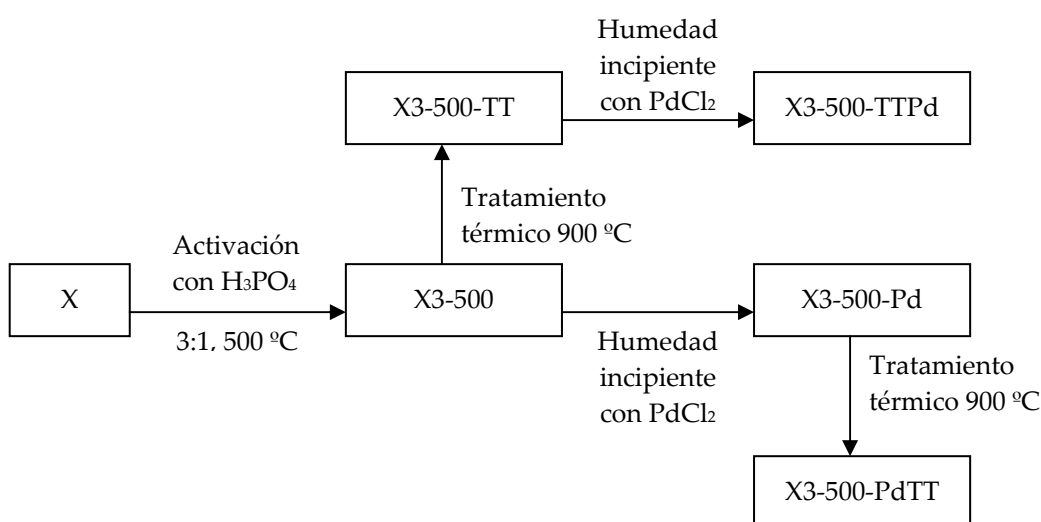


Figura 8.1. Esquema del procedimiento experimental y notación de los carbones activos y los catalizadores obtenidos a partir de los residuos biomásicos (X=LK para lignina kraft y X=CC para cáscara de cítrico).

La estructura porosa de los carbones activos y catalizadores se caracterizó mediante adsorción de N_2 y CO_2 y su química superficial por análisis de XPS. La morfología y estructura de las distintas muestras se estudiaron mediante microscopia SEM y TEM, respectivamente. Para el análisis de la resistencia a la oxidación se realizaron ensayos termogravimétricos. Las muestras, previamente desgasificadas, se oxidaron en atmósfera de aire ($150\text{ cm}^3\text{ STP/min}$) desde temperatura ambiente hasta 900 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min .

Los ensayos de oxidación catalítica se realizaron a presión atmosférica en un microreactor de cuarzo de lecho fijo (d.i. 4 mm), situado en el interior de un horno tubular vertical con control de temperatura. En el caso de la oxidación catalítica de CO se utilizaron 200 mg de catalizador diluidos en 1 g de SiC para evitar la formación de sobrecalentamientos locales. Se emplearon concentraciones de CO en el rango de 2000 a 10000 ppm, con un 2% de O₂, utilizando He como gas de dilución, y un flujos totales en el rango de 50 a 200 cm³/min. Las concentraciones de CO y CO₂ en los gases de salida del reactor se cuantificaron empleando un espectrómetro de masas (Omnistar, Pfeiffer Vacuum). Se ha realizado un estudio cinético de la oxidación catalítica de CO con el catalizador más activo.

Los ensayos de oxidación catalítica de COVs se realizaron en el mismo microreactor, empleándose 150 mg de catalizador diluido en 1g de SiC. Las concentraciones de benceno, tolueno y xileno fueron de 1000 ppm diluidas en aire, con un flujo total de 100 cm³ STP/min.

Con el catalizador más activo se realizó un estudio cinético de la oxidación de tolueno, variando las concentración de entrada entre 250 y 1000 ppm y los tiempos espaciales entre 1.081 y 4.325 g·s/μmol. Las concentraciones de reactivos y productos en los gases de salida se cuantificaron mediante un espectrómetro de masas (Omnistar, Pfeiffer Vacuum) y un cromatógrafo de gases (AutoSystem, Perkin Elmer columna HP-1 de 50 m de longitud y un detector de ionización de llama).

8.3 Resultados y discusión

El rendimiento de activación de la cáscara de cítrico fue de 33.40%, mientras que para la lignina kraft se obtuvo un rendimiento del 44.40%. Si bien ambos valores están dentro de aquellos habitualmente recogidos en la bibliografía, el mayor rendimiento obtenido para el carbón activo LK3-500 se puede justificar en base al mayor contenido en carbono que presenta su precursor (Tabla 4.1). El rendimiento del proceso de tratamiento térmico a 900 °C fue del 72.80% para el LK3-500-TT y del 76.32% para el CC3-500-TT.

8.3.1 Estructura porosa

La Figura 8.2 representa las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los carbones activos y catalizadores preparados. Estos materiales presentan una estructura microporosa con una contribución muy significativa de mesoporosidad, como indica el incremento en la cantidad de N₂ adsorbido a presiones relativas intermedias y altas, especialmente, para los carbones obtenidos a partir de lignina kraft (serie LK). Todas las isothermas presentan una curva redondeada a bajas presiones relativas (P/P_0 aproximadamente 0.02), lo que indica la presencia de una microporosidad ancha.

En la Figura 8.2 se observa, claramente, que los carbones activos y los catalizadores obtenidos a partir de la lignina kraft adsorben, en todo el rango de presiones relativas, P/P_0 , cantidades superiores de N₂ que aquellos obtenidos a partir de cáscara de cítrico. Esto indica que las muestras obtenidas a partir de lignina kraft poseen una estructura porosa más desarrollada que las de cáscara de cítrico.

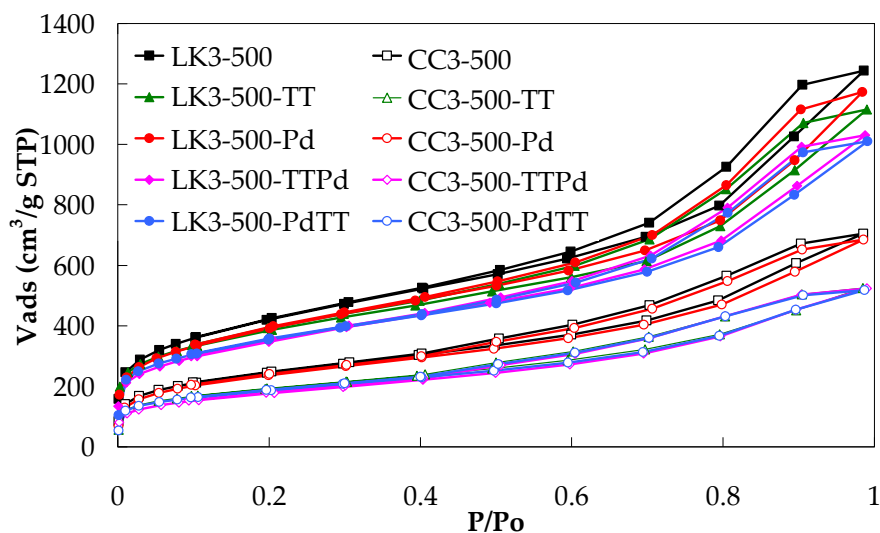


Figura 8.2. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de las muestras obtenidas de LK (símbolos rellenos) y CC (símbolos huecos).

Comparando las isotermas de N_2 de LK3-500 y CC3-500 con las de estos carbones activos tratados térmicamente LK3-500-TT y CC3-500-TT, respectivamente, se comprueba que estos últimos adsorben una menor cantidad de N_2 en todo el rango de presiones relativas, de lo que se deduce que estos presentan una estructura porosa menos desarrollada. El tratamiento térmico origina en el carbón activo una reducción de área como consecuencia de la contracción de su estructura porosa. El tratamiento térmico hasta 900 °C produce una reorganización del sólido que resulta en un estrechamiento de la estructura porosa²⁸.

En la mayoría de los casos, se observa que al depositar el Pd se produce una ligera reducción en la cantidad de N_2 adsorbido. Esta disminución de la cantidad adsorbida se debe a la oclusión de parte de los poros por el Pd, lo que reduce la

superficie susceptible de ser ocupada por el N₂. La disminución es pequeña debido a que la cantidad de Pd depositada también es pequeña, 0.5% de Pd en masa.

Finalmente, si se comparan las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores LK3-500-TTPd y LK3-500-PdTT, con aquellas para los catalizadores CC3-500-TTPd y CC3-500-PdTT, se observa que son muy parecidas, indicando que el orden en que se realice la deposición de la fase activa y el tratamiento térmico no influye, al menos, en lo que a desarrollo de la estructura porosa se refiere.

Los parámetros característicos de la estructura porosa de los materiales obtenidos se resumen en la Tabla 8.2. Los carbones obtenidos a partir de cáscara de cítrico muestran valores de V_{DR} ligeramente superiores que los de V_t , lo que sugiere la presencia de una estructura microporosa más estrecha en estos carbones que para aquellos obtenidos a partir de lignina kraft, los cuales presentan valores similares de los volúmenes de microporos V_t y V_{DR} . De todos, el catalizador LK3-500-Pd es el que presenta un valor más elevado de área superficial total, A_{BET} , más de 1400 m²/g, con una contribución muy significativa de área externa, A_t , más de 800 m²/g. Hay que destacar, también, el notable desarrollo de mesoporosidad producido en estos materiales, especialmente, para aquellos preparados a partir de lignina kraft, con volúmenes de mesoporos superiores a 1 cm³/g.

Como ya se ha mencionado, durante la activación con ácido fosfórico se produce la formación de fosfatos y polifosfatos que conectan y entrecruzan fragmentos de biopolímeros. Estos grupos expanden la estructura del carbón, produciendo el desarrollo de estructura porosa^{29,30}. Para los carbones obtenidos en este estudio, la relación de impregnación utilizada es elevada (R=3), se produce una mayor

inserción de ésteres fosfato, lo que resulta en una mayor expansión de la estructura porosa, generándose carbones con una estructura porosa ancha y una mayor contribución de los poros más grandes.

Tabla 8.2. Parámetros característicos de la estructura para carbones activos y catalizadores obtenidos a partir de LK y CC.

Muestra	A_{BET} (m²/g)	V_t (cm³/g)	A_t (m²/g)	V_{mes} (cm³/g)	A_{DR} (m²/g)	V_{DR} (cm³/g)
LK3-500	1521	0.293	912	1.501	748	0.285
LK3-500-TT	1375	0.273	800	1.271	688	0.262
LK3-500-Pd	1417	0.270	858	1.360	611	0.232
LK3-500-TTPd	1248	0.220	804	1.223	601	0.229
LK3-500-PdTT	1269	0.247	753	1.146	665	0.253
CC3-500	881	0.130	602	0.876	417	0.159
CC3-500-TT	683	0.105	459	0.636	398	0.151
CC3-500-Pd	856	0.126	585	0.838	394	0.150
CC3-500-TTPd	632	0.071	476	0.670	333	0.127
CC3-500-PdTT	664	0.095	456	0.646	399	0.152

8.3.2 Química superficial

Caracterizada la estructura porosa de los carbones activos y de los catalizadores preparados, se procedió a realizar un análisis químico de su mediante la técnica de XPS.

Los XPS revelan la presencia de C, O, N y P en la superficie de todas las muestras, así como, Pd en los catalizadores, después de depositar esta fase activa en los carbones activos. En la Tabla 8.3 se representan las concentraciones másicas superficiales, en porcentaje, obtenidas tras aplicar un análisis cuantitativo de los espectros de XPS para cada una de las muestras.

Tabla 8.3. Concentración másica superficial (%) obtenida por XPS de las muestras de las series LK y CC.

Muestra	C1s	O1s	Pd3d	N1s	P2p
LK3-500	84.48	11.47	-	0.35	3.70
LK3-500-TT	82.80	11.71	-	0.75	4.74
LK3-500-Pd	86.27	9.90	0.43	0.28	3.12
LK3-500-TTPd	84.77	9.50	0.50	0.77	4.46
LK3-500-PdTT	83.45	9.44	0.52	0.60	5.99
CC3-500	84.78	10.93	-	0.56	3.73
CC3-500-TT	83.97	10.00	-	0.70	5.33
CC3-500-Pd	87.78	8.49	0.37	0.67	2.75
CC3-500-TTPd	85.86	9.09	0.40	0.54	4.11
CC3-500-PdTT	84.23	8.76	0.58	0.55	5.88

El carbono es el elemento mayoritario en los carbones activos y los catalizadores estudiados. El segundo elemento más abundante es el oxígeno, con una concentración cercana al 10%, que implica la presencia de grupos oxigenados en la superficie de los materiales obtenidos. El fósforo, como se ha indicado, proviene del proceso de activación, en el que se forman grupos fosfato y otros similares sobre la superficie del carbón. El nitrógeno aparece en una menor proporción, ya que es un componente minoritario de las materias primas utilizadas. El porcentaje en peso de Pd en los catalizadores toma valores muy cercanos al 0.5%. Esto confirma, que en principio, el proceso de deposición de la fase activa y su posterior fijación a la superficie de los carbones se ha realizado de forma correcta y que el Pd se ha distribuido de forma más o menos uniforme sobre la superficie de los carbones activos, que actúan como soporte.

La Figura 8.3 representa los espectros P2p de los materiales carbonosos obtenidos a partir de lignina kraft, de ellos se deduce que el fósforo superficial se encuentra, fundamentalmente, en forma de grupos C-O-PO₃ (134.0 eV) y C-PO₃ (133.4 eV), con menores cantidades de grupos C₃P (132.0 eV), como se ha indicado

previamente para la activación de otros residuos lignocelulósicos con H_3PO_4 ³⁰. La presencia de una pequeña cantidad de pentóxido de fósforo, P_2O_5 (135.7 eV), no puede ser totalmente descartada en base a los XPS. El tratamiento térmico produce un desplazamiento del máximo del espectro P2p a menores energía de ligadura, debido a la descomposición de grupos superficiales C-O-PO_3 , produciendo una cantidad significativa de grupos C-PO_3 y C_3P . La deposición del Pd sobre la superficie de los carbones con el proceso final de reducción, produce el efecto contrario, desplazando el máximo del espectro P2p hacia energías de ligadura más altas. Un comportamiento similar se ha observado para los carbones obtenidos a partir de cáscara de cítrico.

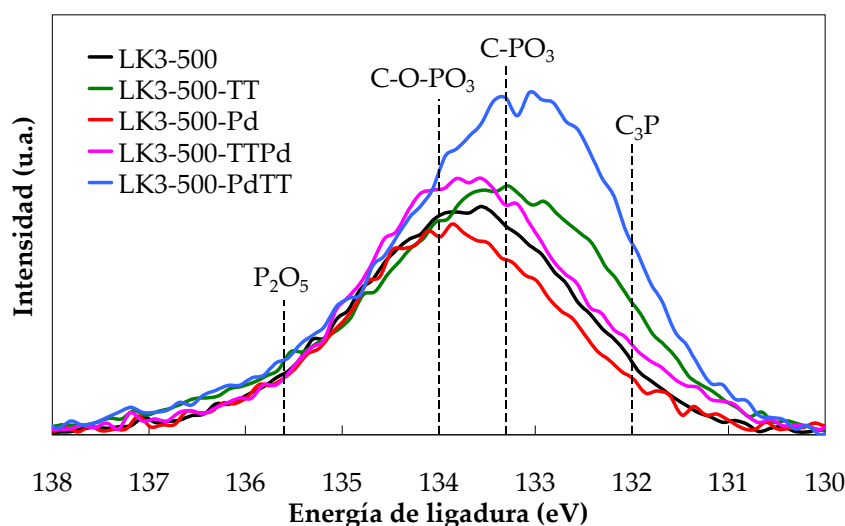


Figura 8.3. Zona P2p de los XPS de los soportes y catalizadores obtenidos a partir de lignina kraft.

Los XPS de Pd de todos los catalizadores presentan un doblete, correspondiente a $\text{Pd}3d_{3/2}$ y $\text{Pd}3d_{5/2}$. La separación entre ambos picos es un valor cuantificado de 5.3 eV y la relación entre sus áreas es 0.5. Cada XPS de Pd puede ajustarse mediante dos dobletes, uno cuyo pico $\text{Pd}3d_{5/2}$ está localizado

aproximadamente a 335.7 eV y se atribuye a Pd^0 (paladio metálico), mientras que el otro con su pico $\text{Pd}3d_{5/2}$ situado en unos 337.5 eV esta relacionado con Pd^{2+} (óxido de paladio)³¹. La Figura 8.4 muestra el espectro correspondiente al $\text{Pd}3d$ para los catalizadores CC3-500-Pd y CC3-500-PdTT. Como puede verse en la figura, en el caso del catalizador CC3-500-PdTT, el Pd se encuentra mayoritariamente en forma de Pd^{2+} , con menor cantidad de Pd^0 .

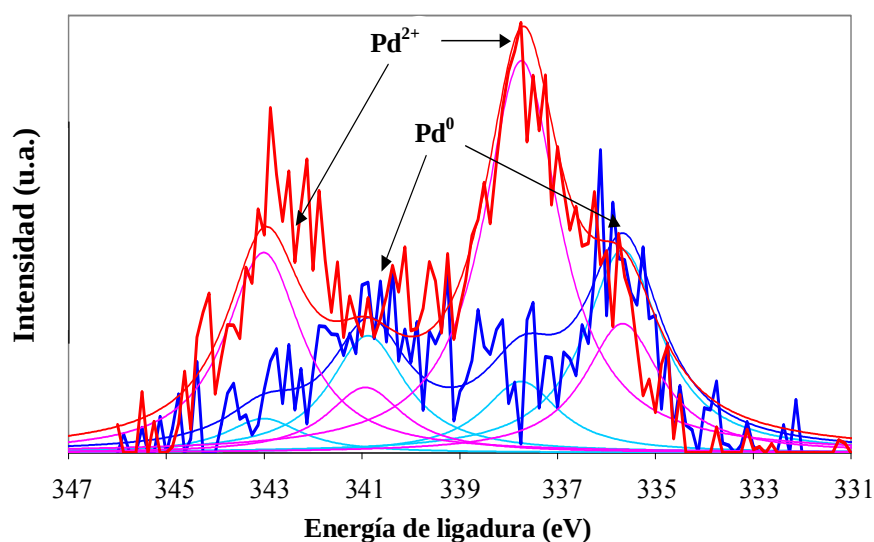


Figura 8.4. Zona $\text{Pd}3d$ de los XPS y deconvoluciones para los catalizadores CC3-500-Pd (azul) y al CC3-500-PdTT (rojo).

La Tabla 8.4 indica las proporciones de paladio metálico (Pd^0) y óxido de paladio (Pd^{2+}), calculadas a partir de los XPS, para los catalizadores de LK y CC. El paladio metálico es mayoritario sobre la superficie del CC3-500-Pd y el CC3-500-TTPd, con porcentajes del 75 y 65%, respectivamente. Esto mismo ocurre con los catalizadores KL3-500-Pd y el KL3-500-TTPd (71 y 60%, respectivamente), poniendo de manifiesto que la reducción en atmósfera de hidrógeno y nitrógeno durante 3 horas a 400 °C reduce a paladio metálico la mayor parte del paladio presente en la superficie

del catalizador. Sin embargo, el tratamiento térmico final al que se ha sometido a algunos de los catalizadores, LK3-500-PdTT y CC3-500-PdTT, produce una oxidación del paladio metálico a Pd^{2+} , a pesar de que este proceso, como es bien conocido, elimina la mayoría de los grupos oxigenados superficiales de la superficie del carbón, que se descomponen desorbiéndose como CO_2 y CO . La oxidación del Pd^0 a Pd^{2+} se podría producir por el oxígeno unido al fósforo superficial, reduciéndose los grupos C-O-PO_3 a C-PO_3 y C_3P , que migran en cierta medida a la superficie exterior de los catalizadores. Esto justificaría el aumento tan significativo de las bandas del espectro P2p a 133.4 y 132.0 eV observado en la Figura 8.3 para el catalizador LK3-500-PdTT, si se comparan con el espectro para el catalizador LK3-500-Pd, así como, el aumento del Pd (Pd^{2+}) superficial que se aprecia en la Tabla 8.3 (y Tabla 8.4).

Tabla 8.4. Estados de oxidación del Pd obtenidos por deconvolución de los espectros elementales de XPS.

Catalizador	Pd^0 (%)	Pd^{2+} (%)
LK3-500-Pd	71.7	28.3
LK3-500-TTPd	59.8	40.2
LK3-500-PdTT	22.9	77.1
CC3-500-Pd	75.2	24.8
CC3-500-TTPd	65.5	34.6
CC3-500-PdTT	24.7	75.3

8.3.3 Morfología superficial y estructura

La morfología superficial de carbones activos y catalizadores preparados se estudió por microscopía electrónica de barrido (SEM). En las Figuras 8.5 y 8.6 se muestran dos micrografías SEM del carbón activo CC3-500. En ellas se aprecia que la superficie de este carbón es muy heterogénea, con presencia de aberturas de un tamaño considerable (del orden de varias μm) que dan paso a la porosidad más ancha que se encuentra en el interior de las partículas.

La Figura 8.7 muestra una imagen SEM del carbón LK3-500, que parece presentar una superficie más homogénea. Finalmente, las Figuras 8.8, 8.9 y 8.10 representan imágenes SEM de los catalizadores CC3-500-Pd (Figura 8.8) y LK3-500-Pd (Figuras 8.9 y 8.10), en las que no se aprecia ningún cambio en la morfología debido a la deposición de la fase activa.

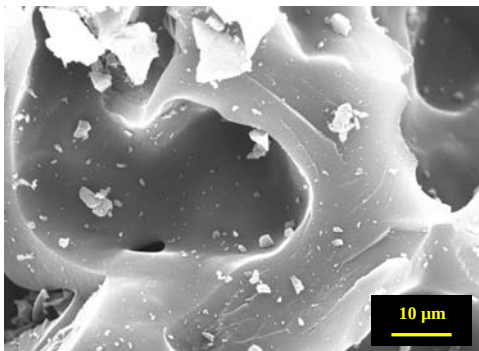


Figura 8.5. Micrografía SEM del carbón activo CC3-500.

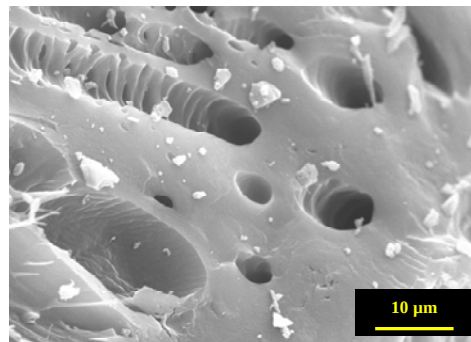


Figura 8.6. Micrografía SEM del carbón activo CC3-500.

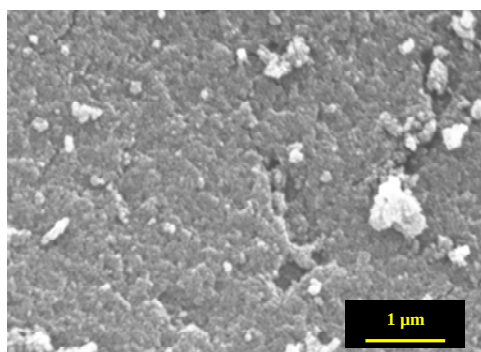


Figura 8.7. Micrografía SEM del carbón activo LK3-500.

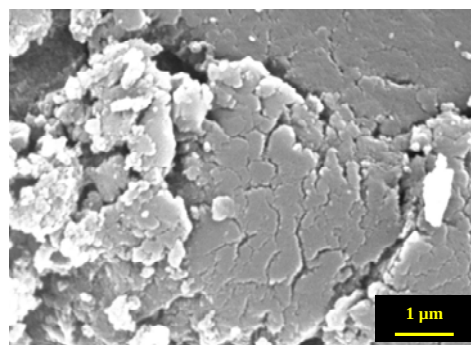


Figura 8.8. Micrografía SEM del catalizador CC3-500-Pd.

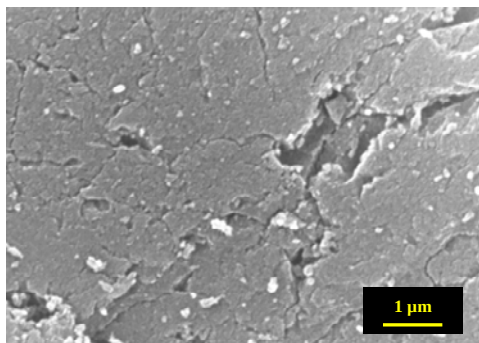


Figura 8.9. Micrografía SEM del catalizador LK3-500-Pd.

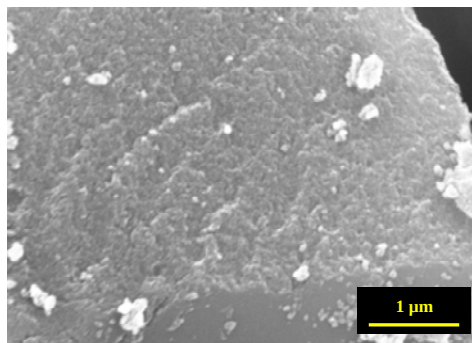


Figura 8.10. Micrografía SEM del catalizador LK3-500-Pd.

La estructura de los catalizadores se ha analizado mediante microcopia electrónica de transmisión (TEM). En las Figuras 8.11 y 8.12 se muestran imágenes TEM del catalizador LK3-500-Pd. Las partículas de paladio presentan una buena dispersión sobre la superficie del soporte y un tamaño homogéneo de entre 5 y 10 nm, aproximadamente. Lo mismo puede decirse del catalizador CC3-500-Pd (Figura 8.13).

En la Figura 8.14 se muestra la imagen TEM del catalizador LK3-500-PdTT. En este caso se aprecia un mayor tamaño de las partículas de Pd (15-30 nm). El proceso de tratamiento térmico produce una migración superficial de las partículas de Pd, disminuyendo su número y aumentando su tamaño. Este comportamiento ya ha sido previamente observado en otros estudios^{32,33}, en los que se afirma que el empleo de temperaturas de reducción más elevadas produce una disminución de la dispersión como consecuencia de la sinterización del metal.

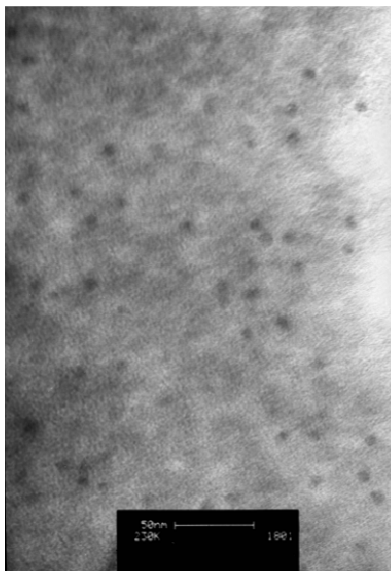


Figura 8.11. Micrografía TEM del catalizador LK3-500-Pd.

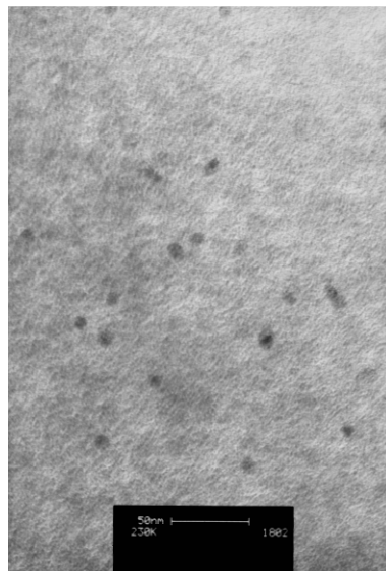


Figura 8.12. Micrografía TEM del catalizador LK3-500-Pd.

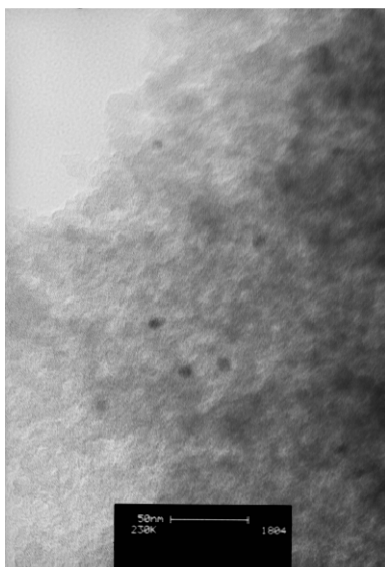


Figura 8.13. Micrografía TEM del catalizador CC3-500-Pd.

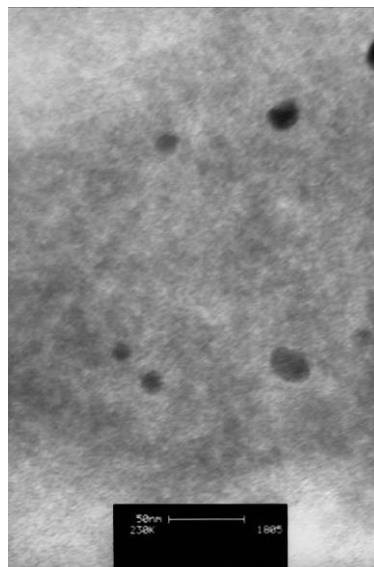


Figura 8.14. Micrografía TEM del catalizador LK3-500-PdTT.

8.3.4 Resistencia a la oxidación

Una característica fundamental de los catalizadores preparados, dado que se van a emplear en ensayos de oxidación catalítica, es la resistencia a la oxidación de los mismos. Las Figuras 8.15 (a) y (b) muestran las curvas termogravimétricas obtenidas en atmósfera de aire para las muestras de la serie LK y CC, respectivamente. En ellas se representa la evolución de la masa normalizada con la temperatura. Hay que destacar que ninguna de las muestras se oxida de forma significativa, a temperaturas inferiores a 400-450 °C, temperatura que es suficientemente elevada como para permitir la oxidación catalítica completa del CO y de algunos COVs. Como se comentó en el capítulo anterior, la presencia del fósforo inhibe la oxidación del sustrato carbonoso^{34,35}, probablemente, debido a la presencia de grupos C-O-PO₃ y C-PO₃^{35,36}.

El tratamiento térmico aumenta la resistencia a la oxidación de los carbones activos (LK3-500 y CC3-500) y de los catalizadores dopados con Pd (LK3-500Pd y CC3-500Pd) para los dos sustratos estudiados, LK y CC. El tratamiento térmico a elevada temperatura produce un ligero ordenamiento de la estructura del carbón, que reduce los espacio entre las capas de grafenos (contrayendo la estructura porosa, ver Figura 8.2), lo que conduce a un aumento de la resistencia a la oxidación^{37,38}. Cuando se deposita Pd sobre la superficie de los carbones disminuye la resistencia a la oxidación, como se observa al comparar las curvas LK3-500 con LK3-500-Pd, CC3-500 con CC3-500-Pd, LK3-500TT con LK3-500-TTPd y CC3-500TT con CC3-500-TTPd. Hay que tener en cuenta que el Pd es un catalizador de la reacción de oxidación.

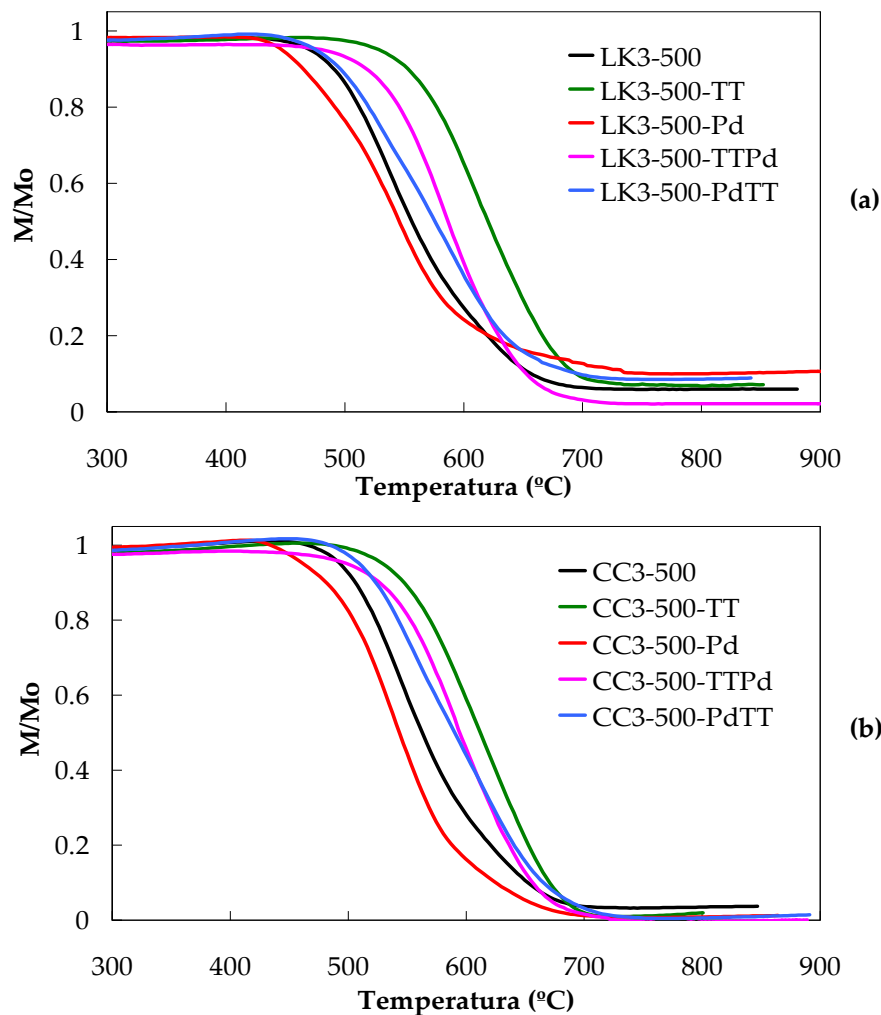


Figura 8.15. Curvas termogravimétricas no isotermas para los carbones activos y catalizadores obtenidos a partir de (a) lignina kraft (LK) y (b) cáscara de cítrico (CC).

8.3.5 Oxidación catalítica. Consideraciones previas.

La ausencia de limitaciones de transferencia de materia, en las condiciones de reacción, se ha verificado de forma experimental y teórica. La difusión externa, en la película gaseosa, se evaluó de forma teórica estimando el valor del número de

Damköhler³⁹, encontrándose que en el caso más desfavorable, para la oxidación catalítica de CO se obtiene un valor de $2.83 \cdot 10^{-2}$ y para la oxidación catalítica de COVs el valor fue de $2.01 \cdot 10^{-2}$, confirmando la ausencia de problemas de difusión externa. Las limitaciones difusionales en el interior de la partícula se han evaluado usando el criterio de Weisz⁴⁰, según el cual los efectos de difusión interna se pueden despreciar para valores de número de Weisz inferiores a 0.15^{40} . Se han estimado valores del número de Weisz para la oxidación catalítica de CO de $3.82 \cdot 10^{-2}$ y para la oxidación catalítica de COVs de $2.41 \cdot 10^{-2}$. Experimentalmente se ha obtenido la misma conversión durante la oxidación de CO y tolueno sobre el catalizador de mayor actividad para diferentes velocidades de flujo totales, a un tiempo espacial constante, y a diferentes diámetros de partícula del catalizador, dentro del intervalo estudiado para estos parámetros. Además, para minimizar los efectos de transferencia de calor se diluyó el catalizador en SiC, lo que reduce el efecto de sobrecalentamientos locales, como consecuencia de la exotermicidad de la reacción de oxidación.

En lo referente al modelo de flujo en el reactor, de acuerdo con la bibliografía^{40,41}, los efectos de dispersión axial pueden considerarse despreciables para relaciones de diámetro de reactor/diámetro de partícula mayores de 10, y para relaciones longitud de lecho/diámetro de partícula mayores de 50. En este caso los valores obtenidos fueron de 27 y 287, respectivamente, por lo que se puede asumir reactor de flujo pistón. La expresión cinética se deriva a partir de los datos obtenidos, suponiendo un reactor integral de lecho fijo⁴².

Para este propósito, la ecuación de continuidad del reactor, Ecuación 4.1, se integró numéricamente para calcular la conversión final de oxidación catalítica de CO o tolueno.

$$\frac{dX}{d\left(\frac{W}{F}\right)} = r \quad (8.1)$$

En la Ecuación 8.1, r representa la velocidad de reacción, X la conversión total y (W/F) el tiempo espacial, para el CO o para el tolueno, con los que se realizó el estudio cinético de la oxidación catalítica. Para dicho estudio cinético se asumió una distribución homogénea de los sitios activos sobre la superficie del catalizador, que el catalizador opera en condiciones de estado estacionario, que las limitaciones difusionales pueden considerarse despreciables (como se demostró anteriormente) y que el reactor opera de forma isoterma.

Los parámetros cinéticos se han obtenido ajustando la Ecuación 8.1 con las correspondientes ecuaciones cinéticas a los datos experimentales. Se han descartado aquellos mecanismos que producen calores de adsorción termodinámicamente inconsistentes o energías de activación o factores preexponenciales negativos. Para la selección del modelo que proporciona el mejor ajuste, se minimiza el error cuadrático medio, Φ , definido como:

$$\Phi = \sum_i \left(X_i^{\text{exp}} - X_i^{\text{cal}} \right)^2 \quad (8.2)$$

donde X^{cal} es la conversión simulada, X^{exp} es la conversión obtenida experimentalmente. Los cálculos cinéticos se han realizado utilizando el software Matlab 7.0 (Mathworks), usando un Runge-Kutta de 4º orden para la integración

numérica combinado con un algoritmo Levenberg-Marquardt^{43,44} para minimizar el valor del error cuadrático medio.

8.3.6 Oxidación catalítica de CO

La oxidación catalítica de CO tiene una gran importancia, desde un punto de vista práctico y fundamental^{45,46}. Actualmente, las investigaciones sobre este tema se centran en dos campos, por un lado la eliminación de trazas de CO en gases ricos en H₂ para la alimentación de células combustibles^{47,48} y, por otro, la oxidación del CO proveniente de los motores de combustión interna de los vehículos⁴⁹ y de procesos de combustión industrial, para reducir la contaminación atmosférica.

Los catalizadores situados en la zona de salida de los gases de escape de los vehículos están constituidos por un pequeño porcentaje de un metal noble, Pt o Pd, disperso sobre un soporte con una elevada superficie específica^{50,51}, generalmente alúmina depositada sobre cordierita conformada en forma de monolito, para evitar la pérdida de carga. El proceso de fabricación y el elevado coste y escasez de estos materiales hacen que estos sistemas catalíticos presenten un coste elevado. Además, estos materiales son muy sensibles y se pueden degradar fácilmente por envenenamiento y/o ensuciamiento. Estos factores han fomentado la investigación y el desarrollo de nuevos materiales de bajo coste y más eficientes, generalmente basados en óxidos metálicos^{52,53}.

Una posible alternativa al empleo de estos materiales, es el uso, como soporte, de carbones activos^{54,55}, los cuales poseen una serie de ventajas que ya se han enumerado a lo largo de esta memoria de tesis. En este sentido, a continuación se

analiza la actividad de catalizadores de Pd soportados sobre carbones activos en la oxidación catalítica de CO. Este análisis se ha realizado en dos partes, (i) se ha examinado la actividad de cada uno de los catalizadores preparados, tratando de relacionarla con las propiedades de cada uno de ellos y (ii) con el catalizador que ha mostrado mayor actividad se ha realizado un estudio cinético.

La Figura 8.16 muestra la evolución de la conversión con la temperatura sobre los distintos carbones activos y catalizadores obtenidos. La concentración de CO y O₂ a la entrada del reactor fue de 5000 ppm y 2%, respectivamente, para un flujo de 100 cm³/min y un tiempo espacial de 0.577 g·s/μmol. La conversión, X_{CO}, se ha calculado como:

$$X_{CO} = \frac{C_o - C_f}{C_o} \quad (8.3)$$

donde C_o y C_f son las concentraciones de CO a la entrada y a la salida del reactor respectivamente. La actividad de los carbones activos es sensiblemente inferior a la de los catalizadores de Pd soportados sobre carbón. Si se compara la actividad de los dos carbones activos ensayados, LK3-500 y CC3-500, se observa que el primero presenta una actividad significativamente superior, posiblemente, como consecuencia del mayor desarrollo de la estructura porosa de este carbón (1521 m²/g frente a 881 m²/g, para LK3-500 frente a CC3-550, respectivamente). En el caso del carbón CC3-500, cuando se superan los 375 °C la conversión de CO permanece constante, debido a que para estos valores de temperatura comienza a producirse la oxidación del carbón (esto se confirma por los valores de CO y CO₂ medidos por el espectrómetro de masas a la

salida del reactor). Para el resto de los carbones y catalizadores no se produce oxidación del soporte carbonoso antes de alcanzar la conversión total de CO.

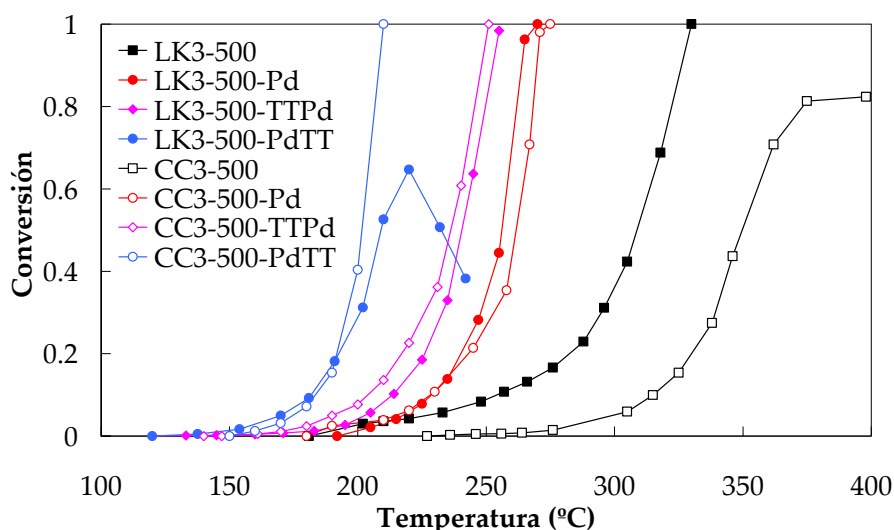


Figura 8.16. Conversión de CO (alimentación 5000 ppm) frente a la temperatura de reacción para los carbones activos y catalizadores de las series LK y CC.

Es interesante comprobar que la actividad para los catalizadores preparados de la misma forma a partir de los dos precursores (LK y CC) es muy similar. Esto indica que una vez depositado el Pd, la oxidación de CO está controlada por la actividad del Pd, sin que se aprecie demasiada influencia de la estructura porosa. Los catalizadores con valores más altos de actividad son aquellos en los que, inicialmente, se deposita el Pd y, posteriormente, se realiza un tratamiento térmico (PdTT), seguidos aquellos a los que se le realiza primero el tratamiento térmico y, luego, se deposita el Pd (TTPd). Finalmente, los catalizadores con menor actividad son aquellos que no se han sometido a tratamiento térmico y sobre los que, únicamente, se ha depositado Pd sobre el carbón activo.

De entre todos los catalizadores estudiados, el CC3-500-PdTT es el que muestra una mayor actividad catalítica, alcanzándose una conversión total de CO a una temperatura de 200 °C. Este catalizador presenta una mayor concentración superficial de Pd (Tabla 8.3) y una buena dispersión de la fase activa, el Pd, sobre su superficie. Otro factor que puede justificar el mejor comportamiento del catalizador CC3-500-PdTT es que, al haberse realizado el tratamiento térmico tras incorporar el paladio (a diferencia del CC3-500-TTPd, en el que este tratamiento se realizó antes, el paladio aparece en mayor proporción, como Pd⁺², posiblemente en forma de óxido o algún fosfato de paladio. Esta especie puede ser más activa porque favorezca el proceso de transporte de oxígeno durante la oxidación.

Por otro lado, la curva de conversión del catalizador LK3-500-PdTT muestra un comportamiento un tanto irregular si se compara con el resto de catalizadores. A partir de la temperatura en que se alcanza algo más del 60% de conversión disminuye la actividad. Este comportamiento ya ha sido observado por otros autores⁵⁶⁻⁶¹ en diferentes tipos de catalizadores, tanto en presencia como en ausencia de H₂. En presencia de H₂ se ha propuesto que al aumentar la temperatura de reacción, el oxígeno se consume mayoritariamente en oxidar el H₂, por lo que disminuye la oxidación de CO^{58,59}. En ausencia de H₂ las explicaciones son diversas, se justifica este comportamiento por efectos de la concentración de vapor de agua, por la atmósfera en la que se realice el enfriamiento en la etapa de activación del catalizador, que puede modificar la estructura del mismo, por cambios en los estados de oxidación del catalizador, etc. La explicación que se ha considerado más adecuada en este caso es la dada por Zhu et al⁵⁶, que sugieren que la disminución en la conversión de CO al aumentar la temperatura se debe a un cambio en el mecanismo de reacción. En nuestro caso y puesto que los catalizadores CC3-500-PdTT y LK3-500-PdTT se han

obtenido de la misma forma, cabe pensar que esta no sea la causa, más bien podría deberse a cambios en el estado de oxidación del Pd, en el caso del catalizador LK3-500-PdTT. En este catalizador, puede, que al llegar a una cierta temperatura el Pd^{2+} se reduzca por efecto del CO o del propio carbón que actúa como soporte.

El catalizador CC3-500-PdTT, que presenta mayor actividad para la oxidación de CO, se ha seleccionado para la realización del estudio cinético. La Figura 8.17 muestra la conversión de CO en función del tiempo de residencia, W/F_{CO} , a diferentes temperaturas y una presión parcial constante de CO de 0.005 atm. La conversión aumenta con el tiempo de residencia para todas las temperaturas ensayadas.

Para analizar la relación entre la velocidad de oxidación y la concentración de CO se realizaron una serie de experimentos con diferentes concentraciones de CO, manteniendo constante el tiempo de residencia ($W/F_{\text{CO}} = 0.577 \text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$) en un intervalo de temperaturas de 170 a 200 °C. Los resultados de estos experimentos se presentan en la Figura 8.18, al aumentar la concentración de CO a la entrada del reactor entre 2500 y 10000 ppm, la conversión disminuye progresivamente para todas las temperaturas ensayadas, siendo esta reducción más significativa cuanto mayor es la temperatura de reacción.

Frecuentemente, en los estudios de oxidación catalítica no se analiza el efecto de la concentración de oxígeno, debido a que la reacción se lleva a cabo en exceso de oxígeno. Sin embargo, la influencia del oxígeno puede ser de interés para la discriminación del mecanismo de reacción cuando su concentración es relativamente baja, próxima a la estequiométrica. La Figura 8.19 muestra que la conversión de CO aumenta con la presión parcial de O_2 , para todas las temperaturas estudiadas.

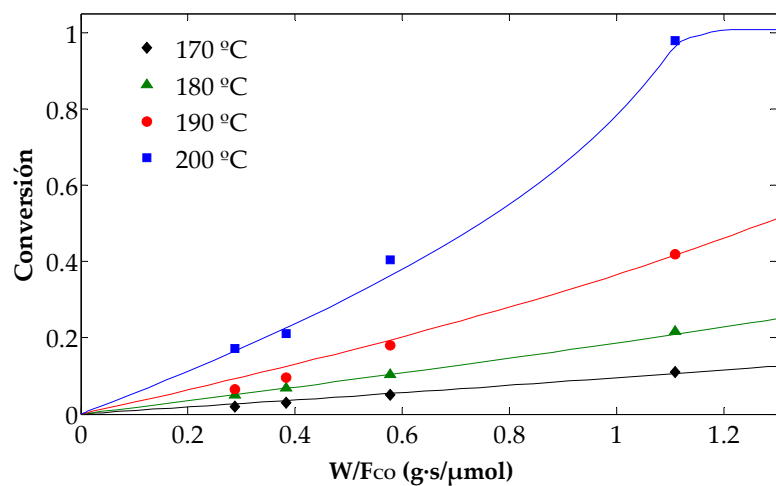


Figura 8.17. Conversión de CO (5000 ppm) en función del tiempo espacial y la temperatura para el catalizador CC3-500-PdTT.

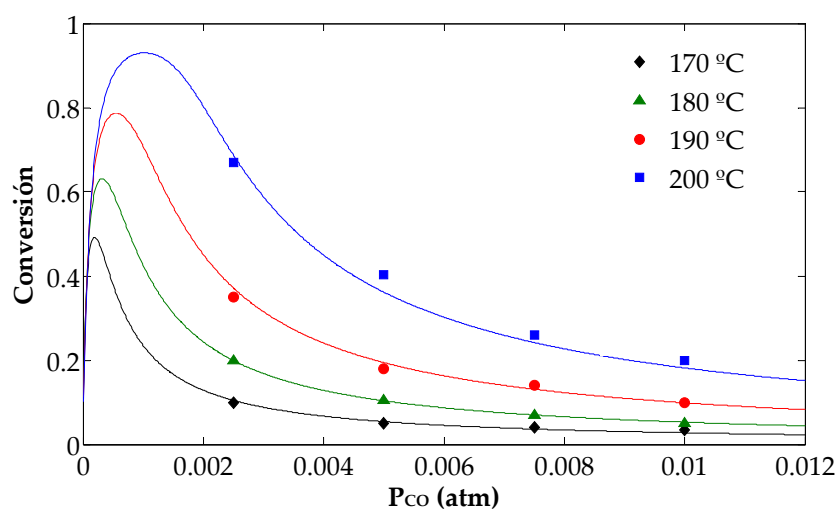


Figura 8.18. Conversión de CO en función de la presión parcial de CO a la entrada a $W/F_{CO} = 0.577 \text{ g·s/μmol}$ para el catalizador CC3-500-PdTT.

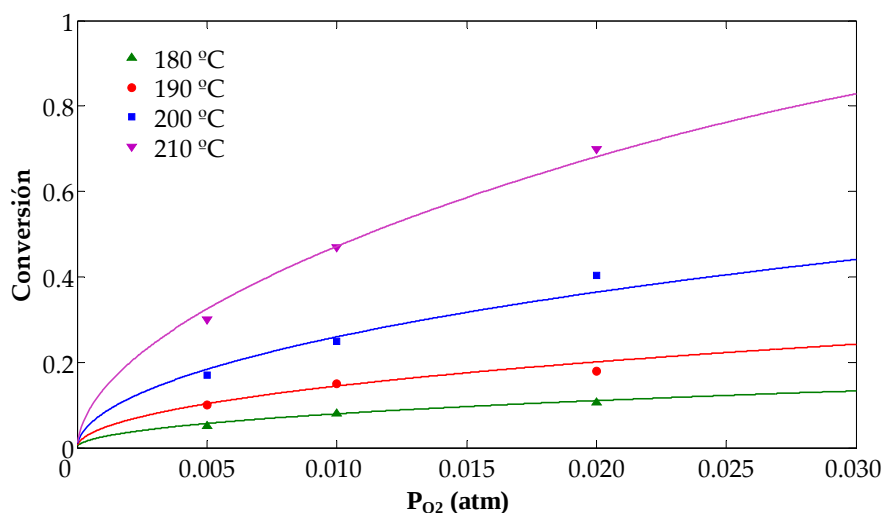


Figura 8.19. Conversión de CO en función de la presión parcial de O₂ a la entrada a W/F_{CO} = 0.577 g·s/μmol para el catalizador CC3-500-PdTT.

En la bibliografía existen diferentes tipos de modelos para describir la oxidación catalítica de monóxido de carbono.

- I. *Expresiones cinéticas tipo potenciales.* Son las expresiones más simples y expresan la velocidad de reacción como el producto de una constante de velocidad y las concentraciones de los reactivos elevada a una cierta potencia:

$$(-r_{\text{CO}}) = k_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO}}^n \cdot P_{\text{O}_2}^m \quad (8.4)$$

donde r_{CO} es la velocidad de reacción, k_{CO} es la constante cinética, P_{CO} y P_{O_2} son las presiones parciales de CO y O₂, respectivamente, y n y m son los ordenes de reacción con respecto al CO y O₂. Sin embargo, este tipo de ecuaciones solo son útiles para diseños preliminares o para efectos

comparativos, pero no proporcionan ningún conocimiento sobre el mecanismo de reacción ni la cinética intrínseca.

- II. *Expresiones basadas en mecanismos cinéticos (ecuaciones hiperbólicas).* En estas expresiones cinéticas, la etapa controlante puede ser la reacción superficial entre dos moléculas adsorbidas (Mecanismos de Langmuir-Hinshelwood, LH) o entre una molécula adsorbida y otra en fase gas (Mecanismos de Eley-Rideal, ER).

Las ecuaciones cinéticas utilizadas para la interpretación de los datos cinéticos de la oxidación catalítica de CO se presentan en la Tabla 8.5, donde se presentan, además, las etapas controlantes que se han considerado en cada una de ellas. K_{CO} y K_{O_2} son las constantes de equilibrio de adsorción de las moléculas de monóxido de carbono y oxígeno, respectivamente.

La dependencia de las constantes de velocidad y de equilibrio con la temperatura se pueden describir para las ecuaciones de Arrhenius y de Van't Hoff, respectivamente:

$$k_{CO} = k_{CO_0} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a_{CO}}}{R \cdot T}\right) \quad (8.5)$$

$$K_{CO} = K_{CO_0} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_{CO}}{R \cdot T}\right) \quad (8.6)$$

$$K_{O_2} = K_{O_2_0} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_{O_2}}{R \cdot T}\right) \quad (8.7)$$

donde k_{CO} , K_{CO} , y K_{O_2} representan los factores preexponenciales, E_{CO} la energía de activación y ΔH_{CO} y ΔH_{O_2} las entalpías de adsorción del CO y el O_2 , respectivamente.

Tabla 8.5. Ecuaciones cinéticas de los distintos mecanismos estudiados para la oxidación catalítica de CO y las correspondientes etapas controlantes que se han asumido.

Denominación	Etapas controlantes	Ecuación cinética
LH1	Reacción superficial entre CO adsorbido y el oxígeno molecular adsorbido	$-r_{CO} = \frac{k_{CO}K_{CO}P_{CO}K_{O_2}P_{O_2}}{(1 + K_{CO}P_{CO} + K_{O_2}P_{O_2})^2}$
LH2	Reacción superficial entre CO adsorbido y el oxígeno adsorbido disociativamente	$-r_{CO} = \frac{k_{CO}K_{CO}P_{CO}\sqrt{K_{O_2}P_{O_2}}}{(1 + K_{CO}P_{CO} + \sqrt{K_{O_2}P_{O_2}})^2}$
LH3	Reacción superficial entre CO adsorbido y dos átomos de oxígeno adsorbidos	$-r_{CO} = \frac{k_{CO}K_{CO}P_{CO}K_{O_2}P_{O_2}}{(1 + K_{CO}P_{CO} + \sqrt{K_{O_2}P_{O_2}})^3}$
ER1	Reacción superficial entre CO adsorbido y oxígeno molecular en fase gaseosa	$-r_{CO} = \frac{k_{CO}K_{CO}P_{CO}P_{O_2}}{1 + K_{CO}P_{CO}}$
ER2	Reacción superficial entre CO en fase gaseosa y oxígeno molecular adsorbido	$-r_{CO} = \frac{k_{CO}P_{CO}K_{O_2}P_{O_2}}{1 + K_{O_2}P_{O_2}}$
ER3	Reacción superficial entre CO en fase gaseosa y oxígeno adsorbido disociativamente	$-r_{CO} = \frac{k_{CO}P_{CO}\sqrt{K_{O_2}P_{O_2}}}{1 + \sqrt{K_{O_2}P_{O_2}}}$

El modelo con el que se ha obtenido un mejor ajuste y, por tanto, un menor valor del error ($\Phi = 0.030$) ha sido el denominado LH2, es decir, un mecanismo del tipo Langmuir-Hinshelwood en el que la etapa controlante es la reacción superficial entre el CO adsorbido y el oxígeno adsorbido disociativamente, cuya ecuación cinética es:

$$-r_{\text{CO}} = \frac{k_{\text{CO}}K_{\text{CO}}P_{\text{CO}}\sqrt{K_{\text{O}_2}P_{\text{O}_2}}}{(1 + K_{\text{CO}}P_{\text{CO}} + \sqrt{K_{\text{O}_2}P_{\text{O}_2}})^2} \quad (8.8)$$

La Figura 8.20 representa los valores de conversión obtenidos mediante la simulación numérica frente a los valores de conversión experimental. Como puede verse, los puntos se ajustan razonablemente bien a una recta de pendiente 1.

En las Figuras 8.17 a 8.19 se han presentado los puntos experimentales de conversión de CO junto con las curvas simuladas para el modelo LH2. Como puede verse en estas gráficas, el modelo reproduce satisfactoriamente los resultados experimentales.

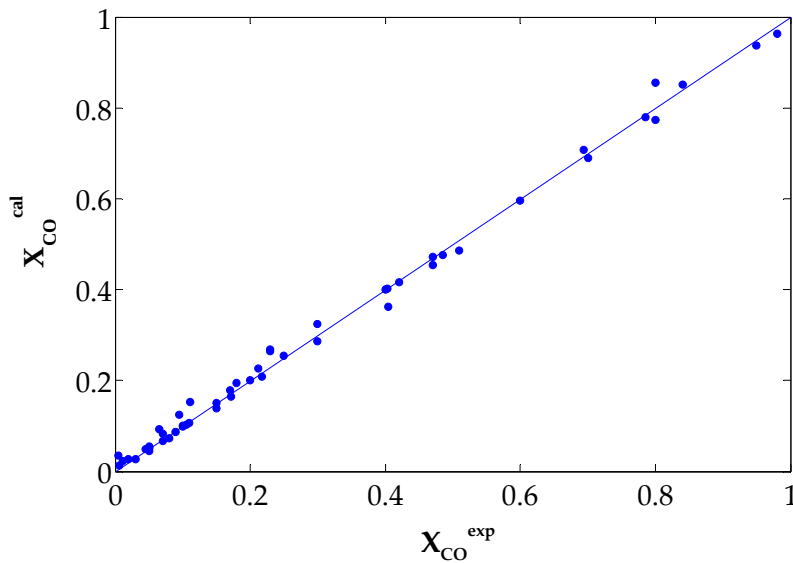


Figura 8.20. Conversión simulada frente a conversión experimental para la oxidación de CO sobre el catalizador CC3-500-PdTT.

Los parámetros cinéticos obtenidos al ajustar a los datos experimentales la ecuación cinética LH2 se recogen en la Tabla 8.6. La energía de activación obtenida es del mismo orden que la obtenida para otros catalizadores analizados en la bibliografía^{62,63}.

Tabla 8.6. Constantes cinéticas para la oxidación catalítica de CO.

Modelo	k_{CO} (mol/g·s)	E_{CO} (kJ/mol)	K_{CO} (atm ⁻¹)	ΔH_{CO} (kJ/mol)	K_{O_2} (atm ⁻¹)	ΔH_{O_2} (kJ/mol)
LH2	$2.74 \cdot 10^{+2}$	72.79	$2.78 \cdot 10^{-10}$	-130.83	$7.74 \cdot 10^{-3}$	-179.68

En la simulación numérica de los datos experimentales debe tenerse en cuenta no solo que los parámetros cinéticos sean coherentes, con la bibliografía, sino que los termodinámicos deben cumplir una serie de requisitos que les den sentido físico⁶⁴. ΔH_{CO} y ΔH_{O_2} deben ser negativas, cosa que ocurre.

Además, la entropía estándar de adsorción, ΔS_{ad}^0 , debe ser negativa y menor, en valor absoluto, que la entropía estándar en fase gas, S_g^0 . Los valores de S_g^0 para el monóxido de carbono y para el oxígeno molecular y atómico son 197.7⁶⁵, 205.2⁶⁵ y 161.1⁶⁵ J/mol·K, respectivamente. Los valores de ΔS_{ad}^0 , calculados a partir de los factores preexponenciales, $\ln(k_0) = \Delta S_{ad}^0/R$, para el monóxido de carbono y el oxígeno son -182.8 y -40.4 J/mol·K, respectivamente. Por lo tanto, las entalpías y las entropías estándar de adsorción cumplen los requisitos comentados.

8.3.7 Oxidación Catalítica de COVs

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) aparecen en muchas de las emisiones de diversos procesos industriales y constituyen uno de los grupos más

importantes de contaminantes traza de la atmósfera. Se encuentran presentes en bajas concentraciones en los efluentes gaseosos están considerados contaminantes atmosféricos debido a su toxicidad, mal olor, naturaleza mutagénica y cancerígena y su, relativamente, elevada presión de vapor^{66,67}. Además, contribuyen a la formación de ozono troposférico y de “smog”⁶⁸. En los últimos años, los COVs han contribuido de forma significativa a la contaminación atmosférica y su control se ha hecho necesario, estableciéndose legislaciones medioambientales más restrictivas, lo que ha obligado a desarrollar tecnologías más eficientes para su eliminación⁶⁹.

Como ya se ha mencionado (Apartado 1.3.2), existen diferentes métodos de control de los COVs de los elementos gaseosos, como adsorción, absorción, biofiltración, incineración térmica o incineración catalítica. La elección de la técnica más adecuada depende de las características del efluente a tratar⁷⁰. De todas las técnicas, la incineración catalítica es sin duda la más prometedora. Presenta importantes ventajas frente a la incineración térmica, ya que se realiza a menores temperaturas, lo que reduce la formación de NO_x y produce una reducción en los costes de funcionamiento. Además, reduce la formación de productos de oxidación intermedios, como dioxinas y presenta una mayor eficiencia en la destrucción^{71,72}.

Los catalizadores empleados se dividen en dos grandes grupos, los metales nobles (Pt, Pd)^{73,74} y los óxidos metálicos^{75,76}. Cada uno de ellos presentan sus ventajas e inconvenientes, aunque, en general, los catalizadores de metales nobles presentan mayores valores de actividad^{77,78} y alta selectividad hacia los productos de oxidación completa^{79,80}.

En lo referente a los soportes catalíticos, el carbón activo presenta ventajas interesantes frente a otros de carácter inorgánico. Presentan superficies específicas significativamente superiores que los inorgánicos y se ha alcanzado la oxidación completa de COVs a menores temperaturas de reacción. En estos soportes hidrofóbicos, el vapor de agua generado por la oxidación de los COVs, no produce una significativa desactivación de los sitios activos, como suele ocurrir en los soportes inorgánicos. La acidez superficial del soporte es otro factor que favorece la combustión catalítica de este tipo de compuestos^{81,82}. La principal desventaja que presentan los soportes carbones activos es su rápida oxidación a temperaturas moderadas.

Así pues, en esta parte de la memoria se presenta el estudio de la oxidación catalítica de tres COVs, benceno, tolueno y xileno (BTX) sobre los catalizadores de Pd soportados sobre los carbones activos ácidos. Al igual que para la oxidación catalítica de CO, se ha llevado a cabo el estudio cinético de la oxidación de tolueno para el catalizador que presentó una mayor actividad.

La Figura 8.21 muestra la evolución de la conversión de tolueno ($C_0 = 1000$ ppm) frente a la temperatura de la reacción, en un flujo de aire para un tiempo espacial de $2.015 \text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$. En todos los casos al aumentar la temperatura de reacción aumenta la conversión. La temperatura de reacción se mantuvo siempre por debajo de 425°C para evitar la oxidación del catalizador. Los principales productos de reacción fueron CO_2 y vapor de agua. También, se detectó benceno como producto de desalquilación del tolueno, aunque en concentraciones de traza. Los catalizadores preparados a partir de lignina kraft (LK) muestran mayor actividad que los preparados a partir de cáscara de cítricos (CC), para un mismo proceso de obtención,

probablemente, como consecuencia de su estructura porosa significativamente más desarrollada. Los catalizadores que no han sido sometidos a tratamiento térmico, LK3-500-Pd y CC3.500-Pd, son los que muestran menor actividad para la oxidación de tolueno, hasta el punto de no conseguir valores de conversión superiores al 90% antes de que comience a oxidarse el carbón activo. El catalizador LK-500-PdTT es el que presenta una mayor actividad, consiguiéndose una conversión total de tolueno a 400 °C. Una posible explicación a este comportamiento es que el paladio metálico, predominante en los catalizadores LK-500-Pd y CC-500-Pd, es menos activo para la oxidación de las moléculas de tolueno que el Pd^{2+} , mayoritario en el catalizador LK-500-PdTT. En la bibliografía no existe consenso sobre qué estado de oxidación del paladio es más activo para la reacción de oxidación. Algunos autores^{83,84} afirman que el óxido de paladio es más activo que el paladio metálico para la reacción de oxidación catalítica, mientras que otros autores⁸⁵ proponen lo contrario.

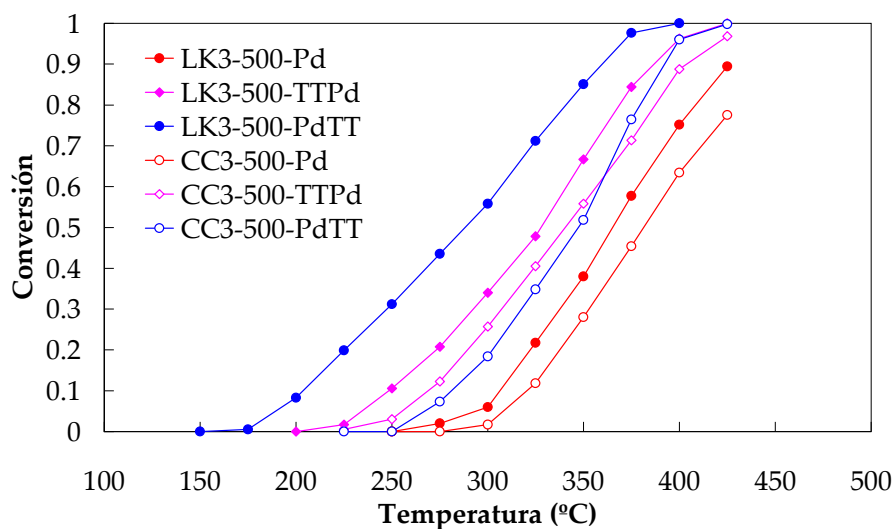


Figura 8.21. Conversión de tolueno (1000 ppm) frente a la temperatura de reacción ($W/F_0 = 2.162 \text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$).

La Figura 8.22 muestra la conversión de benceno, tolueno y xileno ($C_0 = 1000$ ppm) en aire para el catalizador LK3-500-PdTT para un tiempo espacial de $2.015 \text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$. La actividad del catalizador con respecto a la molécula de COV sigue la secuencia xileno>tolueno>benceno. En el caso del benceno solo es posible conseguir conversiones cercanas al 50% a 425°C , antes de que empiece a oxidarse el soporte carbonos. El comportamiento de un sistema catalítico depende, principalmente, de una combinación de las propiedades del catalizador y las características físico-químicas de la molécula de COV, como la fuerza de adsorción, el potencial de ionización y la fuerza del enlace C-H más débil de la molécula de COV^{80,85,86}. En este sentido, Becker y Föster⁸⁷ publicaron que el xileno y el tolueno eran más reactivos que el benceno sobre catalizadores de Pd como consecuencia del menor potencial de ionización de los primeros. El potencial de ionización del benceno es 9.24 eV , mayor que el de sus derivados metílicos, 8.82 eV para el tolueno y 8.56 eV para el xileno, lo que justificaría la mayor dificultad para la oxidación del benceno^{88,89}. Los productos de oxidación observados para el benceno son, únicamente, CO_2 y H_2O , mientras que la oxidación del xileno y del tolueno produce, además, trazas de productos de desalquilación, tolueno y benceno.

Para analizar la estabilidad del catalizador se ha realizado un experimento a tiempos de reacción prolongados. La estabilidad de los soportes carbonosos en reacciones de oxidación es un factor crítico, ya que podrían quemarse en presencia de oxígeno a temperaturas moderadas. La Figura 8.23 representa la evolución de la conversión de tolueno ($C_0 = 1000$ ppm) en función del tiempo de reacción ("*time on stream*", TOS) a 350°C sobre el catalizador LK-500-Pd, en atmósfera de aire para un tiempo espacial de $2.015 \text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$. El catalizador se comportó de forma muy estable durante las 27 horas que se prolongó el experimento, sin cambios significativos en los

valores de conversión durante este periodo. El peso del lecho de catalizador no sufrió variación después de la reacción, confirmado que el catalizador no se oxidó, al menos, de forma significativa, durante la reacción.

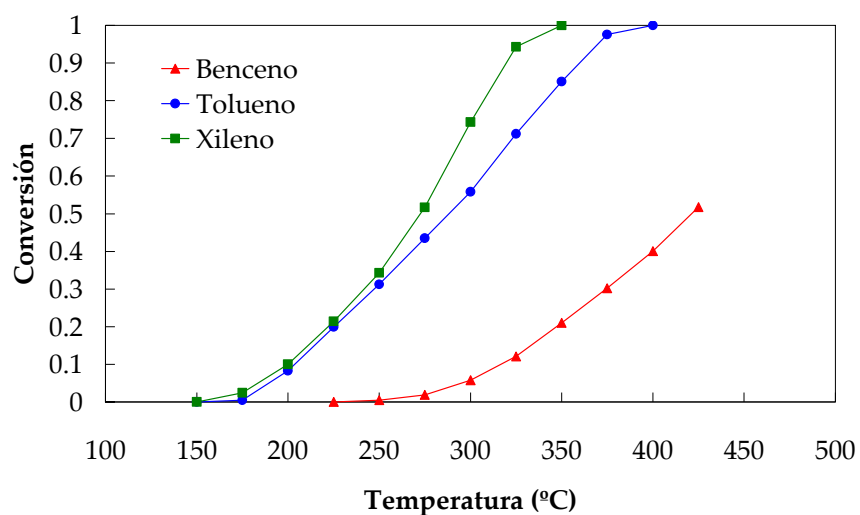


Figura 8.22. Conversión de benceno, tolueno y xileno con la temperatura para el catalizador LK3-500-PdTT.

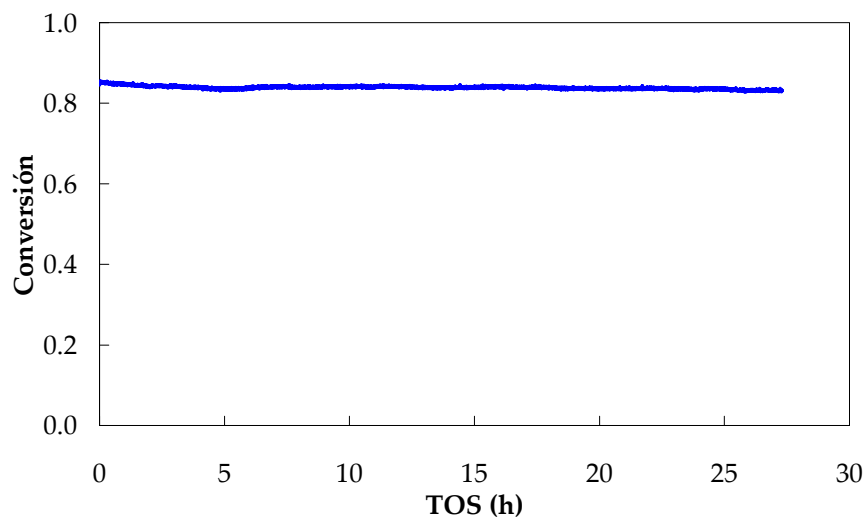


Figura 8.23. Conversión de tolueno en función del TOS a 350 °C para el catalizador LK3-500-PdTT.

El catalizador LK3-500-PdTT es el que ha presentado mayor actividad para la oxidación catalítica de tolueno y, por lo tanto, es el que se ha elegido para la llevar a cabo el estudio cinético. Se han realizado experimentos con concentraciones de tolueno a la entrada del reactor de entre 250 y 1000 ppm ($2.5 \cdot 10^{-4} < P_{\text{Tol}} < 1.0 \cdot 10^{-3}$ atm) y tiempos de residencia en el intervalo 1.081-4.325 g·s/μmol para temperaturas de 250, 300, 350 y 400 °C. La Figura 8.25 (a), (b) y (c) muestra la evolución de la conversión de tolueno con el tiempo de residencia para una presión parcial de tolueno de $2.5 \cdot 10^{-4}$ (250 ppm), $5.0 \cdot 10^{-4}$ (500 ppm) y $1.0 \cdot 10^{-3}$ (1000 ppm) atm, respectivamente. En todos los casos, se observa un aumento de la conversión de tolueno con la temperatura de reacción y con el tiempo de residencia.

Para analizar la relación entre la velocidad de oxidación y la concentración a de tolueno, se representa la conversión en función de la presión parcial de tolueno para tiempos espaciales de 1.081, 2.162 y 4.325 g·s/μmol (Figura 8.26 (a), (b) y (c), respectivamente) en un intervalo de temperaturas de 250 a 400 °C. La conversión aumenta a todas las temperaturas al aumentar la concentración de tolueno a la entrada de 250 a 1000 ppm

En el caso de la oxidación catalítica del tolueno, a diferencia de lo que ocurría en el estudio de la oxidación de CO, la oxidación catalítica se realiza en exceso de oxígeno (21%) por lo que la influencia de la variación de la presión parcial de oxígeno no se incluye en el estudio cinético. Además, se asumen las mismas suposiciones descritas previamente para la oxidación catalítica de CO (ver apartado anterior) para la oxidación catalítica de tolueno.

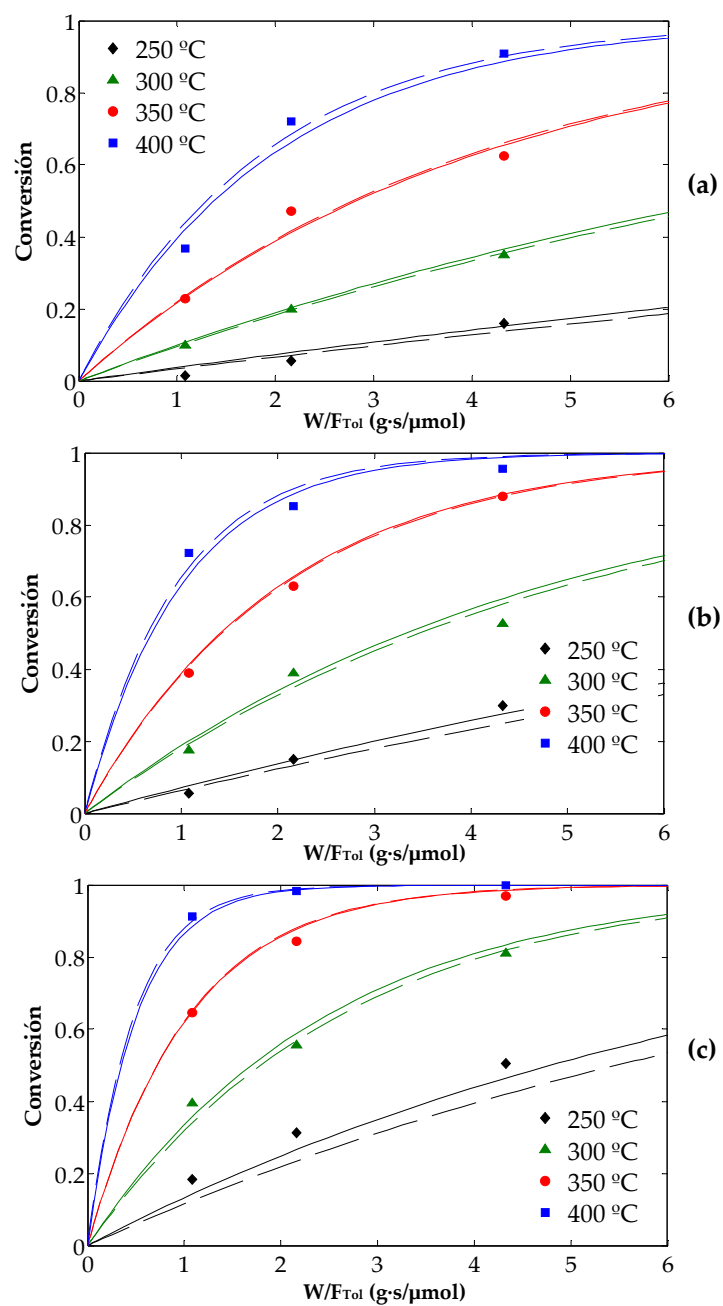


Figura 8.24. Evolución de la conversión con el tiempo espacial a diferentes temperaturas (250-400 °C) a presiones parciales de tolueno de (a) $2.5 \cdot 10^{-4}$, (b) $5.0 \cdot 10^{-4}$ y (c) $1.0 \cdot 10^{-3}$ atm, respectivamente.

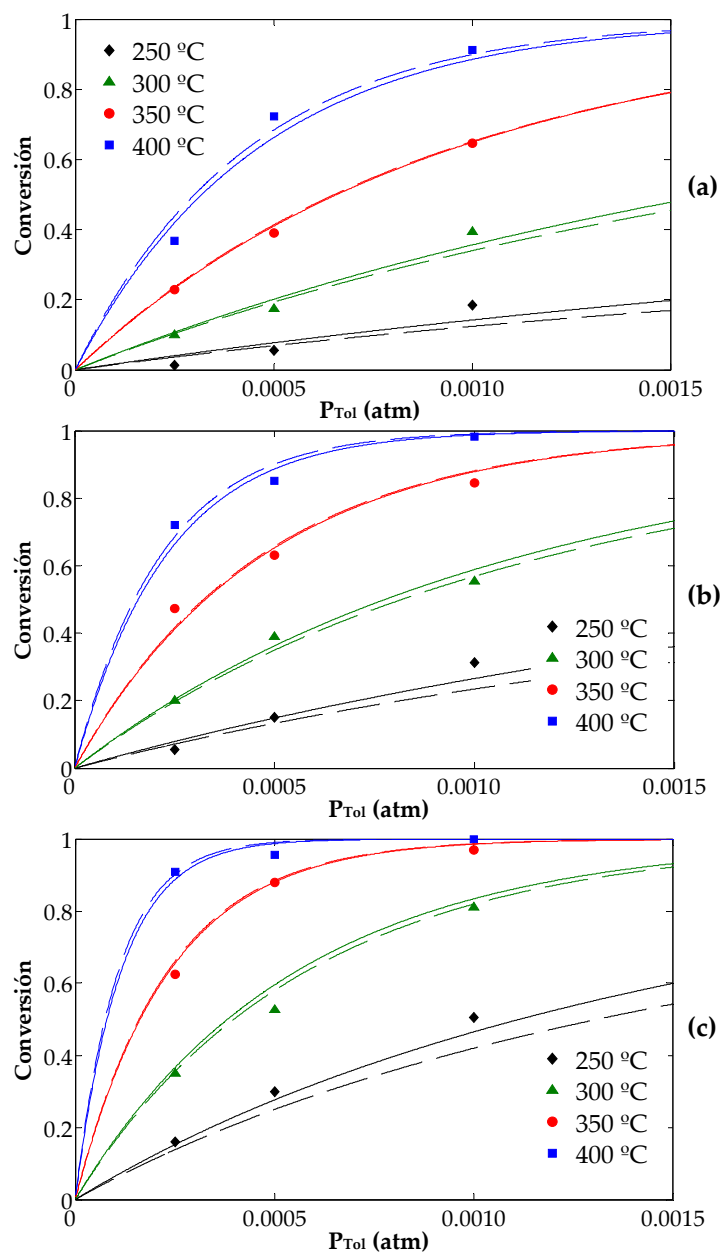
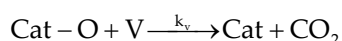


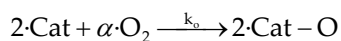
Figura 8.25. Evolución de la conversión con la presión parcial de tolueno a diferentes temperaturas (250-400 °C) a tiempos espacial de (a) 1.081, (b) 2.162 y (c) 4.325 g·s/μmol, respectivamente.

En el caso de la oxidación catalítica de COV, además de los modelos cinéticos potenciales y los basados en mecanismos, en la bibliografía se recoge, ampliamente, el empleo de modelos redox en dos etapas. Este tipo de modelo asume que la reacción se produce cuando una molécula del reactivo interacciona con oxígeno del catalizador, que puede estar quimisorbido o formar parte de la propia estructura del catalizador^{90,91}. Así, este modelo postula dos pasos de oxidación-reducción:

1. Reducción del catalizador oxidado por el COV, V:



2. Oxidación del catalizador por el oxígeno en fase gas:



En estado estacionario, las velocidades de oxidación y de reducción deben ser iguales, siendo α el coeficiente estequiométrico para que la reacción este ajustada. El modelo de Mars-Van Krevelen⁹² es el más empleado de tipo redox. De acuerdo con este modelo, la velocidad de reacción se expresa como:

$$-r = \frac{k_o k_v P_o P_v}{k_o P_o + \alpha k_v P_v} \quad (8.9)$$

Sin embargo, en un trabajo reciente de Vannice⁹³, éste, a través de un análisis teórico de este modelo, establece que el modelo cinético de Mars-van Krevelen es

inconsistente e incorrecto y, consecuentemente la expresión que se deriva del modelo es inaplicable y no tiene sentido físico, debiendo emplearse únicamente como un mero ajuste matemático. Este autor termina recomendando la utilización de modelos cinéticos alternativos como el de Langmuir-Hinshelwood. Por tanto, no se va a considerar en este trabajo de tesis el modelo de Mars-van Krevelen.

La Tabla 8.7 resume las ecuaciones cinéticas junto con sus correspondientes etapas controlantes para los mecanismos propuestos para la oxidación catalítica de tolueno.

Tabla 8.7. Ecuaciones cinéticas de los distintos mecanismos estudiados para la oxidación catalítica de tolueno y las correspondientes etapas controlantes que se han asumido.

Denominación	Etapas controlante	Ecuación cinética
LH1	Reacción superficial entre tolueno adsorbido y el oxígeno molecular adsorbido	$-r_{\text{Tol}} = \frac{k_{\text{Tol}}K_{\text{Tol}}P_{\text{Tol}}K_{\text{O}_2}P_{\text{O}_2}}{(1 + K_{\text{Tol}}P_{\text{Tol}} + K_{\text{O}_2}P_{\text{O}_2})^2}$
LH2	Reacción superficial entre tolueno adsorbido y el oxígeno adsorbido disociativamente	$-r_{\text{Tol}} = \frac{k_{\text{Tol}}K_{\text{Tol}}P_{\text{Tol}}\sqrt{K_{\text{O}_2}P_{\text{O}_2}}}{(1 + K_{\text{Tol}}P_{\text{Tol}} + \sqrt{K_{\text{O}_2}P_{\text{O}_2}})^2}$
ER1	Reacción superficial entre tolueno adsorbido y oxígeno molecular en fase gaseosa	$-r_{\text{Tol}} = \frac{k_{\text{Tol}}K_{\text{Tol}}P_{\text{Tol}}P_{\text{O}_2}}{1 + K_{\text{Tol}}P_{\text{Tol}}}$
ER2	Reacción superficial entre tolueno en fase gaseosa y oxígeno molecular adsorbido	$-r_{\text{Tol}} = \frac{k_{\text{Tol}}P_{\text{Tol}}K_{\text{O}_2}P_{\text{O}_2}}{1 + K_{\text{O}_2}P_{\text{O}_2}}$
ER3	Reacción superficial entre tolueno en fase gaseosa y oxígeno adsorbido disociativamente	$-r_{\text{Tol}} = \frac{k_{\text{Tol}}P_{\text{Tol}}\sqrt{K_{\text{O}_2}P_{\text{O}_2}}}{1 + \sqrt{K_{\text{O}_2}P_{\text{O}_2}}}$

Al igual que para la oxidación catalítica de CO, la dependencia de los parámetros con la temperatura puede describirse de acuerdo con la ley de Arrhenius para las constantes cinéticas y de Van't Hoff para las constantes de equilibrio de adsorción.

$$k_{\text{Tol}} = k_{\text{Tolo}} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a\text{Tol}}}{R \cdot T}\right) \quad (8.10)$$

$$K_{\text{Tol}} = K_{\text{Tolo}} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_{\text{Tol}}}{R \cdot T}\right) \quad (8.11)$$

$$K_{\text{O}_2} = K_{\text{O}_2o} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_{\text{O}_2}}{R \cdot T}\right) \quad (8.12)$$

donde k_{Tolo} , K_{Tolo} y K_{O_2o} son los factores preexponenciales, $E_{a\text{Tol}}$ es la energía de activación y ΔH_{Tol} y ΔH_{O_2} son las entalpías de adsorción de tolueno y oxígeno, respectivamente.

En el caso de la oxidación catalítica de tolueno, el modelo que ajusta mejor a los datos obtenidos de forma experimental, es el LH1 (Tabla 8.7), cuya etapa controlante es la reacción superficial entre una molécula de tolueno adsorbido y el oxígeno adsorbido en forma molecular. La ecuación cinética característica de este modelo es:

$$-r_{\text{Tol}} = \frac{k_{\text{Tol}} K_{\text{Tol}} P_{\text{Tol}} K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}}{(1 + K_{\text{Tol}} P_{\text{Tol}} + K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2})^2} \quad (8.13)$$

Sin embargo, el modelo LH2, cuya etapa controlante es la reacción superficial entre una molécula de tolueno adsorbido y el oxígeno adsorbido en forma dissociada,

también se ajusta correctamente los datos experimentales, aunque con un valor el error cuadrático medio ligeramente superior al obtenido para el modelo LH1 ($\Phi = 0.056$ para LH2 y $\Phi = 0.045$ para LH1). Este modelo LH2 fue el único que ajusto correctamente los datos experimentales en el caso de la oxidación catalítica de CO. Debido a esto, y a pesar de su mayor error de ajuste, este modelo también puede considerarse posible para la oxidación catalítica de tolueno.

La Figura 8.26 representa los valores de conversión obtenidos mediante la simulación numérica para los modelos LH1 y LH2 frente a los valores de conversión experimental. Como puede verse, ambos modelos se ajustan satisfactoriamente a los resultados experimentales. En las Figuras 8.24 y 8.25 se presentan los puntos experimentales junto con las curvas simuladas para ambos modelos (LH1 en línea continua y LH2 en línea discontinua) donde también se ratifica que los modelos propuestos se ajustan adecuadamente a los resultados experimentales.

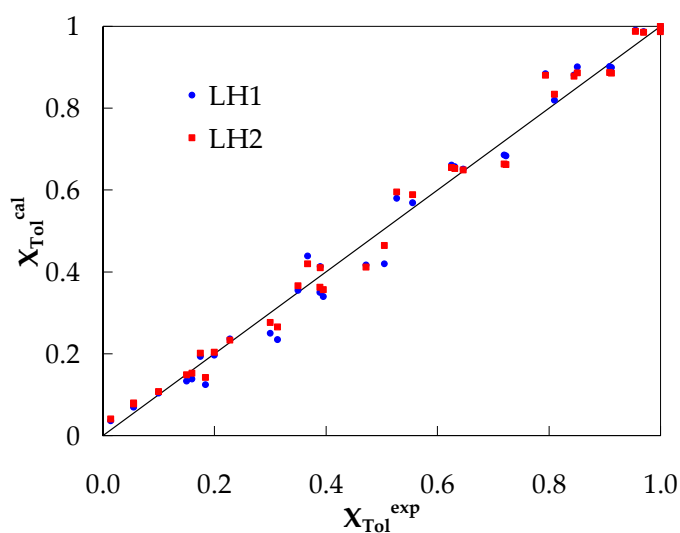


Figura 8.26. Conversión simulada frente a conversión experimental para la oxidación de tolueno sobre el catalizador LK3-500-PdTT.

La Tabla 8.8 recoge los parámetros cinéticos obtenidos del ajuste numérico de los datos experimentales a los modelos LH1 y LH2. Como ya se ha comentado, para que los parámetros cinéticos obtenidos tengan sentido, estos han de verificar una serie de requisitos⁶⁴. Así pues las entalpías de adsorción han de ser negativas, cosa que ocurre, ya que ΔH_{Tol} y ΔH_{O_2} son negativas. Además, la entropía estándar de adsorción, ΔS^0_{ad} , debe cumplir los siguientes requisitos, (i) ΔS^0_{ad} debe ser negativa y (ii) ΔS^0_{ad} debe ser menor en valor absoluto que S^0_{g} , la entropía estándar en fase gas. Los valores de S^0_{g} para el tolueno y el oxígeno son 320.7⁹⁴ y 205.2⁶⁵ J/mol·K y respectivamente. Los valores calculados de ΔS^0_{ad} para el tolueno y el oxígeno son -53.87 y -90.12 J/mol·K, respectivamente, para el modelo LH1 y -263.1 y -167.8 J/mol·K, respectivamente, para el modelo LH2. Por lo tanto, las entropías estándar de adsorción de ambos modelos cumplen los requisitos.

Tabla 8.8. Constantes cinéticas para la oxidación de tolueno.

Modelo	k_{Tol} (mol/g·s)	E_{aTol} (kJ/mol)	K_{Tol} (atm ⁻¹)	ΔH_{Tol} (kJ/mol)	K_{O_2} (atm ⁻¹)	ΔH_{O_2} (kJ/mol)
LH1	4.60·10 ⁻⁸	84.49	1.53·10 ⁻³	-169.66	1.90·10 ⁻⁵	-201.25
LH2	5.50·10 ⁻⁸	82.86	1.77·10 ⁻¹⁴	-271.20	1.69·10 ⁻⁹	-168.51

La energía de activación obtenida, unos 83 kJ/mol para los dos modelos, esta entre los 75 kJ/mol obtenidos por Radic et al⁹⁵, y los 106 kJ/mol calculados por Ordoñez et al⁹⁶ para la oxidación catalítica de tolueno sobre catalizadores de Pt/Al₂O₃. El valor calculado para la entalpía de adsorción del oxígeno, alrededor de 200 y 170 kJ/mol para LH1 y LH2, respectivamente, esta en concordancia con los valores obtenidos sobre catalizadores de Pt/Al₂O₃ al aumentar el tamaño de las partículas de platino, como afirmaron Briot et al⁹⁷. Estos autores indicaron que la entalpía de adsorción del oxígeno disminuía desde 280 a 250 kJ/mol al aumentar el tamaño de los cristales de Pt desde 2 a 12 nm. En nuestro caso, teniendo en cuenta que la fase activa

es Pd y no Pt, y que el tamaño de las partículas de Pd observados en los análisis TEM para el catalizador LK3-500-PdTT se encuentra entre 15 y 30 nm, el valor de la entalpía de adsorción de oxígeno obtenido parece razonable.

Los valores de entalpía de adsorción del oxígeno calculados mediante ajuste numérico empleando el modelo LH2 para la oxidación catalítica de CO y de tolueno son similares, aproximadamente, 180 y 170 kJ/mol, respectivamente, a pesar de haberse realizado sobre catalizadores diferentes CC3-500-PdTT y LK3-500-PdTT.

8.4 Conclusiones

Se han depositado nanopartículas de Pd sobre carbones activos obtenidos por activación química con H_3PO_4 de dos residuos lignocelulósicos. El proceso de activación genera carbones con una estructura porosa ancha, más desarrollada para el caso de los carbones obtenidos a partir de lignina kraft que para los obtenidos de cáscara de cítrico. A pesar del proceso de lavado, una cantidad significativa de fósforo permanece sobre la superficie del carbón, en forma de grupos C-O-P, C-P-O y C_3P . Estos grupos ejercen una cierta inhibición a la oxidación del soporte catalítico, durante la reacción de oxidación del CO y de los COVs.

La cantidad de paladio superficial es de alrededor de 0.5% en peso. El paladio metálico es el principal estado de oxidación del paladio en la superficie de los catalizadores CC3-500-Pd, CC3-500-TTPd, LK3-500-Pd y LK3-500-TTPd. Por otro lado, en los catalizadores CC3-500-PdTT y LK3-500-PdTT, el paladio se encuentra mayoritariamente en forma de Pd^{2+} (óxido de paladio). Las micrografías TEM muestran partículas de Pd bien dispersas y con un tamaño homogéneo de entre 5-10

nm, aunque el tratamiento térmico produce una sinterización de las partículas de Pd, disminuyendo la dispersión y aumentando el tamaño de partícula.

Los catalizadores obtenidos presentan una importante actividad para la oxidación de CO. El catalizador CC3-500-PdTT es el que muestra una mayor actividad catalítica, alcanzándose una conversión total de CO a una temperatura de 200 °C. El estudio cinético revela que la reacción de oxidación sigue un mecanismo del tipo Langmuir-Hinshelwood, en el que la etapa controlante es la reacción química superficial entre el CO adsorbido y el oxígeno adsorbido disociativamente. Se ha obtenido un valor para la energía de activación de la reacción de 74 kJ/mol.

La actividad de los catalizadores se evaluó también para oxidación catalítica de BTX. En este caso el catalizador LK3-500-PdTT muestra la mayor actividad en la oxidación catalítica de tolueno, probablemente como consecuencia de la mayor proporción de Pd²⁺. La actividad del catalizador con respecto a la molécula de COV sigue la secuencia xileno>tolueno>benceno. El estudio cinético de la reacción de oxidación catalítica del tolueno revela que la reacción transcurre según un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, en el que la etapa controlante parece ser la reacción química superficial entre el tolueno y el oxígeno molecular adsorbidos, aunque no se puede descartar que el oxígeno se adsorba disociativamente. En cualquier caso, el valor de la energía de activación obtenido es de aproximadamente 83 kJ/mol.

Bibliografía

- ¹ WG Glaser, ES Sarkanen. *Lignin: Properties and Materials*. American Chemical Society, Washington DC, EEUU (1989).
- ² E. Sjostrom. *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*. Academic Press, Nueva York, EEUU (1981).
- ³ J de D López-González, F Martínez-Vilchez, F Rodríguez-Reinoso. Preparation and characterization of active carbons from olive stones. *Carbon* **1980**, 18, 413-418.
- ⁴ F Rodríguez-Reinoso, M Molina-Sabio. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. *Carbon* **1992**, 30, 1111-1118.
- ⁵ MT González, M Molina-Sabio, F Rodríguez-Reinoso. Steam activation of olive stone chars, development of porosity. *Carbon* **1994**, 32, 1407-1413.
- ⁶ JC Gonzalez, MT Gonzalez, M Molina-Sabio, F Rodriguez-Reinoso, A Sepulveda-Escribano. Porosity of activated carbons prepared from different lignocellulosic materials. *Carbon* **1995**, 33, 1175-1177.
- ⁷ A Baçaoui, A Yaacoubi, A Dahbi, C Bennouna, R Phan Tan Luu, FJ Maldonado-Hodar, J Rivera-Utrilla, C Moreno-Castilla. Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. *Carbon* **2001**, 39, 425-432.
- ⁸ C Moreno-Castilla, F Carrasco-Marín, MV López-Ramón, MA Alvarez-Merino. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons. *Carbon* **2001**, 39, 1415-1420.
- ⁹ R Ubago-Pérez, F Carrasco-Marín, D Fairén-Jiménez, C Moreno-Castilla. Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones. *Microp Mesop Mat* **2006**, 92, 64-70.
- ¹⁰ J Rodríguez-Mirasol, T Cordero, JJ Rodríguez. High-temperature carbons from kraft lignin. *Carbon* **1996**, 34, 43-52.
- ¹¹ E González Serrano, T Cordero, J Rodríguez-Mirasol, JJ Rodríguez. Development of porosity upon chemical activation of kraft lignin with ZnCl₂. *Ind Eng Chem Res* **1997**, 36, 4832-4838.
- ¹² J Rodríguez-Mirasol, T Cordero, JJ Rodríguez. Activated carbons from carbon dioxide partial gasification of eucalyptus kraft lignin. *Energy& Fuels* **1993**, 7, 133-139.
- ¹³ N Tancredi, T Cordero, J Rodríguez-Mirasol, JJ Rodríguez. Activated carbons from Uruguayan eucalyptus wood. *Fuel* **1996**, 75, 1701-1706.
- ¹⁴ J Rodríguez-Mirasol, T Cordero, JJ Rodríguez. Preparation and characterization of activated carbons from eucalyptus kraft lignin. *Carbon* **1993**, 31, 87-95.

- ¹⁵ O Ioannidou, A Zabaniotou. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2007**, 11, 1966-2005.
- ¹⁶ JM Dias, MCM Alvim-Ferraz, MF Almeida, J Rivera-Utrilla, M Sánchez-Polo. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *J Environ Manag* **2007**, 85, 833-846.
- ¹⁷ JS Macedo, L Otubo, OP Ferreira, IF Gimenez, IO Mazali, LS Barreto. Biomorphic activated porous carbons with complex microstructures from lignocellulosic residues. *Microp Mesop Mat* **2008**, 107, 276-285.
- ¹⁸ P Álvarez, C Blanco, M Granda. The adsorption of chromium (VI) from industrial wastewater by acid and base-activated lignocellulosic residues. *J Hazard Mat* **2007**, 144, 400-405.
- ¹⁹ HP Boehm, H Knözinger. *Catalysis – Science and technology*. Ed. JR Anderson, M Boudart. Springer-Verlag, Berlin, Alemania (1983), Vol. 4, p.39.
- ²⁰ LR Radovic, F Rodríguez-Reinoso. *Carbon materials in catalysis*. Ed. P Thrower. Dekker, Nueva Cork, EEUU (1997), Vol. 25, p. 243.
- ²¹ P Roisson, JP Brunelle, P Nortier. *Catalyst supports and supported catalysts*. Ed. AB Stiles. Butterworth, Boston, EEUU (1987), p. 11 & 57.
- ²² E Auer, A Freund, J Pietsch, T Tacke. Carbon as support for industrial precious metal catalysts. *App Catal A Gen* **1998**, 173, 259-271.
- ²³ M Roman-Martínez, D. Cazorla-Amoros, A Linares-Solano, C Salinas-Martínez de Lecea, H Yamashita, M Anpo. Metal-support interaction in Pt/C catalysts. Influence of the support surface chemistry and the metal precursor. *Carbon* **1995**, 33, 3-13.
- ²⁴ F Rodríguez-Reinoso, M Molina-Sabio, MA Munecas. Effect of microporosity and oxygen surface groups of activated carbon in the adsorption of molecules of different polarity. *J Phys Chem* **1992**, 96, 2707-2713.
- ²⁵ FP Daly, WN Jensen, DJ Ostgard. *Catalysis of organic reactions*. Ed. NG Scaros, ML Prumer. Dekker, Nueva York, EEUU (1995), p. 13.
- ²⁶ P Albers, K Deller, BM Despeyroux, A Schäfer, K Seibold. XPS-SIMS study on the surface chemistry of commercially available activated carbons used as catalyst supports. *J Catal* **1992**, 133, 467-478.
- ²⁷ P Albers, K Deller, BM Despeyroux, G Prescher, A Schäfer, K Seibold. SIMS/XPS investigations on activated carbon catalyst supports. *J Catal* **1994**, 150, 368-375.
- ²⁸ I Martín-Gullon, JP Marco-Lozar, D Cazorla-Amoros, A Linares-Solano. Analysis of the microporosity shrinkage upon thermal post-treatment of H₃PO₄ activated carbons. *Carbon* **2004**, 42, 1339-1343.
- ²⁹ M Jagtoyen, F Derbyshire. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation. *Carbon* **1998**, 36, 1085-1097.

- ³⁰ JM Rosas, J Bedia, J Rodríguez-Mirasol, T Cordero. Preparation of hemp-derived activated carbon monoliths. Adsorption of water vapor. *Ind Eng Chem Res* **2008**, 47, 1288-1296.
- ³¹ VZ Radkevich, TL Senko, K Wilson, LM Grishenko, AN Zaderko, VY Diyuk. The influence of surface functionalization of activated carbon on palladium dispersion and catalytic activity in hydrogen oxidation. *Appl Catal A* **2008**, 335, 241-251
- ³² V Machek, BN Kuznetsov, YA Ryndin, VI Kovalchuk, J Chlebek. Preparation of hydrogenation Pt/activated carbon catalyst from a platinum complex. *React Kinet Catal Lett* **1981**, 18, 253-256.
- ³³ C Prado-Burguete, A Linares-Solano, F Rodríguez-Reinoso, C Salinas-Martínez de Lecea. Effect of carbon support and mean Pt particle size on hydrogen chemisorption by carbon-supported Pt catalysts. *J Catal* **1991**, 128, 397.
- ³⁴ DW McKee, en PA Thrower (Ed.). *Oxidation protection of carbon materials*. Marcel Dekker, Nueva York, 1991, pp. 173-232.
- ³⁵ S Laubrequère, P Pailler, R Naslain, B Desbat. Oxidation Inhibition of carbon fibre preforms and C/C composites by H₃PO₄. *J Eur Ceram Soc* **1998**, 18, 1953-1960.
- ³⁶ X Wu, LR Radovic. Inhibition of catalytic oxidation of carbon/carbon composites by phosphorus. *Carbon* **2006**, 44, 141-151.
- ³⁷ J Rodríguez-Mirasol, PA Thrower, LR Radovic. On the oxidation resistance of carbon-carbon composites: Importance of fiber structure for composite reactivity. *Carbon* **1995**, 33, 545-554.
- ³⁸ J Rodríguez-Mirasol, T Cordero, JJ Rodríguez. High-temperature carbons from kraft lignin. *Carbon* **1996**, 34, 43-52.
- ³⁹ JJ Carberry. *Physicochemical aspects of mass and heat transfer in heterogeneous catalysis*. Eds. JR Anderson, M Boudart. Springer-Verlag, Berlin, Alemania, 1987.
- ⁴⁰ O Levenspiel. *Chemical reaction engineering: An introduction to the design of chemical reactors*. Wiley (3ª Ed), Nueva York, EEUU, 1998.
- ⁴¹ DE Mears. Tests for transport limitations in experimental catalytic reactors. *Ind Eng Chem Proc Des Dev* **1971**, 10, 541-547.
- ⁴² GF Froment, KB Bischoff. *Chemical reactor analysis and design*. Ed. Wiley. Nueva York, EEUU, 1990.
- ⁴³ K Levenberg. A method for the solution of certain non-linear problems in least squares. *Q Appl Math* **1944**, 2, 164-168.
- ⁴⁴ D Marquardt. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *SIAM J Appl Math* **1963**, 11, 431-441.

- ⁴⁵ MS Chen, Y Cai, Z Yan, KK Gath, S Axnanda, D Wayne Goodman. Highly active surfaces for CO oxidation on Rh, Pd, and Pt. *Surf Sci* **2007**, 601, 5326–5331.
- ⁴⁶ T Engel, G Ertl. Elementary steps in the catalytic oxidation of carbon monoxide on platinum metals. *Adv Catal* **1979**, 28, 1.
- ⁴⁷ MJ Kahlich, HA Gasteiger, RJ Behm. Kinetics of the selective CO oxidation in H₂-rich gas on Pt/Al₂O₃. *J Catal* **1997**, 171, 93-105.
- ⁴⁸ C Pedrero, T Waku, E Iglesia. Oxidation of CO in H₂-CO mixtures catalyzed by platinum: alkali effects on rates and selectivity. *J Catal* **2005**, 233, 242-255.
- ⁴⁹ JT Kummer. Use of noble-metals in automobile exhaust catalysts. *Phys Chem* **1986**, 90, 4747.
- ⁵⁰ DI Kochubey, SN Pavlova, BN Novgorodov, GN Kryukova, VA Sadykov. The influence of support on the low-temperature activity of Pd in the reaction of CO oxidation: 1. The structure of supported Pd. *J Catal* **1996**, 161, 500-506.
- ⁵¹ SN Pavlova, VA Sadykov, VA Razdobarov, EA Paukshtis. The influence of support on the low-temperature activity of Pd in the reaction of CO oxidation: 2. Adsorption properties and reactivity of adsorbed species. *J Catal* **1996**, 161, 507-516.
- ⁵² JL Cao, Y Wang, TY Zhang, SH Wu, ZY Yuan. Preparation, characterization and catalytic behavior of nanostructured mesoporous CuO/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalysts for low-temperature CO oxidation. *Appl Catal B: Environ* **2008**, 78, 120-128.
- ⁵³ T Cheng, Z Fang, Q Hu, K Han, X Yang, Y Zhang Low-temperature CO oxidation over CuO/Fe₂O₃ catalysts. *Catal Commun* **2007**, 8, 1167-1171.
- ⁵⁴ AE Aksoylu, MMA Freitas, JL Figueiredo. Bimetallic Pt-Sn catalysts supported on activated carbon. II. CO oxidation. *Catal Today* **2000**, 62, 337-346.
- ⁵⁵ Y Yamamoto, T Matsuzaki, K Ohdan, Y Okamoto. Structure and electronic state of PdCl₂-CuCl₂ catalysts supported on activated carbon. *J Catal* **1996**, 161, 577-586.
- ⁵⁶ H Zhu, Z Qin, W Shan, W Shen, J Wang. CO oxidation at low temperature over Pd supported on CeO₂-TiO₂ composite oxide. *Catal Today* **2007**, 126, 382-386.
- ⁵⁷ A Manasilp, E Gulari. Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cell applications. *Appl Catal B* **2002**, 37, 17-25.
- ⁵⁸ MJ Kahlich, HA Gasteiger, RJ Behm. Kinetics of the Selective CO Oxidation in H₂-Rich Gas on Pt/Al₂O₃. *J Catal* **1997**, 171, 93-105.
- ⁵⁹ G Zhou, Y Jiang, H Xie, F Qiu. Non-noble metal catalyst for carbon monoxide selective oxidation in excess hydrogen. *Chem Eng J* **2005**, 109, 141-145.

- ⁶⁰ EG. Szabó, A Tompos, M Hegedűs, A Szegedi, JL Margitfalvi. The influence of cooling atmosphere after reduction on the catalytic properties of Au/Al₂O₃ and Au/MgO catalysts in CO oxidation. *Appl Catal A* **2007**, 320, 114-121.
- ⁶¹ L.M. Martínez T, D.M. Frías, M.A. Centeno, A. Paúl, M. Montes, J.A. Odriozola. Preparation of Au-CeO₂ and Au-Al₂O₃/AISI 304 austenitic stainless steel monoliths and their performance in the catalytic oxidation of CO. *Chem Eng J* **2008**, 136, 390-397.
- ⁶² H Muraki, SI Matunaga, H Shinjoh, MS Wainwright, DL Trim. The effect of steam and hydrogen in promoting the oxidation of carbon monoxide over a platinum on alumina catalyst. *J Chem Tech Biotechnol* **1991**, 52, 415-424.
- ⁶³ C Hardacre, RM Ormerod, RM Lambert. Low-temperature carbon monoxide oxidation on Pt(111). Dependence of apparent activation energy on reactant gas composition. *Chem Phys Lett* **1993**, 206, 171-174.
- ⁶⁴ RM Rioux, MA Vannice. Hydrogenation/dehydrogenation reactions: isopropanol dehydrogenation over copper catalysis. *J Catal* **2003**, 216, 362-376.
- ⁶⁵ DR Lide. *Handbook of chemistry and physics*. 84th Ed, CRC Press, 2003, Sección 5.
- ⁶⁶ K Everaert, J Baeyens. Catalytic combustion of volatile organic compounds. *J Hazard Mater* **2004**, B109, 113-139.
- ⁶⁷ SK Ihm, YD Jun, DC Kim, KE Jeong. Low-temperature deactivation and oxidation state of Pd/ γ -Al₂O₃ catalysts for total oxidation of n-hexane. *Catal Today* **2004**, 93-95, 149-154.
- ⁶⁸ NR Passant, SJ Richardson, RPJ Swannell, N Gibson, MJ Woodfield, JP van der Lugt, JH Wolsink, PGM Hesselink. Emissions of volatile organic compounds (VOCs) from the food and drink industries of the European community. *Atmos Environ A* **1993**, 27, 2555-2566.
- ⁶⁹ CY Lu, MY Wey, LI Chen. Application of polyol process to prepare AC-supported nanocatalyst for VOC oxidation. *Appl Catal A: Gen* **2007**, 325, 163-174.
- ⁷⁰ J Tsou, P Magnoux, M Guisnet, JJM Órfão, JL Figueiredo. Catalytic oxidation of volatile organic compounds: Oxidation of methyl-isobutyl-ketone over Pt/zeolite catalysts. *Appl Catal B: Environ* **2005**, 57, 117-123.
- ⁷¹ JJ Spivey. Complete catalytic oxidation of volatile organics. *Ind Eng Chem Res* **1987**, 26, 2165-2180.
- ⁷² DR Van der Vaart, MW Vatauvuk, AH Wehe. Thermal and catalytic incinerators for the control of VOCs. *J Air Waste Manage* **1991**, 41, 92-98.
- ⁷³ B Grbic, N Radic, TB Ana. Kinetics of deep oxidation of n-hexane and toluene over Pt/Al₂O₃ catalysts: Oxidation of mixture. *Appl Catal B: Environ* **2004**, 50, 161-166.

- ⁷⁴ HL Tidahy, S Siffert, JF Lamonier, R Cousin, EA Zhilinskaya, A Aboukaïs, BL Su, X Canet, G de Weireld, M Frère, JM Giraudon, G Leclercg. Influence of the exchanged cation in Pd/BEA and Pd/FAU zeolites for catalytic oxidation of VOCs. *Appl Catal B: Environ* **2007**, 70, 377-383.
- ⁷⁵ AK Sinha, K Suzuki. Novel mesoporous chromium oxide for VOCs elimination. *Appl Catal B: Environ* **2007**, 70, 417-422.
- ⁷⁶ MR Morales, BP Barbero, LE Cadús. Combustion of volatile organic compounds on manganese iron or nickel mixed oxide catalysts. *Appl Catal B: Environ* **2007**, 74, 1-10.
- ⁷⁷ CH Lee, YW Chen. Effect of support on a catalytic converter for removing CO and HC emissions from a two-stroke motorcycle. *Ind Eng Chem Res* **1997**, 36, 5160-5169.
- ⁷⁸ M Guisnet, P Dégé, P Magnoux. Catalytic oxidation of volatile organic compounds 1. Oxidation of xylene over a 0.2 wt% Pd/HFAU(17) catalyst. *Appl Catal B: Environ* **1999**, 20, 1-13.
- ⁷⁹ JCS Wu, TY Chang. VOC deep oxidation over Pt catalysts using hydrophobic supports. *Catal Today* **1998**, 44, 111-118.
- ⁸⁰ JCS Wu, ZA Lin, FM Tsai, J Pan. Low-temperature complete oxidation of BTX on Pt/activated carbon catalysts. *Catal Today* **2000**, 63, 419-426.
- ⁸¹ A Ishikawa, S Komai, A Satsuma, T Hattori, Y Murakami. Solid superacid as the support of a platinum catalyst for low-temperature catalytic combustion. *Appl Catal A: Gen* **1994**, 110, 61-66.
- ⁸² MA Álvarez-Merino, MF Ribero, JM Silva, F Carrasco-Marín, FJ Maldonado-Hódar. Activated carbon and tungsten oxide supported on activated carbon catalysts for toluene catalytic combustion. *Environ Sci Technol* **2004**, 38, 4664-4670.
- ⁸³ Y Yazawa, H Yoshida, N Takagi, S Komai, A Satsuma, T Hattori. Oxidation state of palladium as a factor controlling catalytic activity of Pd/SiO₂-Al₂O₃ in propane combustion. *Appl Catal B* **1998**, 19, 261-266.
- ⁸⁴ R Burch, PK Loader, FJ Urbano. Some aspects of hydrocarbon activation on platinum group metal combustion catalysts. *Catal Today* **1996**, 27, 243-248.
- ⁸⁵ SC Kim, SW Nahm, WG Shim, JW Lee, H Moon. Influence of physicochemical treatments on spent palladium based catalyst for catalytic oxidation of VOCs. *J Hazard Mater* **2007**, 141, 305-314.
- ⁸⁶ AA Baresi, G Baldi. Deep oxidation of aromatics hydrocarbon mixtures: reciprocal inhibition effects and kinetics. *Ind Eng Chem Res* **1994**, 33, 2964-2974.
- ⁸⁷ L Becker, H Föster. Oxidative decomposition of benzene and its methyl derivatives catalyzed by copper and palladium ion-exchanged Y-type zeolites. *Appl Catal B* **1998**, 17, 43-49.
- ⁸⁸ CH Wang, SS Lin. Preparing an active cerium oxide catalyst for the catalytic incineration of aromatic hydrocarbons. *Appl Catal A: Gen* **2004**, 268, 227-233.

- ⁸⁹ V Blasin-Aube, J Belkouch, L Monceaux. General study of catalytic oxidation of various VOCs over $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+x}$ perovskite catalyst—influence of mixture. *Appl Catal B: Environ* **2003**, 43, 175-186.
- ⁹⁰ P Mars, W van Krevelen. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. *Spec Suppl Chem Eng Sci* **1954**, 3, 41-59.
- ⁹¹ S Dangi, MA Abraham. Kinetics modelling of mixture effects during complete catalytic oxidation of benzene and methyl tert-butyl ether. *Ind Eng Chem Res* **1997**, 36, 1979.
- ⁹² P Mars, D Van Krevelen. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. *Chem Eng Sci* (special supplement) **1954**, 3, 41-59.
- ⁹³ MA Vannice. An analysis of the Mars-van Krevelen rate expression. *Catal Today* **2007**, 123, 18-22.
- ⁹⁴ JA Deon. *Lange's Handbook of Chemistry*. 15th ed., McGraw-Hill, 1999, p. 6.46.
- ⁹⁵ N Radic, B Grbic, A Terlecki-Baricevic. Kinetics of deep oxidation of n-hexane and toluene over $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts: Platinum crystallite size effect. *Appl Catal B* **2004**, 50, 153-159.
- ⁹⁶ S Ordóñez, L Bello, H Sastre, R Rosal, FV. Díez. Kinetics of the deep oxidation of benzene, toluene, n-hexane and their binary mixtures over a platinum on γ -alumina catalyst. *Appl Catal B* **2002**, 38, 139-149.
- ⁹⁷ P Briot, A Auroux, D Jones, M Primet. Effect of particle size on the reactivity of oxygen-adsorbed platinum supported on alumina. *Appl Catal* **1990**, 59, 141-152.

9 Conclusiones generales

Las conclusiones más importantes que se pueden extraer del trabajo realizado en la presente Tesis doctoral se exponen a continuación:

- La activación química de residuos lignocelulósicos con ácido fosforito produce carbones con una estructura porosa bien desarrollada cuyas características dependen fundamentalmente de la relación de impregnación. Relaciones de impregnación bajas producen carbones con una estructura predominantemente microporosa, mientras que relaciones de impregnación altas producen carbones con una porosidad ancha y una importante contribución de microporos anchos y mesoporos.
- A pesar del proceso de lavado realizado después de la activación, una cantidad significativa de fósforo permanece sobre la superficie de los carbones activos obtenidos. Los XPS y FTIR sugieren que el fósforo superficial se encuentra, predominantemente, formando grupos fosfato y polifosfato,

enlazados a la superficie del carbón mediante enlaces C-P-O, C-O-P y en menor medida C₃P.

- La presencia de fósforo superficial sobre los carbones activos les confiere unas propiedades características, como elevada acidez superficial y resistencia a la oxidación. Lo que hace de estos carbones activos unos materiales muy atractivos para ser usados como catalizadores ácidos o como soporte de catalizadores, que pueden operar incluso en presencia de oxígeno y a temperaturas moderadamente altas.
- Se ha analizado la descomposición del 2-propanol sobre los catalizadores preparados. En todos los casos se forma, únicamente, productos de deshidratación, principalmente propileno, con muy pequeñas cantidades de diisopropil éter, lo que confirma la naturaleza ácida de su superficie. El aumento en la cantidad y la fuerza de los sitios ácidos aumenta la actividad catalítica. La interpretación de los datos cinéticos se realizó suponiendo un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood en el que la reacción superficial de deshidratación es una eliminación tipo E1, en dos pasos a través de un carbocatión como producto intermedio, o de tipo concertado E2 en un único paso. Las expresiones de velocidad de reacción obtenidas para ambos modelos ajustan correctamente los datos experimentales, lo que sugiere que ambos mecanismos tiene lugar de forma simultánea durante la deshidratación de 2-propanol. Se confirma, además, con los cálculos cinéticos que la reacción superficial se produce por un mecanismo de eliminación E2 con fuerte carácter E1.

- La conversión catalítica de 2-butanol genera principalmente productos de deshidratación, mayoritariamente cis-2-buteno y trans-2-buteno con menores cantidades de 1-buteno, y una pequeña cantidad de mek como producto de deshidrogenación. La interpretación de los datos cinéticos se realizó, igual que en el caso del 2-propanol, suponiendo que la etapa de reacción superficial de un mecanismo Langmuir-Hinshelwood se puede interpretar como una eliminación monomolecular E1 (en dos pasos) y o una eliminación concertada E2 (en un único paso). La expresión de velocidad que se deriva de ambos modelos reproduce adecuadamente a los datos experimentales, lo que sugiere igualmente que ambos mecanismos se producen de forma simultánea.
- La descomposición catalítica de etanol sobre los carbones activos genera principalmente productos de deshidratación, mayoritariamente etileno, aunque a conversiones bajas se puede obtener una alta selectividad a dietil éter. En ausencia de oxígeno los catalizadores sufren una progresiva desactivación. Al emplear aire en la mezcla de reacción se produce un aumento significativo de la actividad y no se aprecia desactivación. El uso del aire no afecta a la selectividad a conversiones altas, si bien a conversiones bajas se obtiene una cantidad significativa de acetaldehído como producto de deshidrogenación oxidativa cuya selectividad va disminuyendo al aumentar la conversión. Los resultados experimentales se han interpretado de acuerdo a un mecanismo Langmuir-Hinshelwood cuya etapa controlante es la reacción superficial de eliminación E2 para la formación de etileno. La formación de dietil éter se puede describir por un mecanismo Eley-Rideal con la etapa controlante la reacción superficial entre una molécula de etanol adsorbida y otra en fase gas. La combinación de estos mecanismos ha permitido calcular

los parámetros cinéticos y termodinámicos y simular y reproducir los datos experimentales.

- En el caso del metanol, el catalizador sufre desactivación incluso empleando aire en el gas de reacción. La descomposición de metanol genera únicamente dimetil éter como producto de deshidratación. Se ha supuesto un modelo cinético que considera que la reacción superficial se produce entre una molécula de metanol adsorbida y otra molécula de metanol en fase gas, obteniéndose una energía de activación próxima a los 145 kJ/mol.
- Se han obtenido catalizadores de Pd soportados sobre carbones activos ácidos obtenidos a partir de lignina kraft y cáscara de cítrico. El Pd se ha depositado por el método de la humedad incipiente usando PdCl_2 . Los catalizadores obtenidos muestran una importante actividad para la oxidación de CO. El estudio cinético revela que la reacción de oxidación de CO sigue un mecanismo del tipo Langmuir-Hinshelwood, en el que la etapa controlante es la reacción superficial entre el CO adsorbido y el oxígeno adsorbido disociativamente, con un valor para la energía de activación de 74 kJ/mol. Además, la actividad de estos catalizadores también se ha evaluado por oxidación catalítica de BTX. La actividad con respecto a las moléculas de COV sigue la secuencia xileno>tolueno>benceno. El estudio cinético de la reacción de oxidación catalítica de tolueno se puede describir según un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, en el que la etapa controlante es la reacción superficial entre el tolueno y el oxígeno adsorbidos molecular o disociativamente, con un valor de la energía de activación de aproximadamente 83 kJ/mol.