

Nuevos Retos en la Tecnología del Carbón Activado

Francisco Rodríguez Reinoso

Universidad de Alicante

European Network of Excellence "Insidepores"

reinoso@ua.es

<http://www.ua.es/grupo/lma>

San Luis, 25 Febrero 2009



Universidad de Alicante



Laboratorio de Materiales Avanzados

<http://www.ua.es/grupo/lma>

FR-R

Carbón activado

1. Introducción al LMA
2. Carbón activado
2. Producción
3. Retos tecnológicos
4. Conclusiones



Spain



Universidad de Alicante



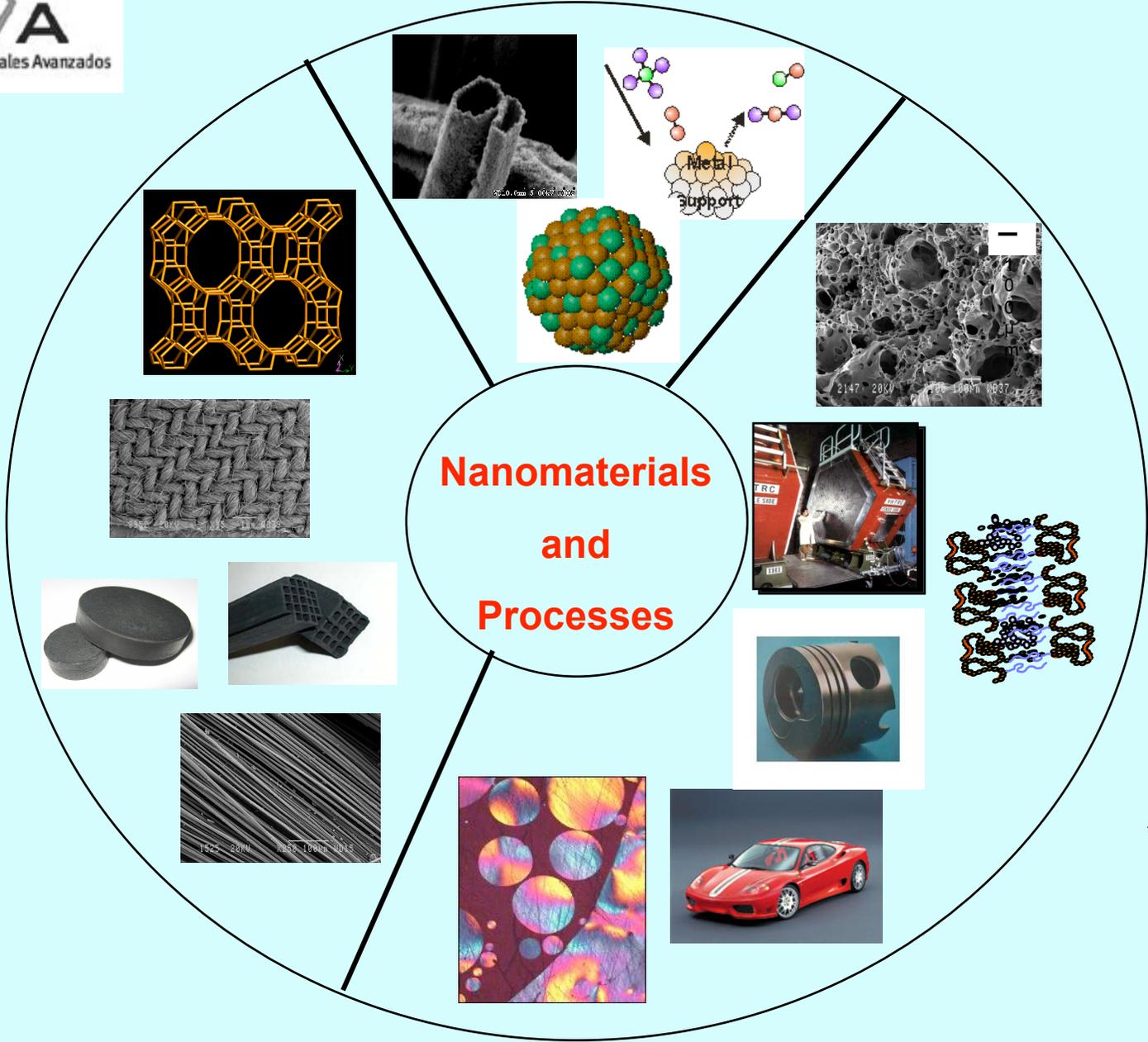
<http://www.ua.es/grupo/lma>



Catalysts

Adsorbents

Structural



Nanomaterials
and
Processes

Pilot plant furnaces



Universidad de Alicante



<http://www.ua.es/grupo/lma>

FR-R

Gas adsorption

capacity: 21 simultaneous samples



Universidad de Alicante



<http://www.ua.es/grupo/lma>

FR-R

Carbón activado

1. Introducción al LMA
2. Carbón activado
3. Producción
4. Aplicaciones tecnológicas
5. Conclusiones



Carbón activado

Definición

Material carbonoso no grafitico, preparado para presentar un alto grado de porosidad y una elevada área superficial. Esta última es una función de la **distribución de tamaño de poro**, y puede oscilar entre unos 600 y más de 2000 m²g⁻¹.



Carbón activado

- Poros en forma de rendija,
- La porosidad puede diseñarse según necesidad,
- Naturaleza química “inerte”,
- Adsorción preferente de sustancias no polares,
- Naturaleza química modificable,



Adsorbente universal



Carbón activado

Formas físicas

Polvo

Fibra

Granular

Tela

Pellet

Fieltro

Extrudado

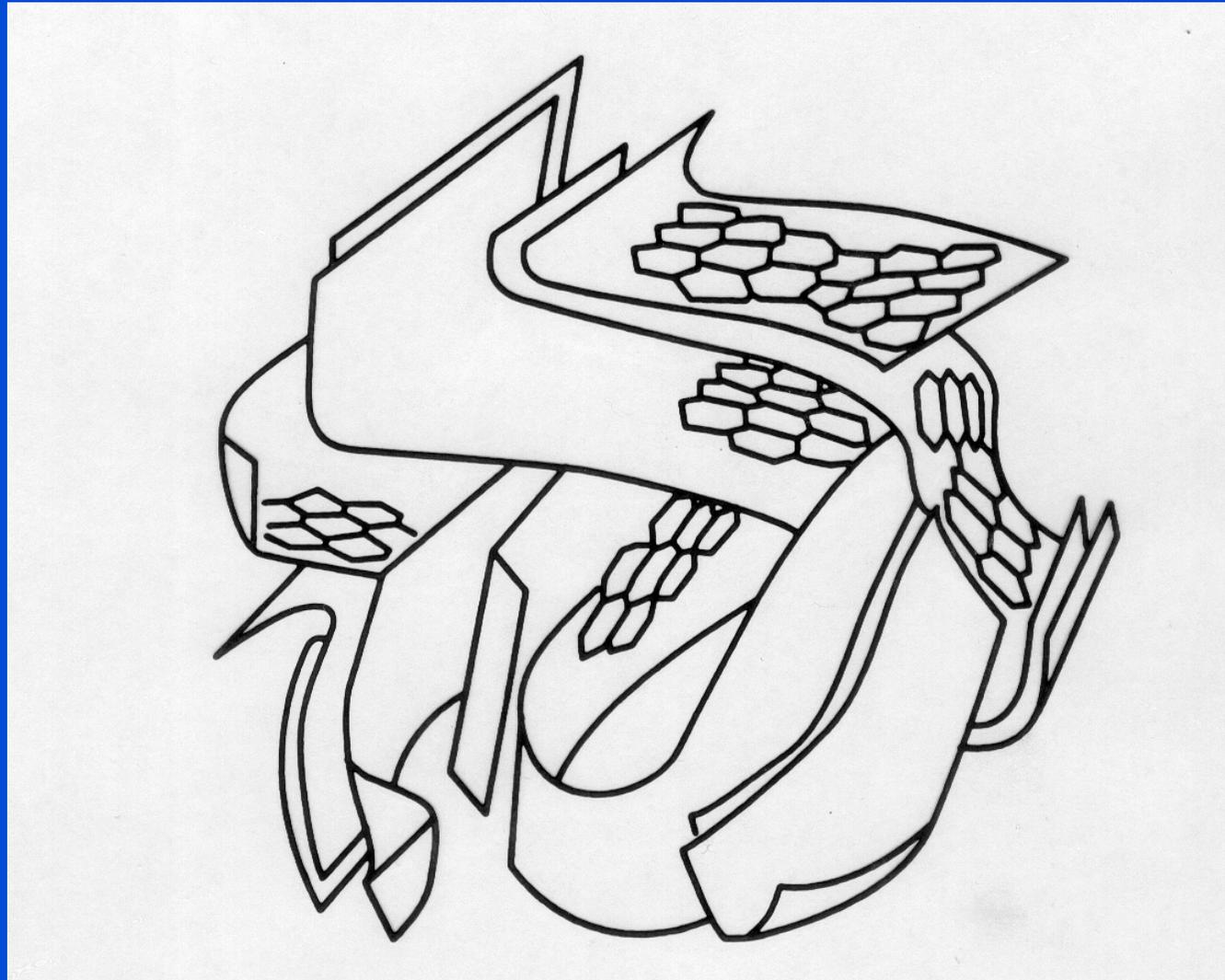
Monolito



Flexibilidad insuperable



Carbón activado



Universidad de Alicante

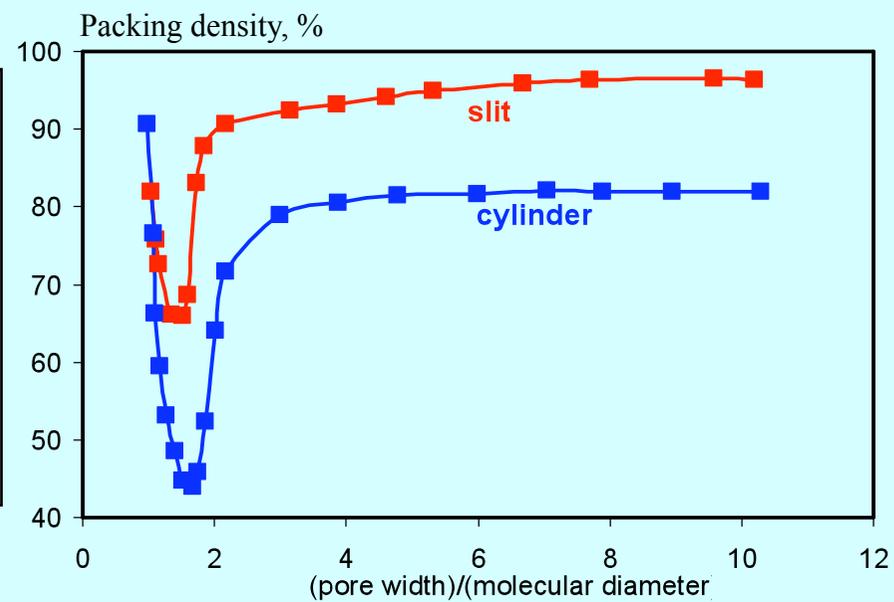
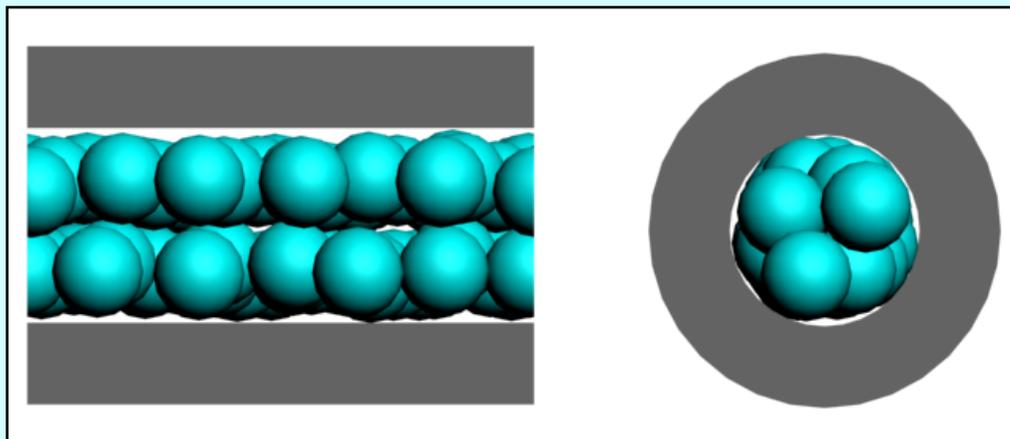


<http://www.ua.es/grupo/lma>

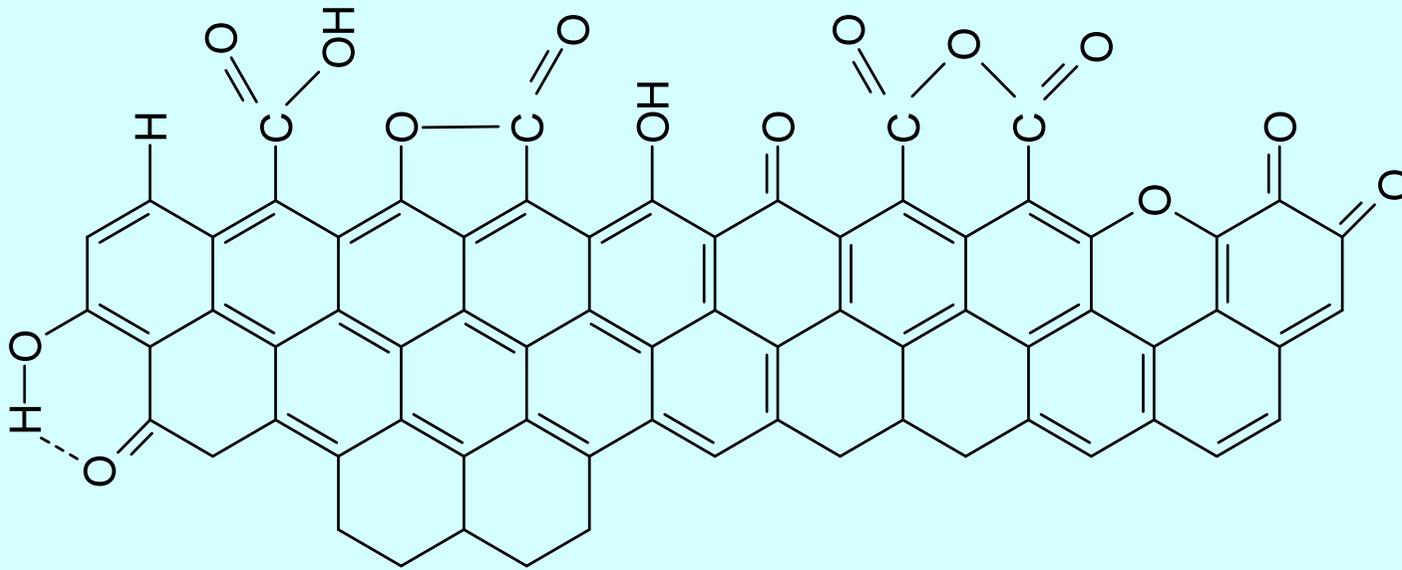
FR-2

Carbón activado

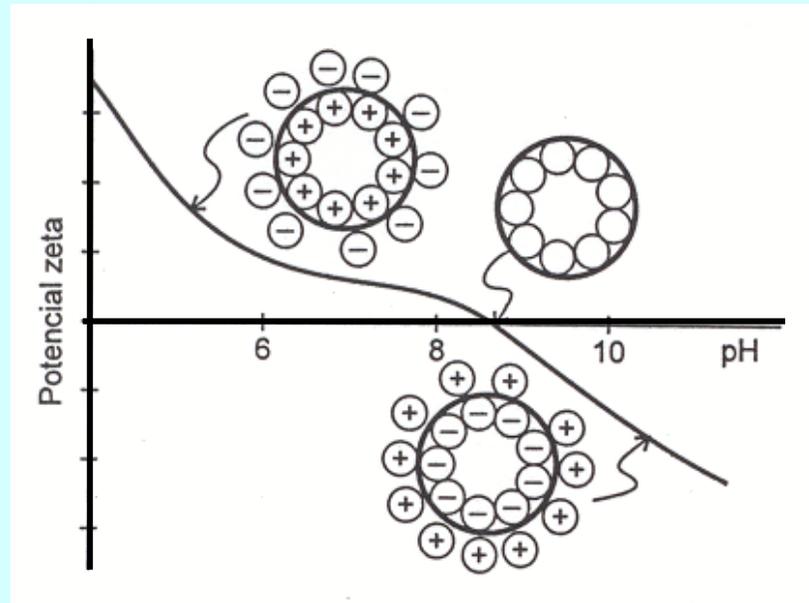
Microporosidad



Carbón activado



Funcionalidad



$\text{pH} < P_{IE}$ → Carbón adsorbe **aniones**

$\text{pH} > P_{IE}$ → Carbón adsorbe **cationes**



Retos actuales (1)

El interés actual no está en la síntesis de carbones activados de uso general, sino que se centra en carbones activados especiales.

La demanda se está concentrando en formas consolidadas, con desarrollo de mesoporosidad y buscando interacciones específicas.

Un buen conocimiento de los precursores y métodos de activación permite la producción de cualquier carbón específico.



Retos actuales (3)

Carbones activados especiales:

Tamices moleculares

Carbones mesoporosos

Carbones impregnados

Monolitos

Tela, fieltro, etc.



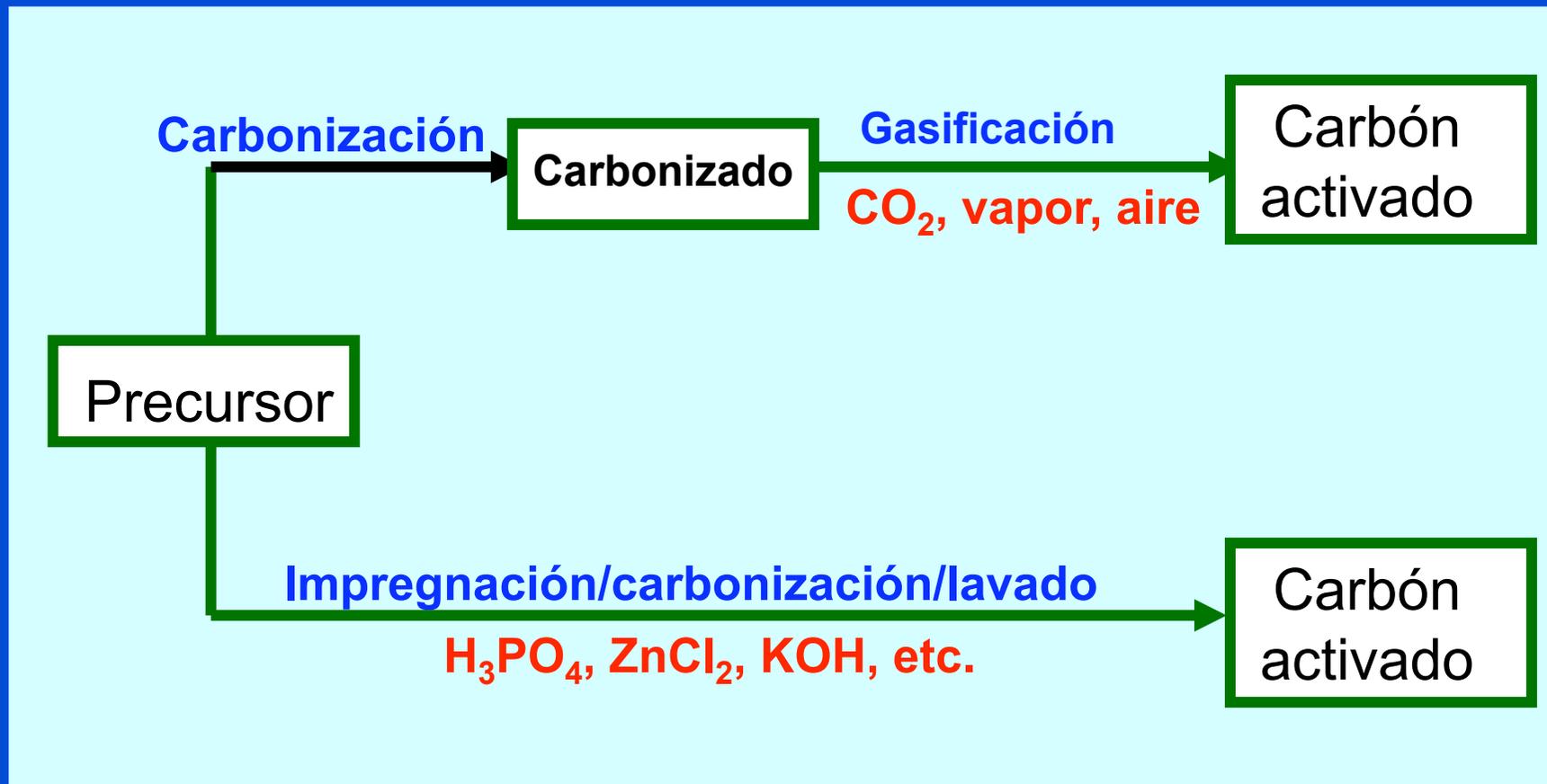
Carbón activado

1. Introducción al LMA
2. Carbón activado
3. Producción
4. Retos tecnológicos
5. Conclusiones



Carbón activado

Activación



Planta piloto (LMA)



Universidad de Alicante



<http://www.ua.es/grupo/lma>

FR-R

Carbón activado

Carbonizado

El carbonizado presenta muy baja capacidad adsorbente, por el bloqueo de los poros con carbón desorganizado (alquitrán)



Activación es necesaria para abrir y desarrollar la microporosidad



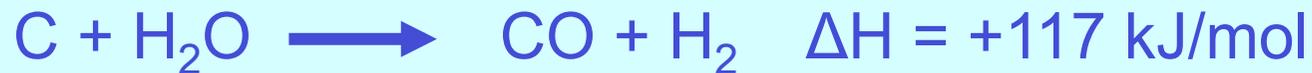
Activación física

CO₂:



CO is inhibitor: C(O)

H₂O:



CO y H₂ are inhibitors: C(O) y C(H)



Activación física



Universidad de Alicante



<http://www.ua.es/grupo/lma>

FR-2

Activación física



Universidad de Alicante



<http://www.ua.es/grupo/lma>

FR-2

Activación física



Universidad de Alicante



<http://www.ua.es/grupo/lma>

FR-2

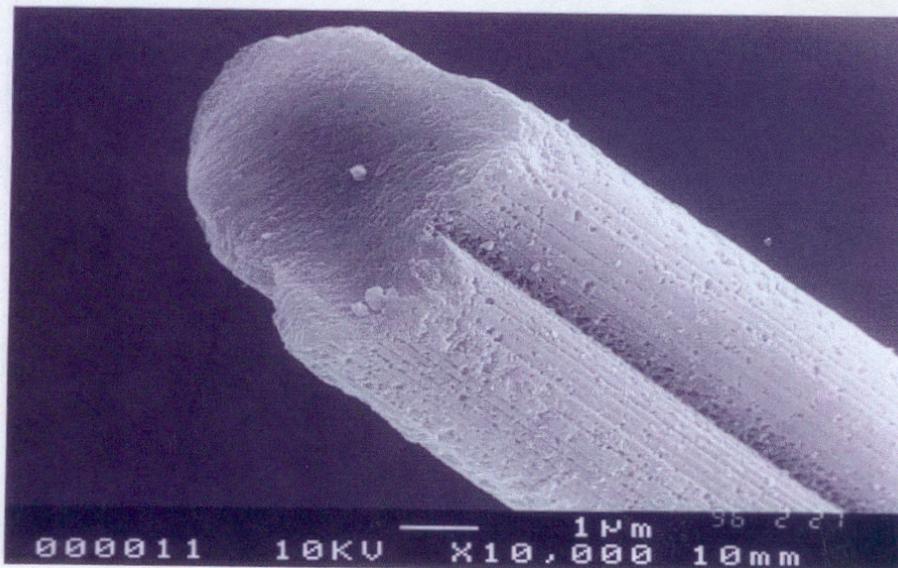
Carbón activado

Activación térmica (física)

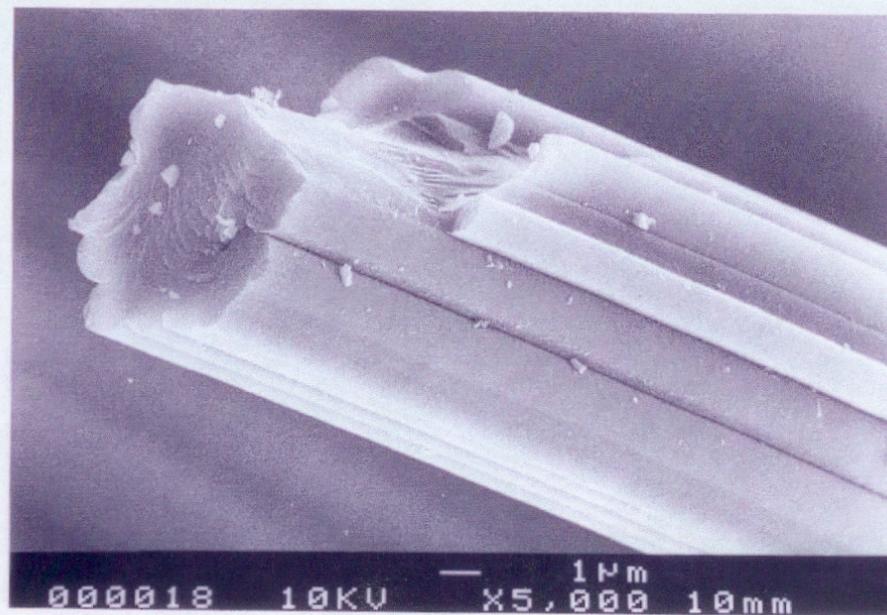
Puesto que la carbonización implica una elevada pérdida de peso y el carbonizado resultante tiene que ser activado hasta el 30-40%, el **rendimiento total del proceso** es bajo, del orden del 10% para materiales lignocelulósicos.



Steam activation



CO₂ activation



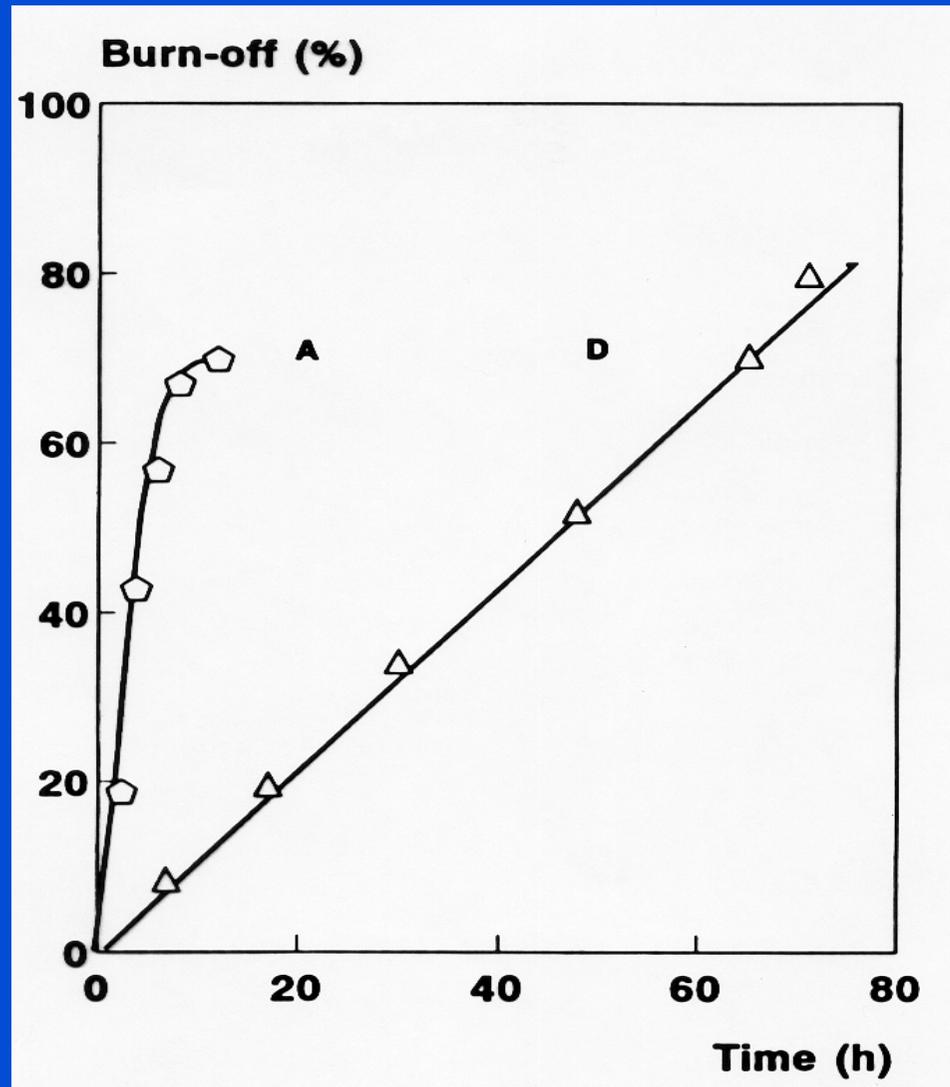
Carbon 38,
379-395 (2000)



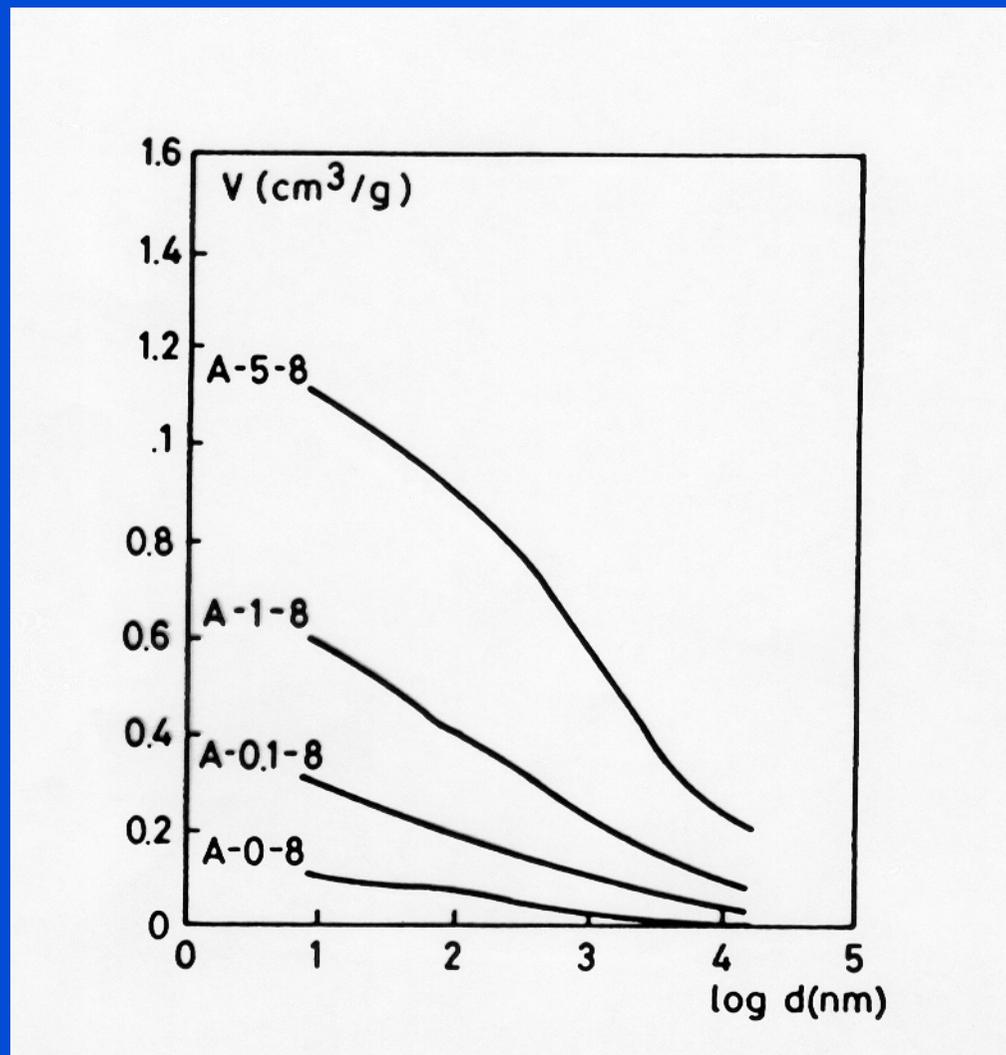
Universidad de Alicante

FR-R

Catálisis con Fe



Catálisis con Fe



Carbón activado

Activación química

Un solo tratamiento térmico (horno rotatorio), con un rendimiento mucho más elevado (**hasta el 45%** con materiales lignocelulósicos).

Sin embargo, la instalación industrial es más compleja por la necesidad de recuperación de material activante.



Principios

Activación química:

ZnCl₂ y H₃PO₄ (agentes deshidratantes) :
partículas hinchan (elasticidad), presencia de
alquitrán en superficie, rendimiento alto.

KOH: no reacciona durante la pirólisis. Reacción
Redox a alta temperatura, con intercalación de
K. Bajo rendimiento y carbón activado en forma
de polvo.



Activación química



Lavado: la eliminación del agente químico deja detrás la porosidad (el agente químico actúa como plantilla)



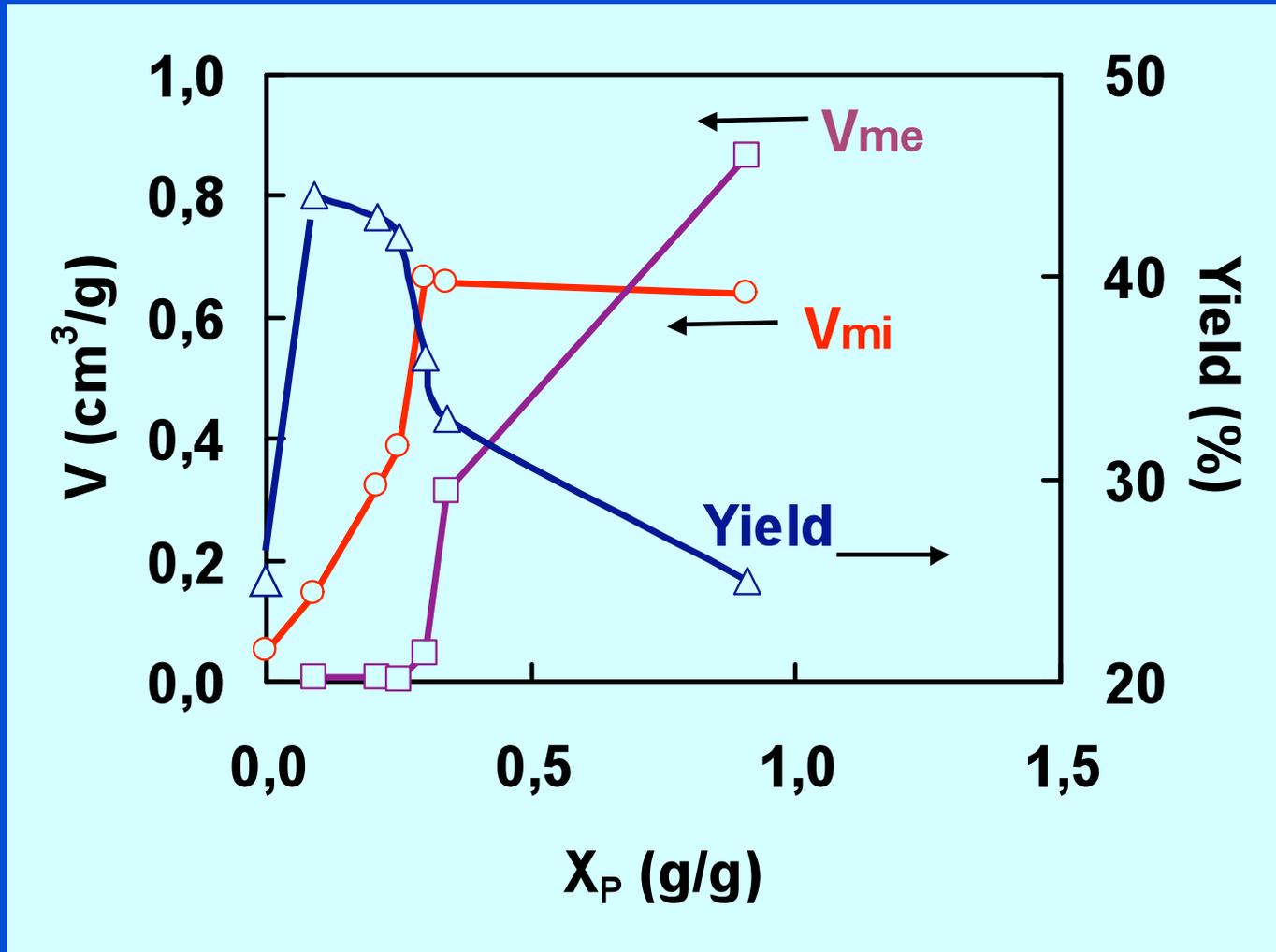
Alto rendimiento: >40 wt%, pero ZnCl_2 necesita mayor concentración.

El menor tamaño de ZnCl_2 produce microporosidad de menor tamaño y más uniforme.

Alquitrán puede actuar como ligante al conformar



Activación H_3PO_4



Colloids & Surfaces 241, 15-25 (2004)



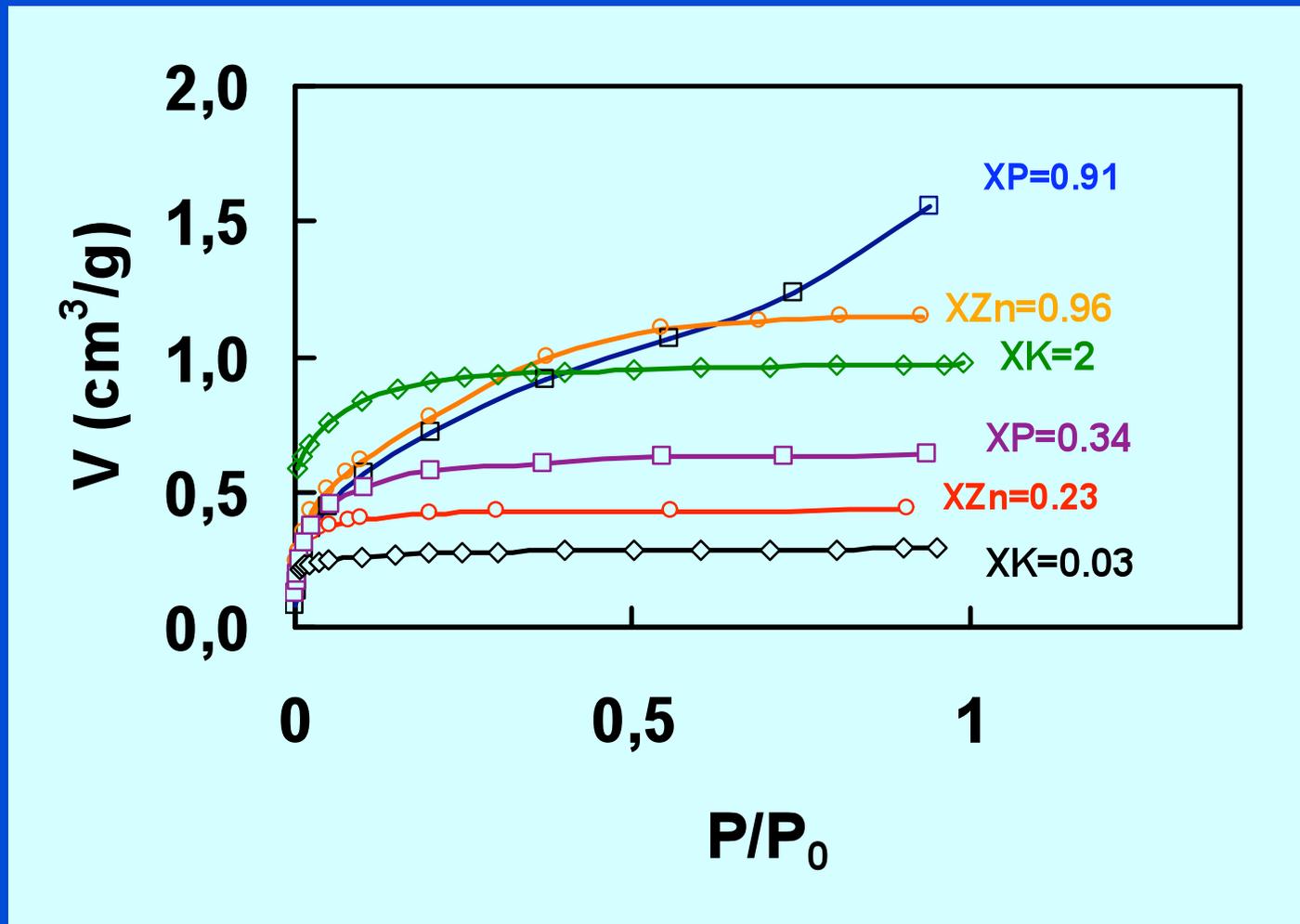
Universidad de Alicante



<http://www.ua.es/grupo/lma>

FR-R

Activación química



Colloids & Surfaces 241, 15-25 (2004)



Universidad de Alicante



<http://www.ua.es/grupo/lma>

FR-2

Activación química

KOH

El ataque nucleofílico de los iones hidroxilo produce la fragmentación y disolución de la lignina y hemicelulosa.

No produce casi deshidratación: 
el rendimiento global es parecido al de
carbonización



Activación química

KOH

Reacción comienza por encima de 700°C

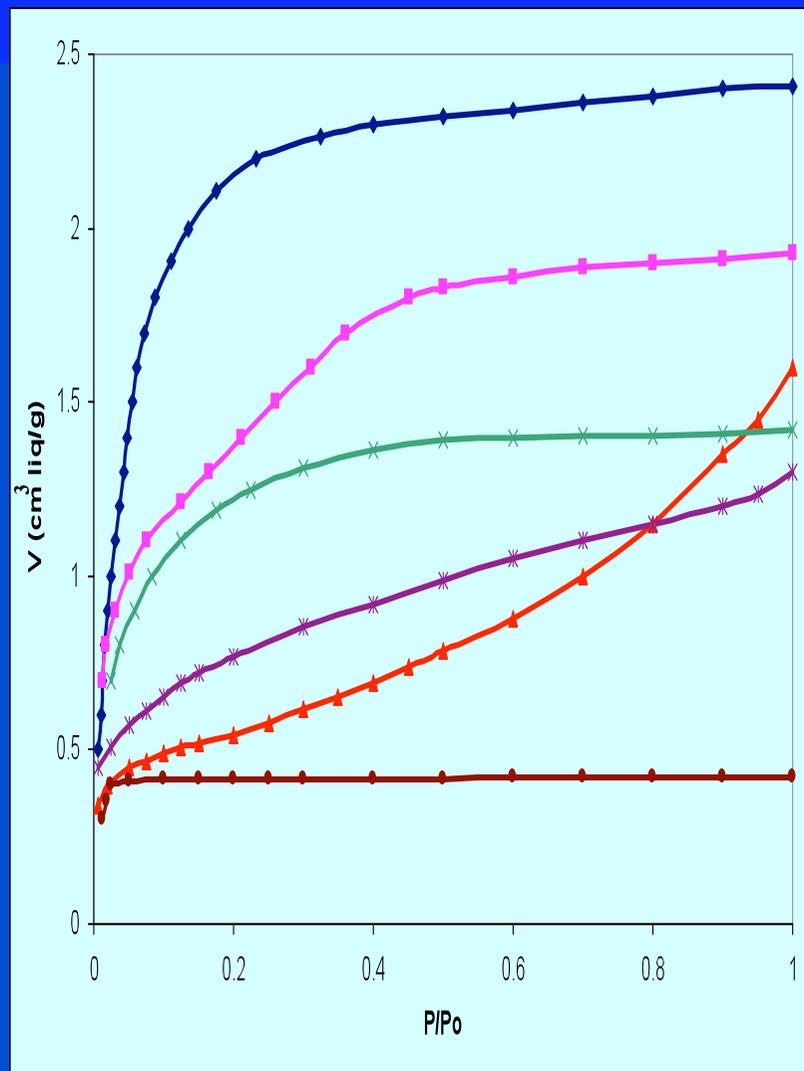
Reacción Redox: KOH, K_2CO_3 , etc. Se reducen a potasio metálico

Puesto que el potasio se intercala las partículas se rompen:

Preparación de carbones consolidados es muy difícil.



Carbones activados de un mismo precursor



Chem. Phys. Carbon, 25, 243 (1997)



Universidad de Alicante



<http://www.ua.es/grupo/lma>

FR-R

Carbón activado

1. Introducción al LMA
2. Carbón activado
3. Producción
4. Retos tecnológicos
5. Conclusiones



Carbón activado

Tela/fieltro de carbón activado



Universidad de Alicante



<http://www.ua.es/grupo/lma>

FR-R

Carbón activado

Formas físicas

Polvo

Granular

Pellet

Extrudado

Fibra

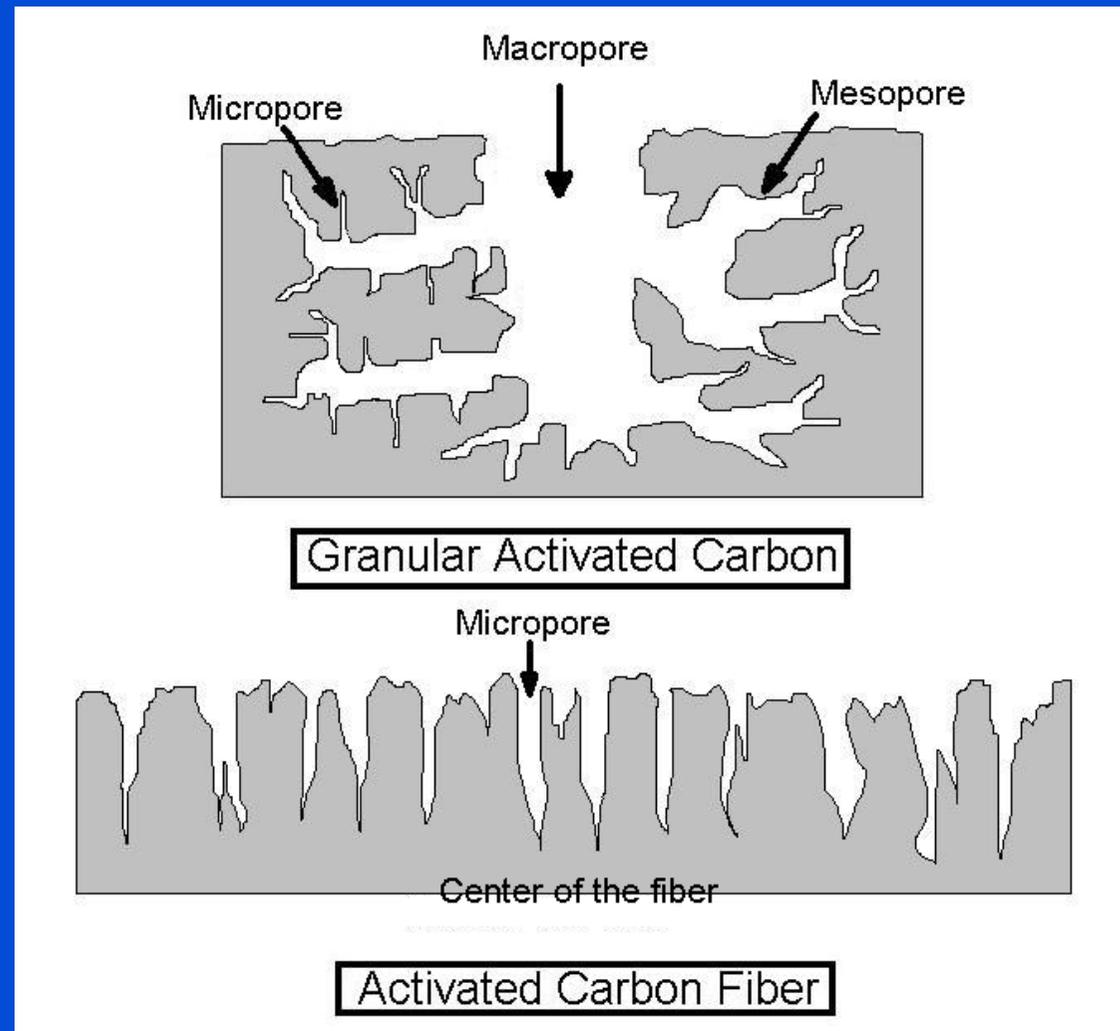
Tela

Fieltro

Monolito



Carbón activado



Tela/filtro de carbón activado

Ventajas:

Cinética rápida de adsorción

Caída de presión baja

Peso bajo

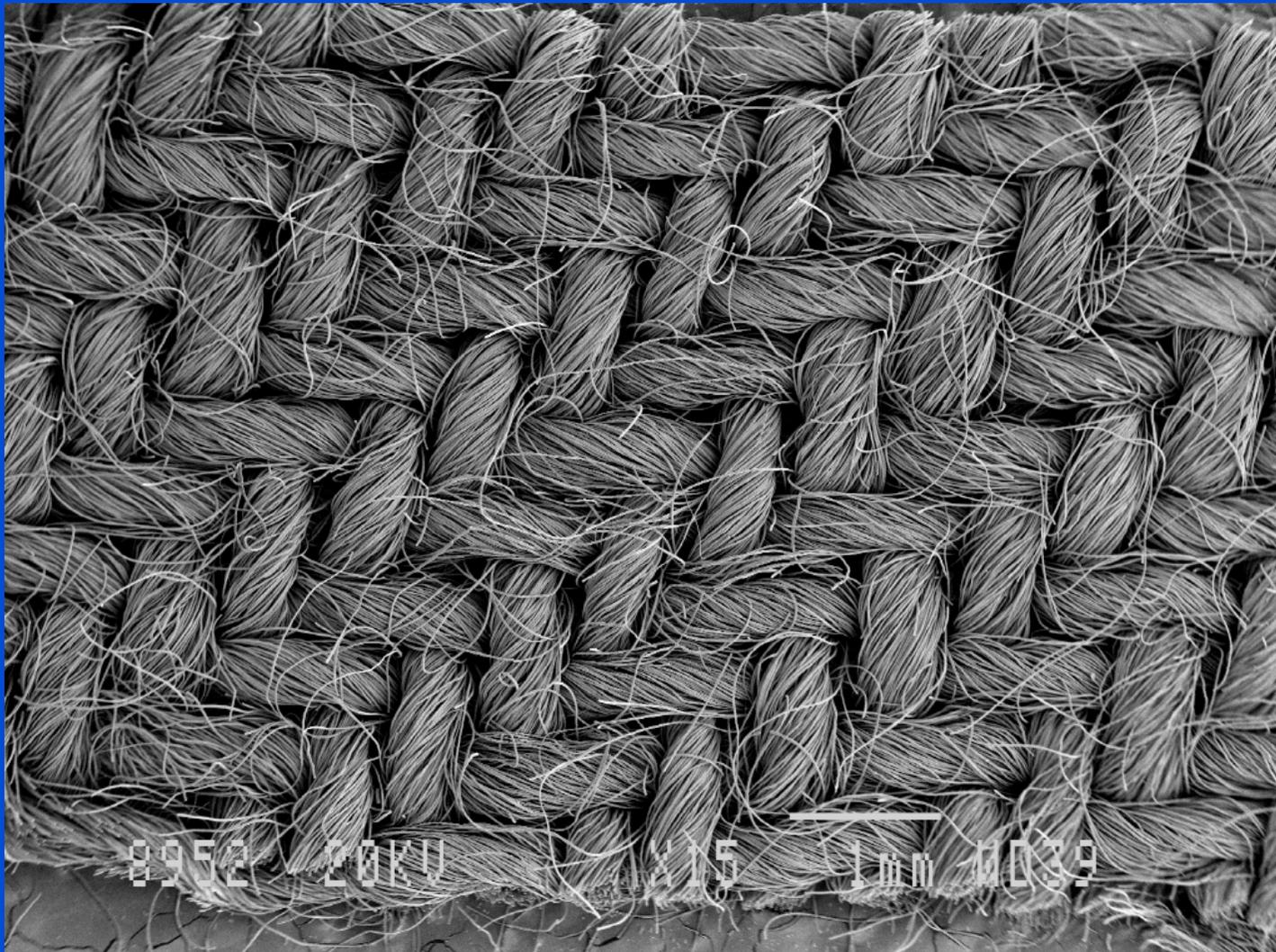
Alta pureza

Adaptable a procesos reales

Problema: alto coste



Tela/fieltro de carbón activado



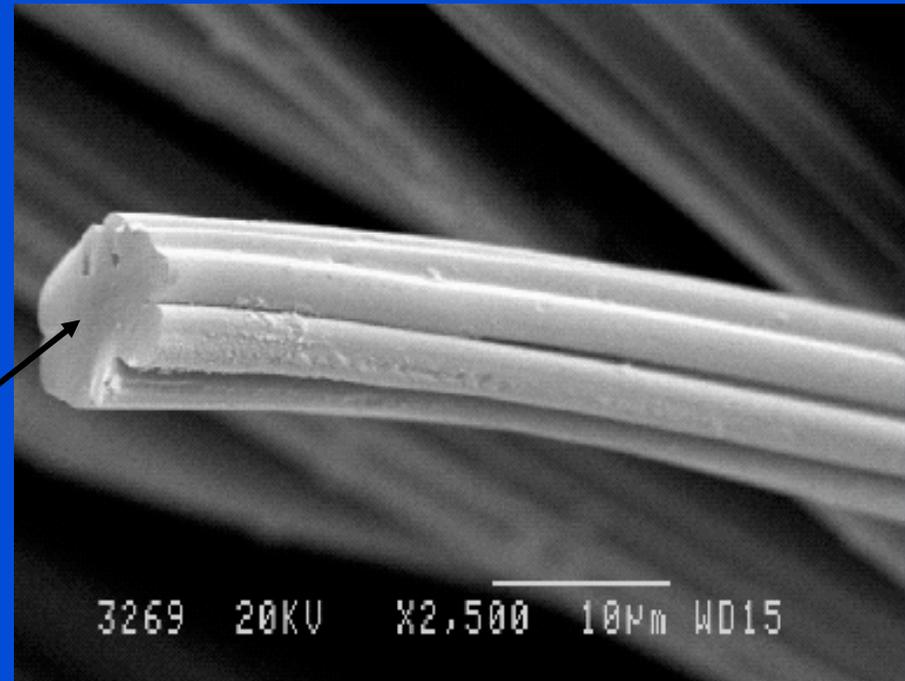
Universidad de Alicante



<http://www.ua.es/grupo/lma>

FR-R

Tela/fieltro de carbón activado



Carbon 39, 389-398 (2001)



Universidad de Alicante



<http://www.ua.es/grupo/lma>

FR-R

Carbón activado

Carbón activado mesoporoso



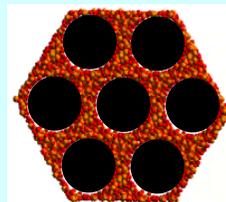
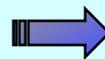
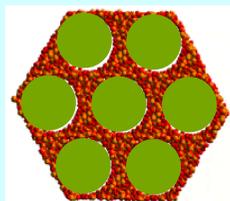
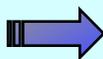
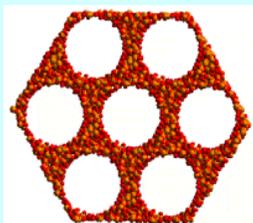
Universidad de Alicante



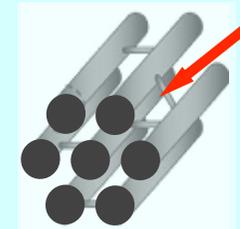
<http://www.ua.es/grupo/lma>



Carbón mesoporoso



... SILICA REMOVAL
(HF 5% by weight)



... POLYMERIZATION
(6h @ 100°C + 6h @ 160°C)..(N₂ FLOW @ 800, 900 OR
1000°C):

CALCINED SBA-15 SILICA IMPREGNATED WITH AN
ACIDIC SOLUTION (H₂SO₄) OF SUCROSE (CARBON
PRECURSOR)...

... NEGATIVE CARBON REPLICAS
ARE OBTAINED,
ON WHICH POST-SYNTHESIS
TREATMENTS MAY BE CARRIED
OUT

Micropores in the SB-15 give rise to connections between rods of Carbon (no when MCM-41 is used): carbon replica does not collapse



Universidad de Alicante



<http://www.ua.es/grupo/lma>

FR-R

Carbón mesoporoso

Desarrollo LMA:

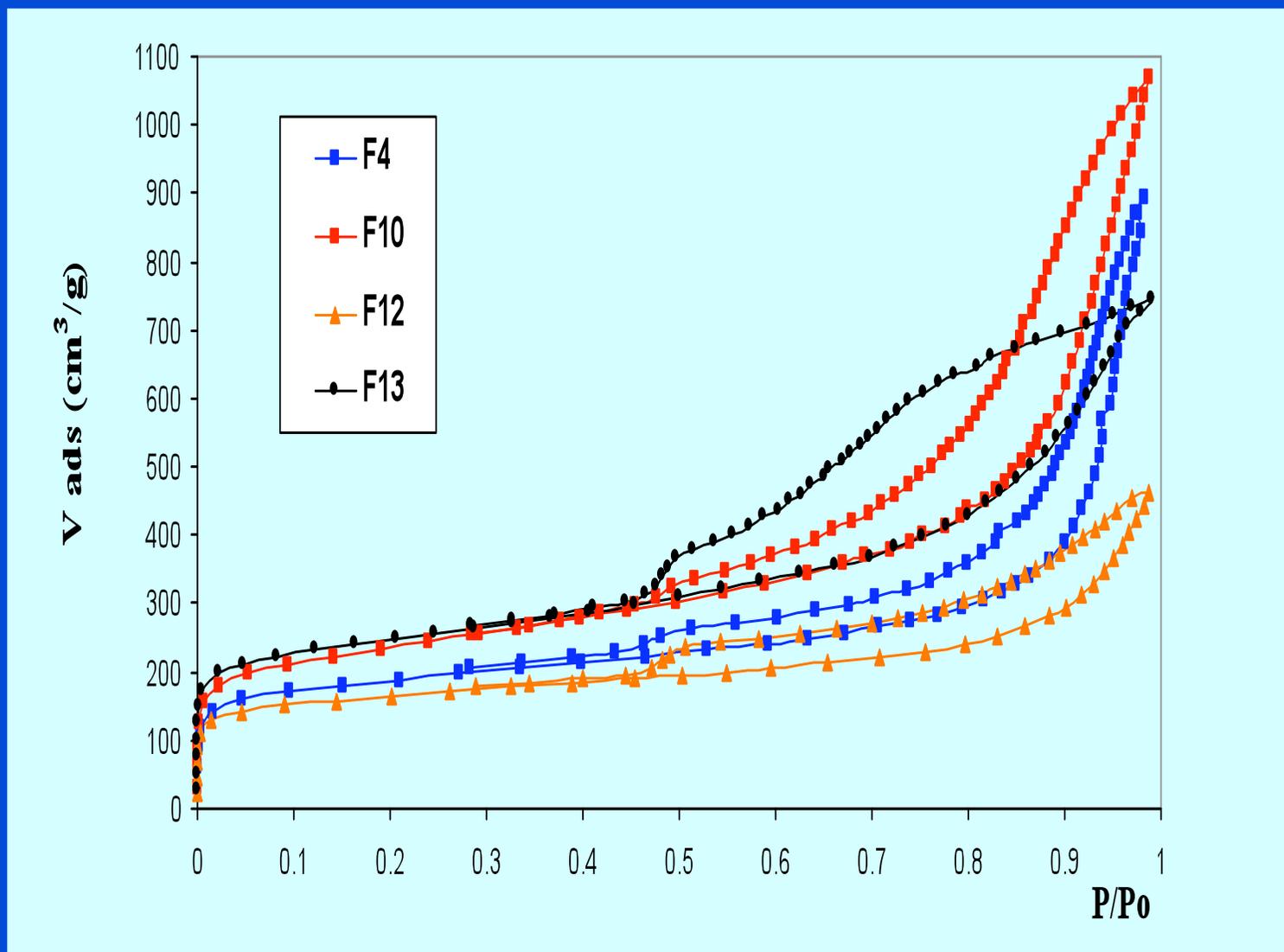
Calcio es catalizador de las reacciones C-CO₂ y C-H₂O:



Activación química con CaCl₂



Carbón mesoporoso



Carbon, in press (2009)



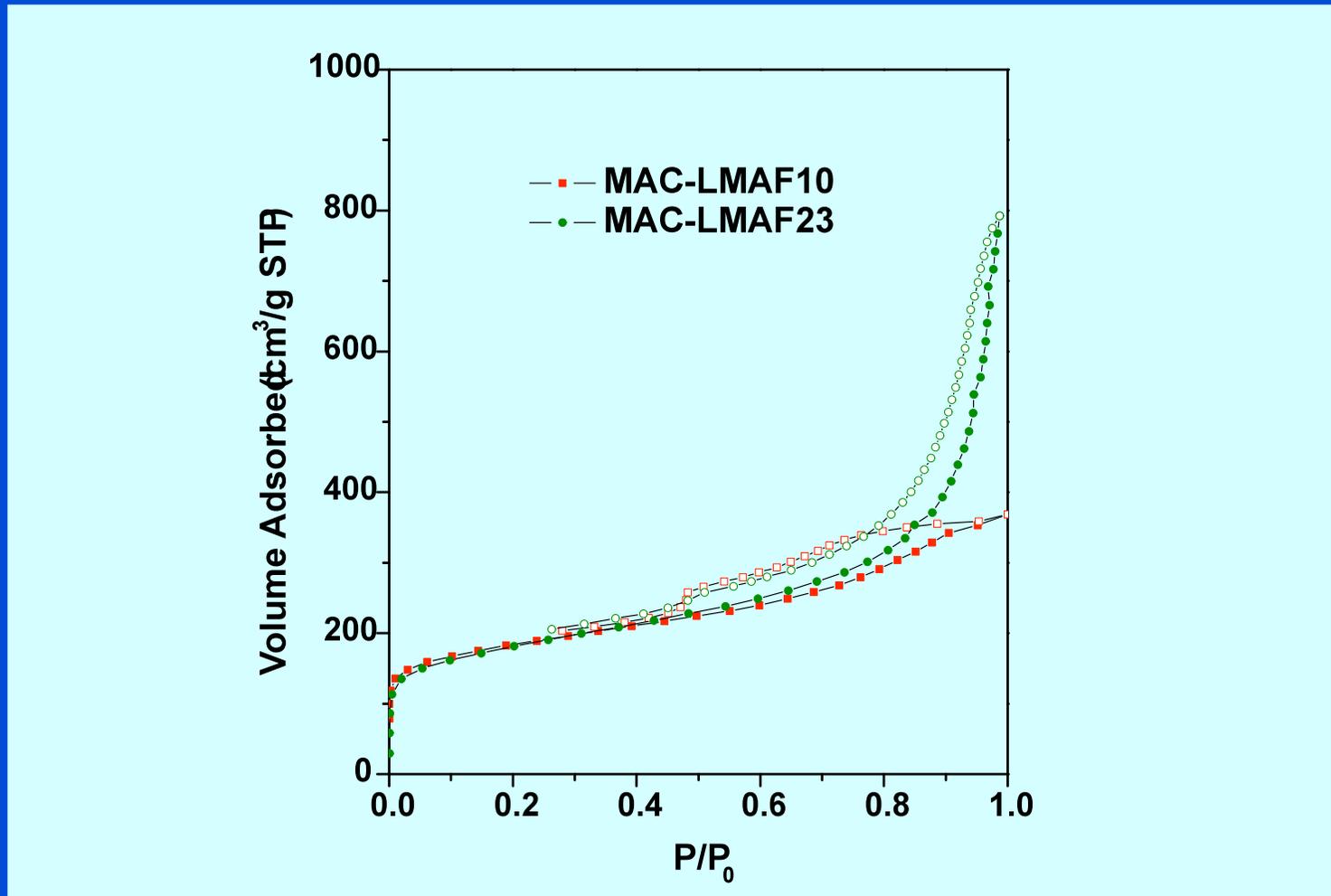
Universidad de Alicante



<http://www.ua.es/grupo/lma>

FR-R

Carbón mesoporoso



Carbon, in press (2009)



Universidad de Alicante



<http://www.ua.es/grupo/lma>

FR-R

Carbón activado

Monolitos de carbón activado



Universidad de Alicante



<http://www.ua.es/grupo/lma>



Monolitos de carbón activado

Dos desarrollos de LMA:

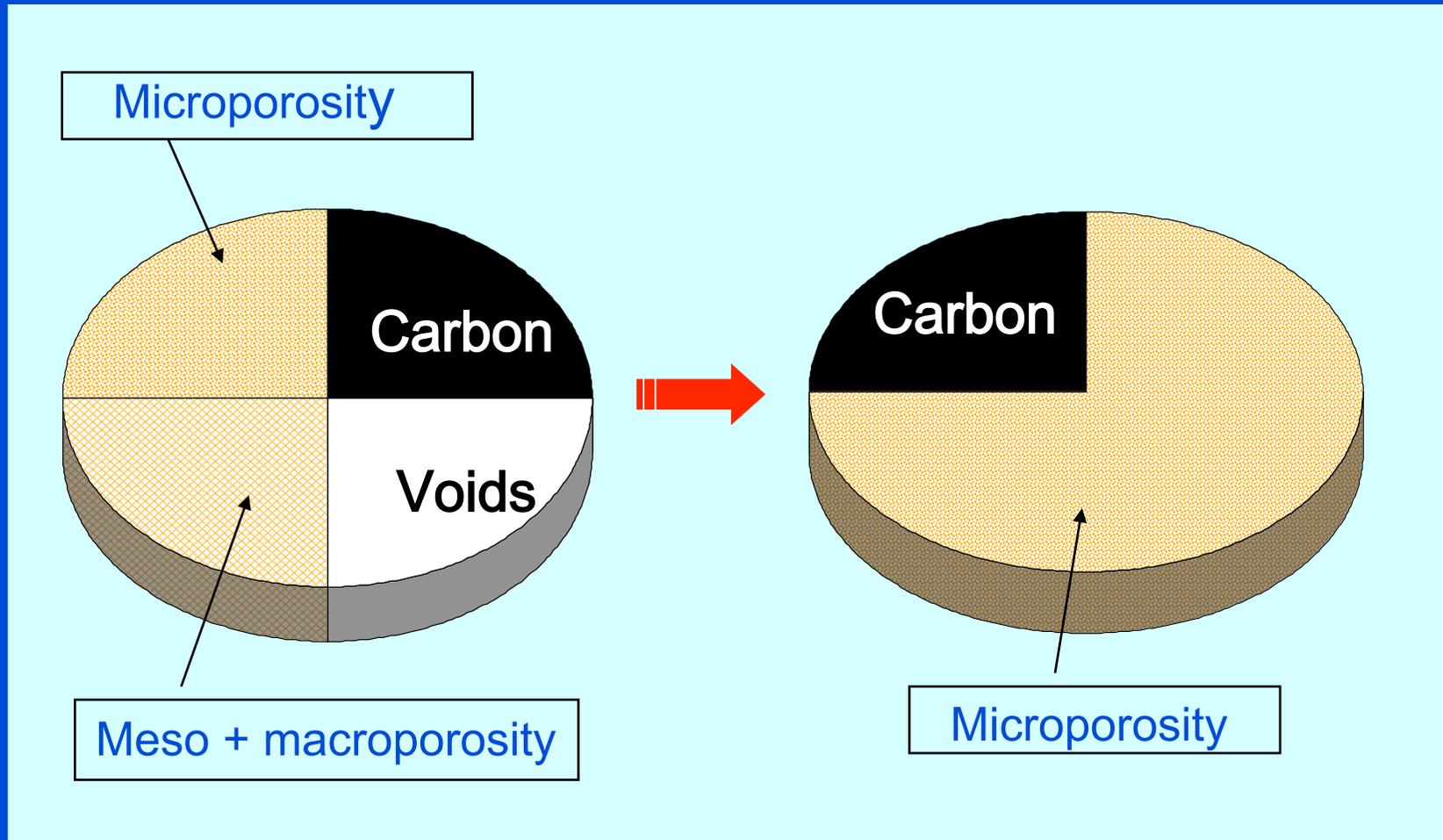
Uso de la capacidad autoligante de algunos materiales:

1. Alquitranes producidos en el ataque químico de H_3PO_4 y ZnCl_2
2. β -resinas presentes en mesofase carbonosa



Monolitos de carbón activado(1)

Our approach



Universidad de Alicante



<http://www.ua.es/grupo/lma>

FR-2

Monolitos de carbón activado



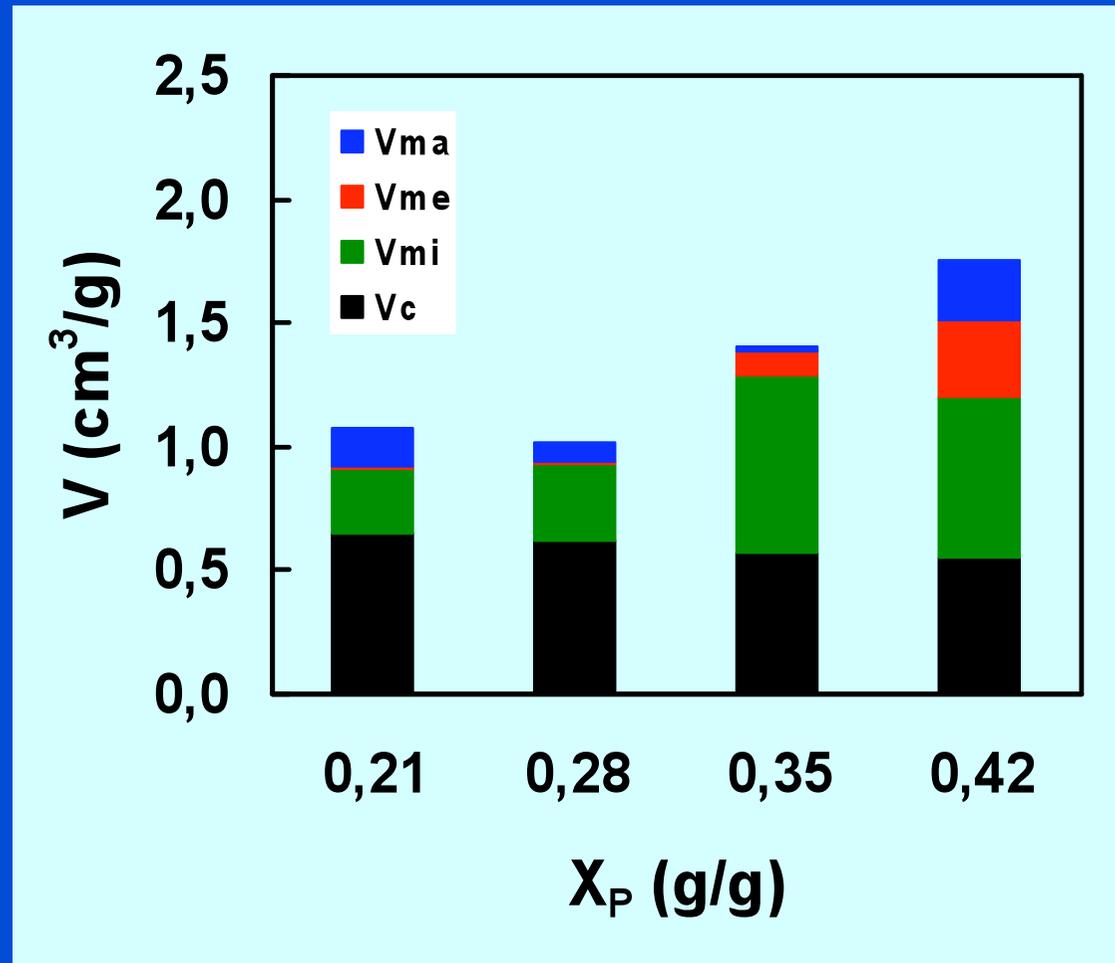
Universidad de Alicante



<http://www.ua.es/grupo/lma>

FR-R

Activated carbon monoliths (1)



Effect of conforming

Conforming produces:

Reduction in interparticle space

Reduction in macroporosity

Additionally:

ZnCl₂: conversion of mesopores into micropores

H₃PO₄: larger conversion of mesopores into micropores

Microp. Mesop. Mat. 103, 29-34 (2007)



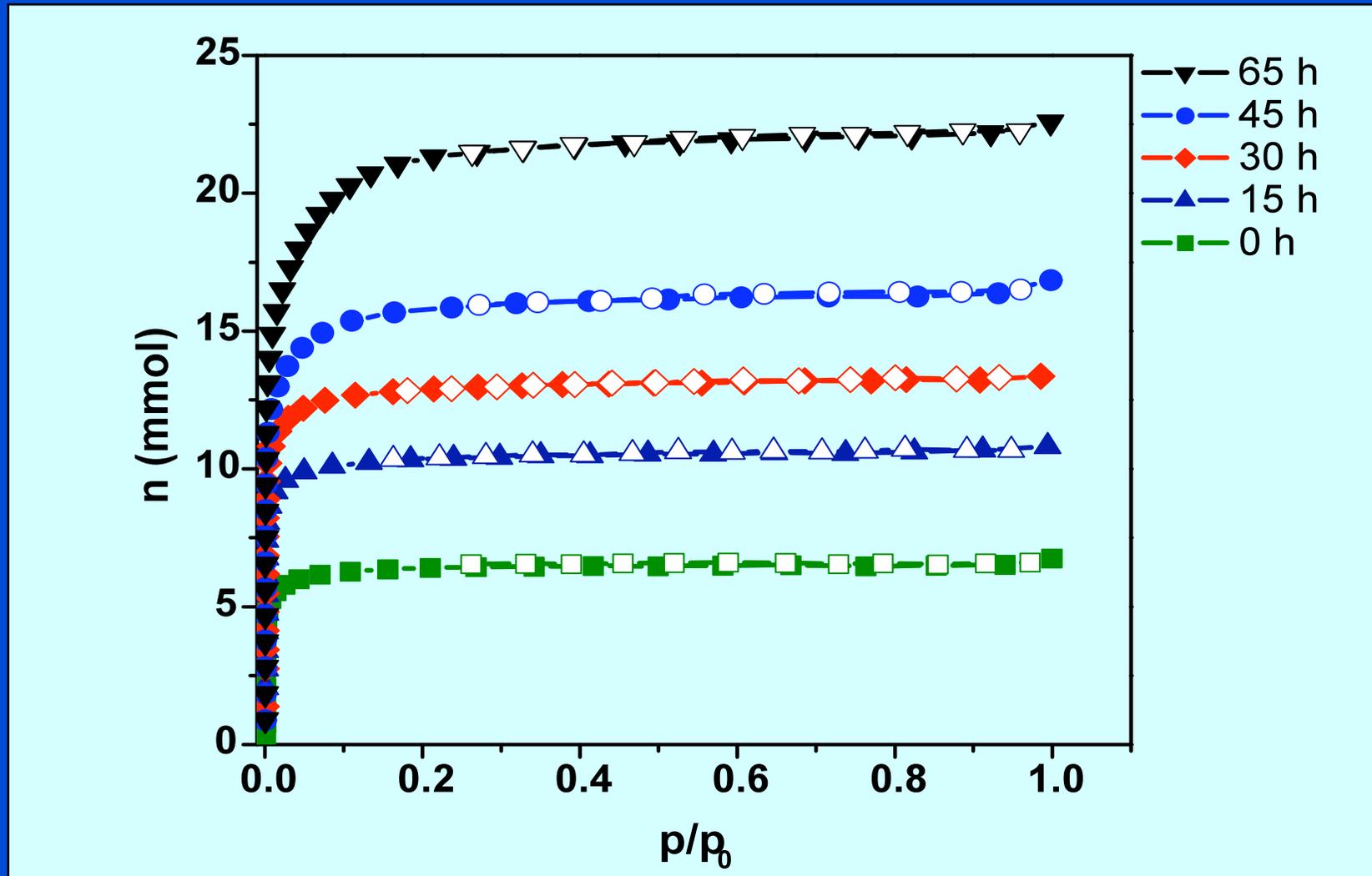
Universidad de Alicante



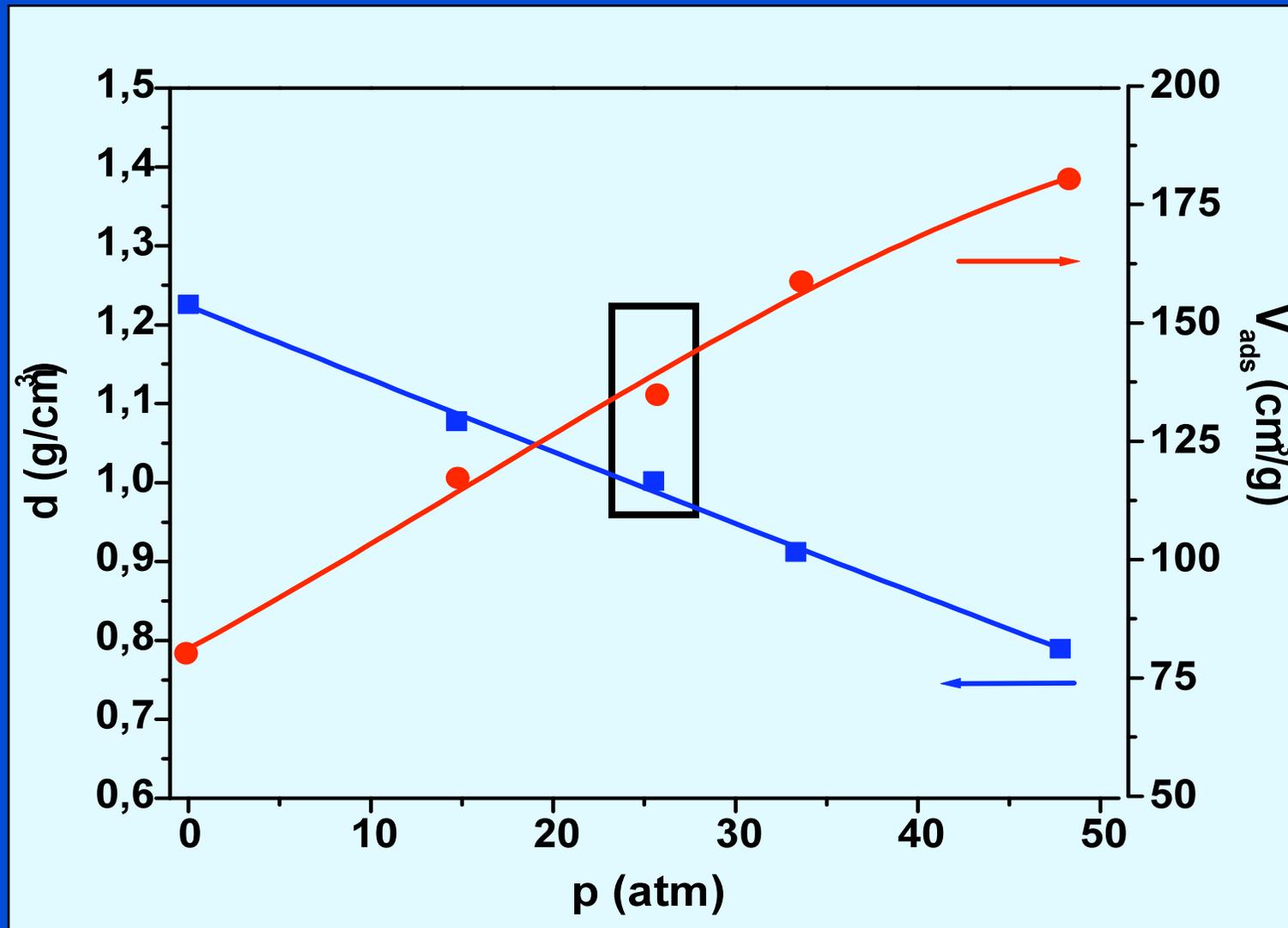
<http://www.ua.es/grupo/lma>

FR-R

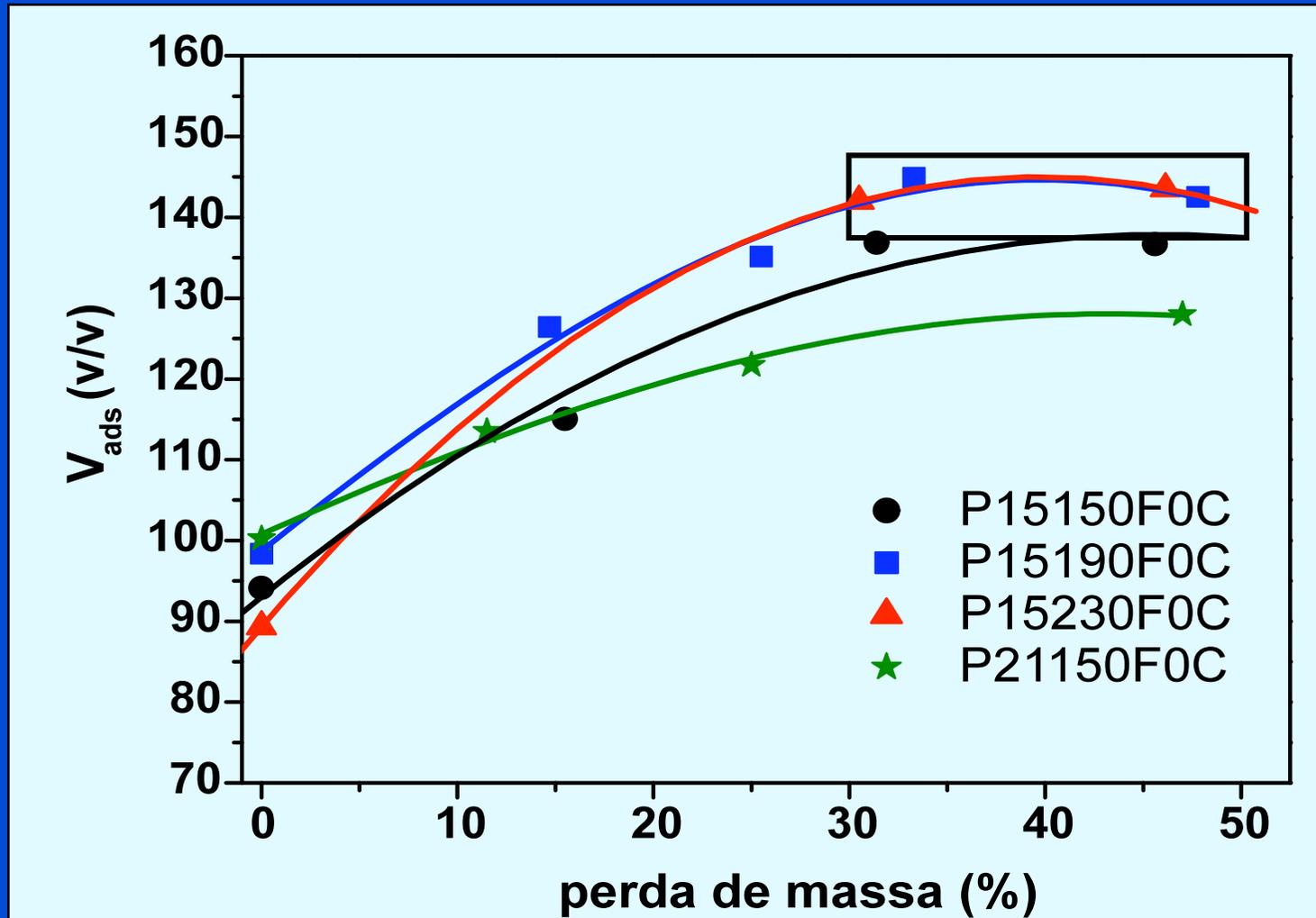
Monoliths: effect of physical activation



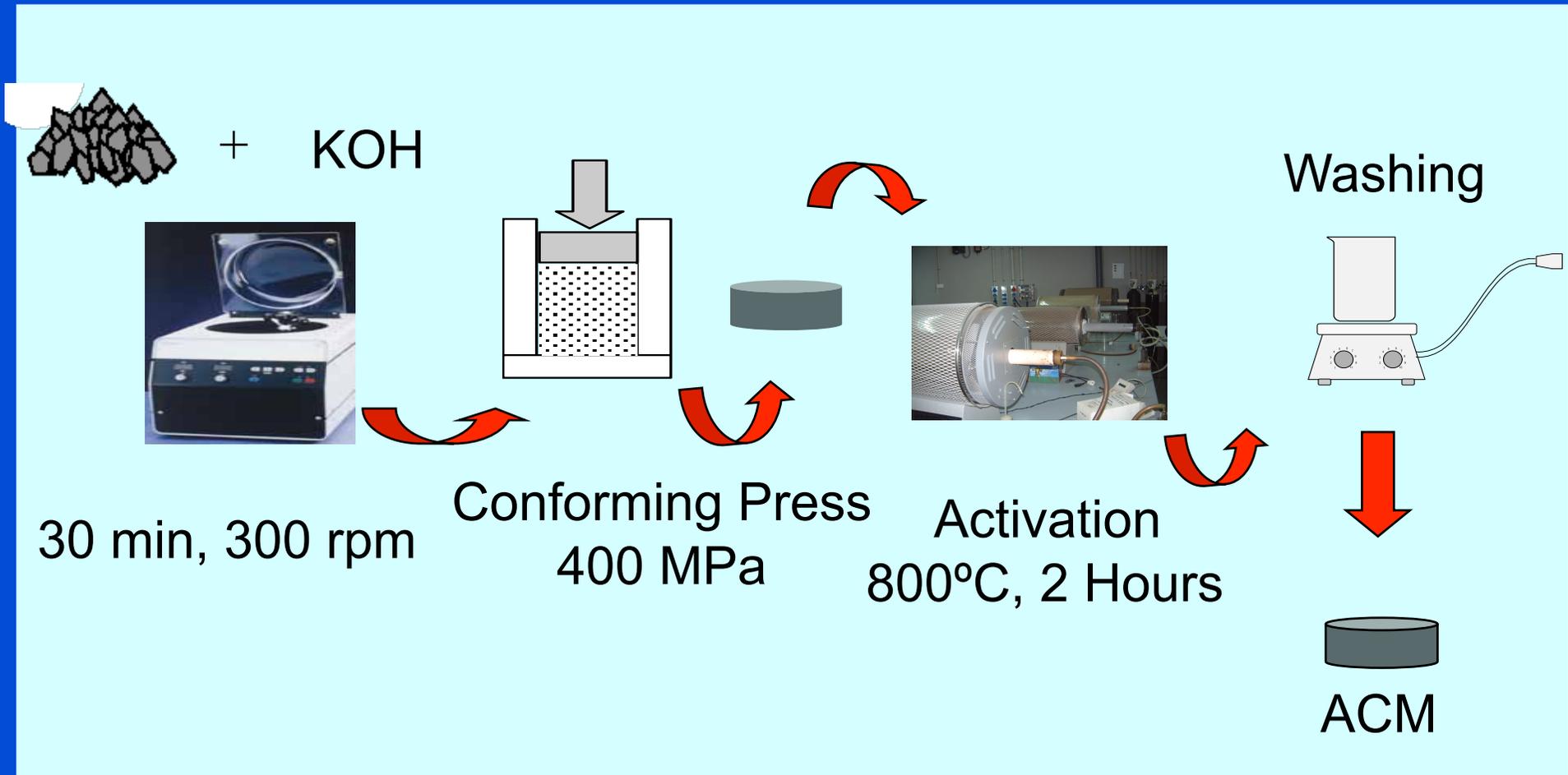
Monoliths: effect of physical activation



Monoliths: effect of physical activation



Monolitos de carbón activado



Carbon, 46, 384 (2008)



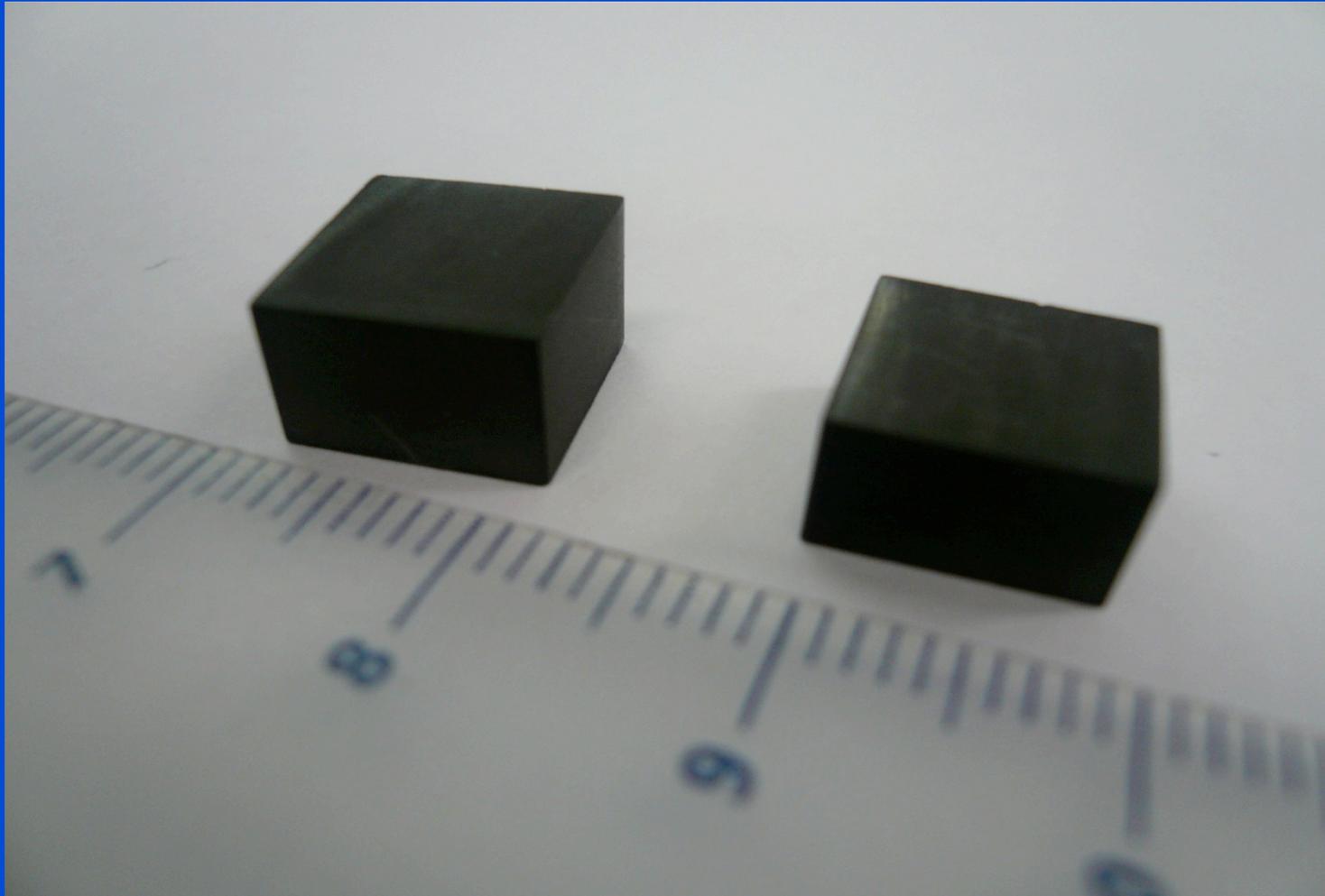
Universidad de Alicante



<http://www.ua.es/grupo/lma>



Monolitos de carbón activado



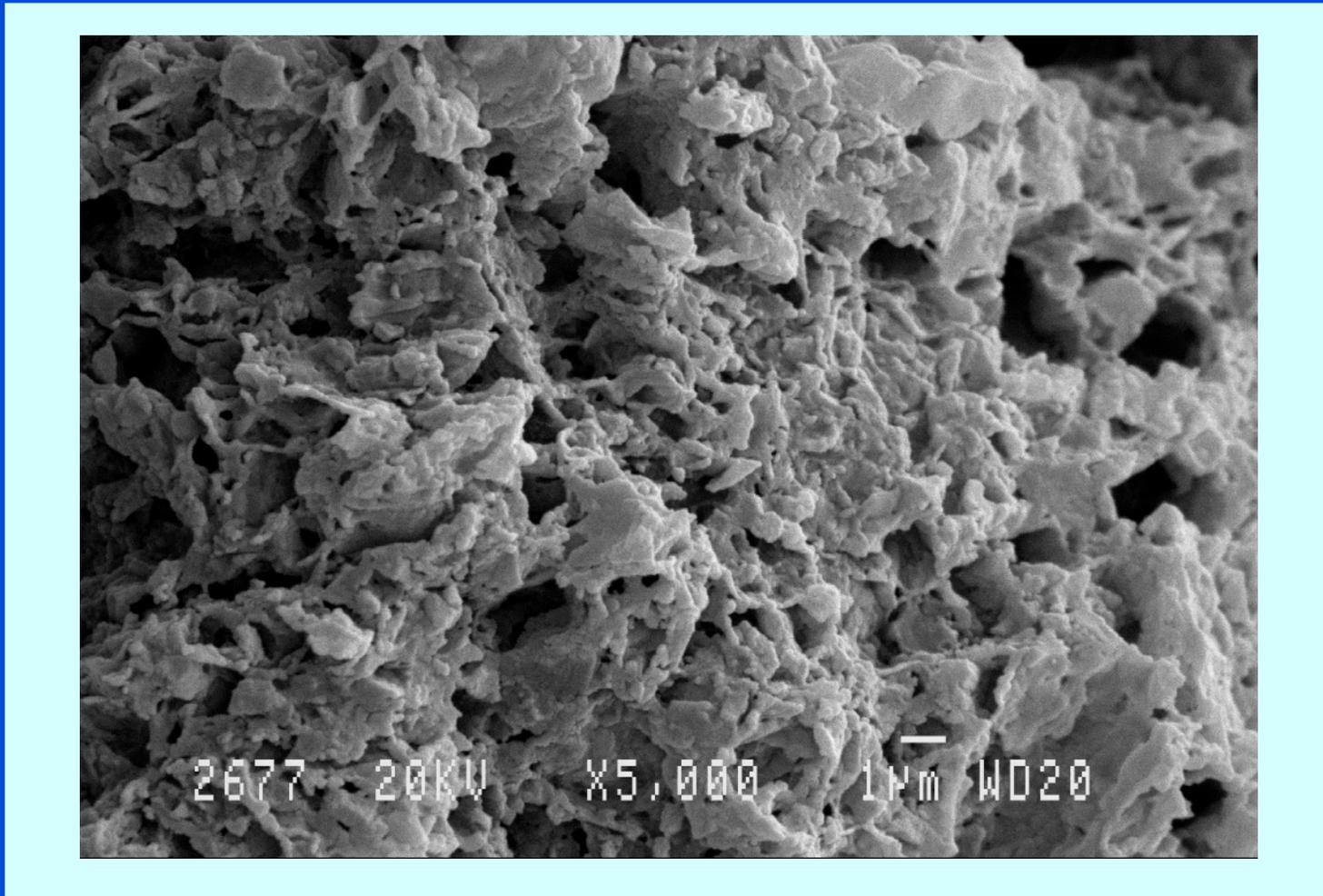
Universidad de Alicante



<http://www.ua.es/grupo/lma>

FR-R

Monolitos de carbón activado



Carbon, 46, 384 (2008)



Universidad de Alicante



<http://www.ua.es/grupo/lma>

FR-R

Monolitos de carbón activado

Carbón nanoporoso autoligante:

Es posible producir monolitos consistentes con carbón activado con KOH.

Los monolitos son esencialmente microporosos, pero también hay porosidad de mayores dimensiones.

La porosidad de los monolitos es adecuada para procesos como almacenamiento de energía y adsorción en fase líquida.



Supercondensadores

Monolitos con alta conductividad eléctrica y microporosidad accesible:

- ★ Altos valores de capacitancia
- ★ Almacenamiento eficiente de energía:
 - 12 WhKg⁻¹ energía máxima
 - 12000 WKg⁻¹ potencia máxima
- ★ Excelente comportamiento en ciclado:
 - sólo pierde 19% después de 23000 ciclos
- ★ Capacitancia constante después de 3500 ciclos

J. Power Sources, 156, 719-724 (2006)

Carbon 46, 384-386 (2008)



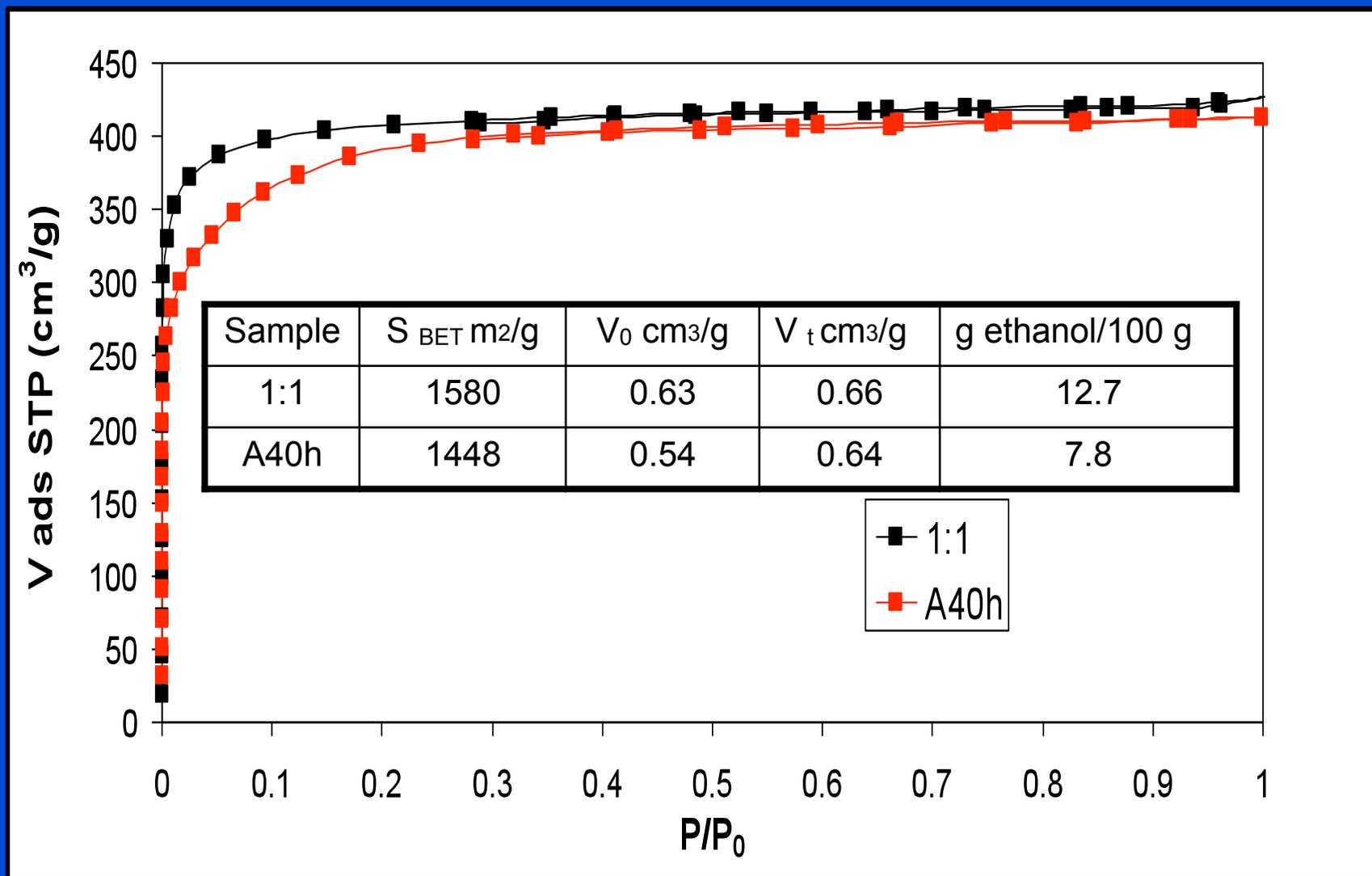
Universidad de Alicante



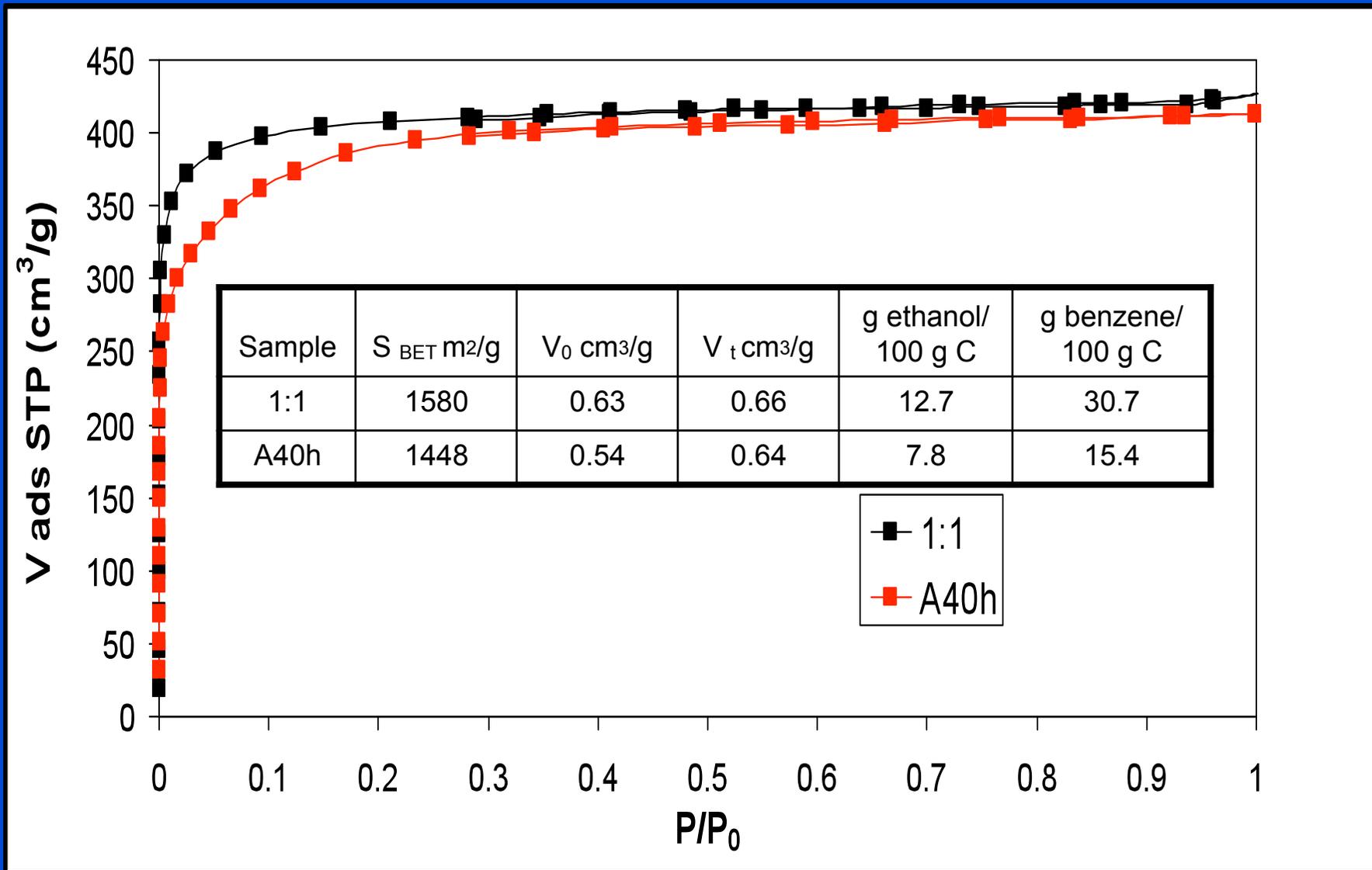
<http://www.ua.es/grupo/lma>

FR-R

Adsorción de VOCs: metanol



Adsorción de VOCs: benceno



Adsorción de VOCs

La mayor capacidad reportada de adsorción dinámica de etanol y benceno, capacidad que está condicionada principalmente por la microporosidad estrecha.



Carbón activado

Tamices moleculares de carbón



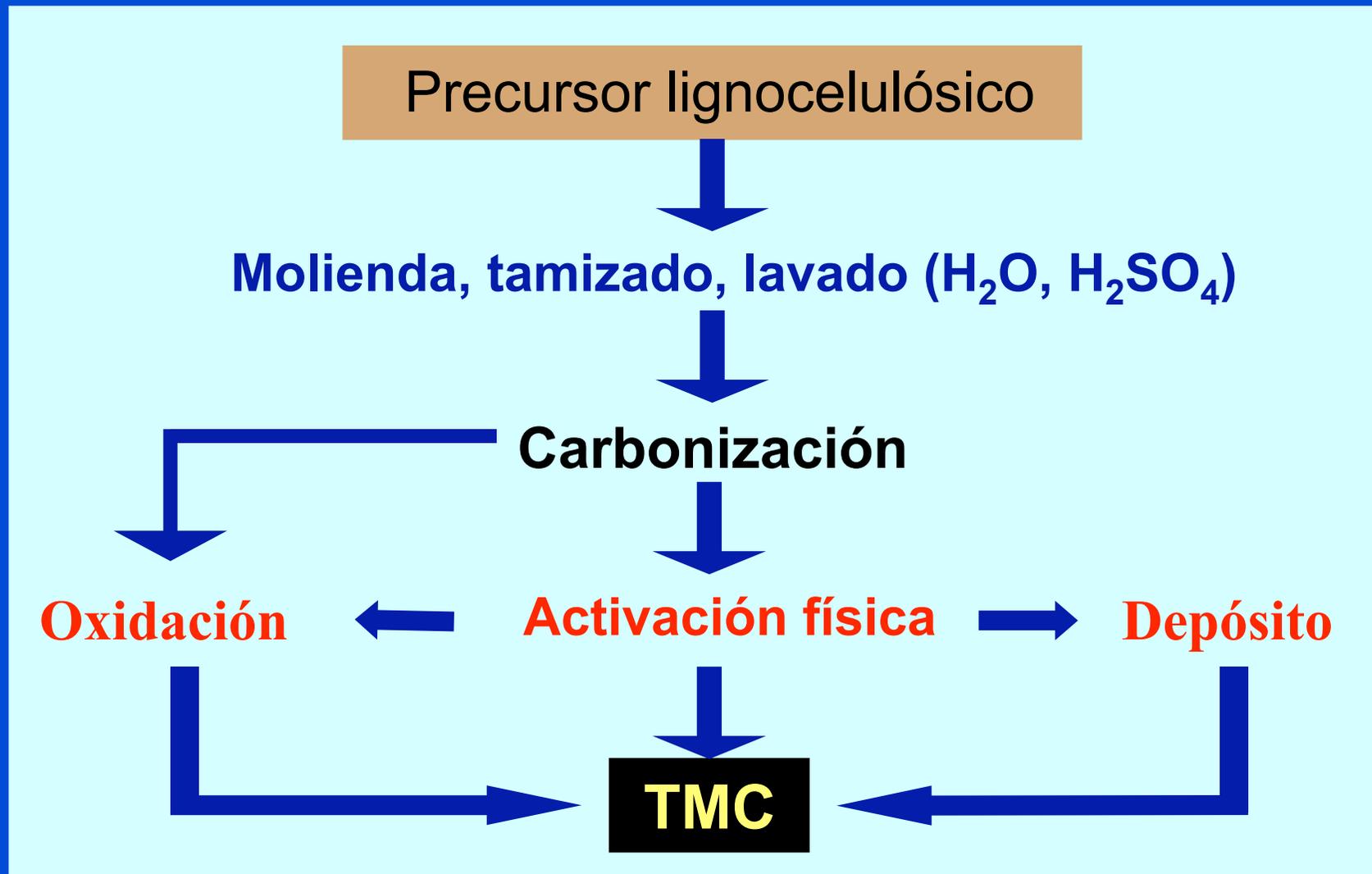
Universidad de Alicante



<http://www.ua.es/grupo/lma>

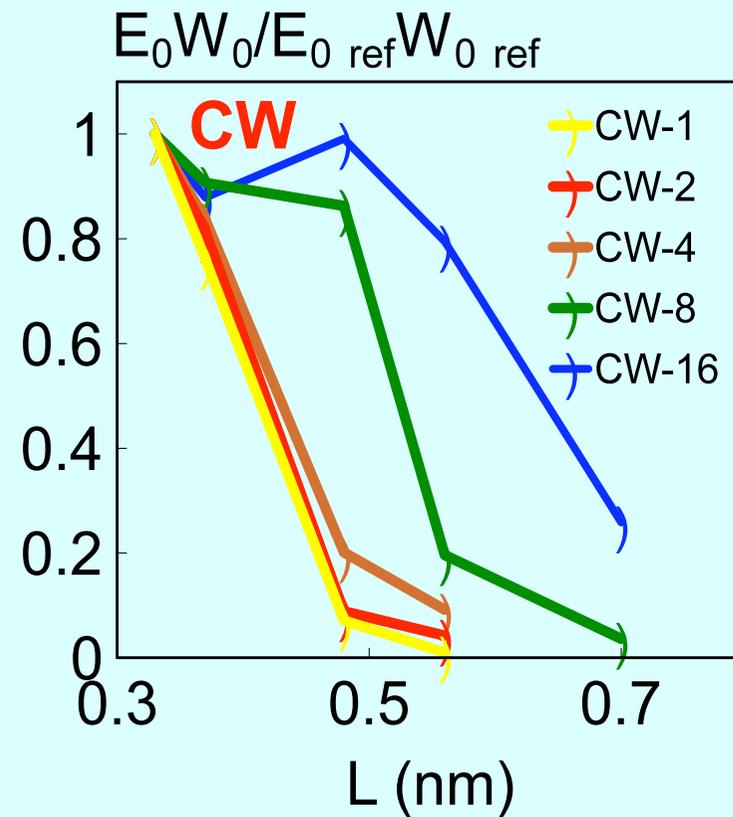
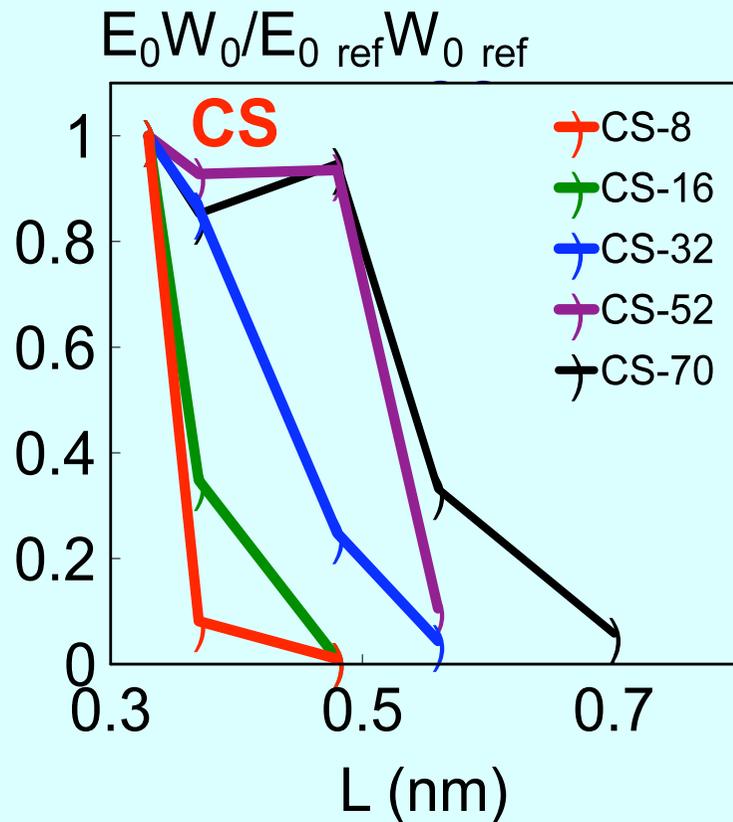


Tamices moleculares de carbón

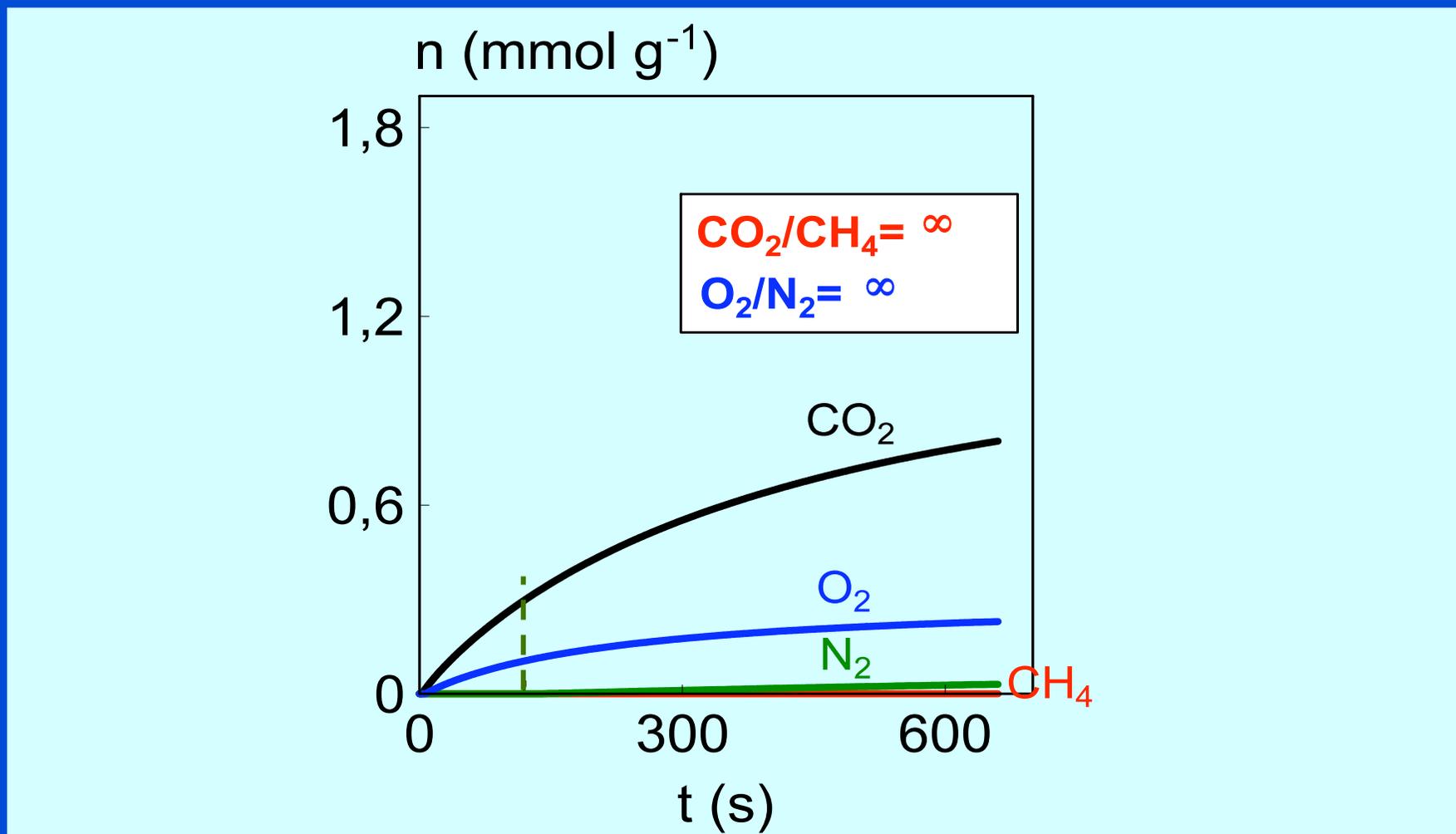


MICROPOROUS SIZE DISTRIBUTION

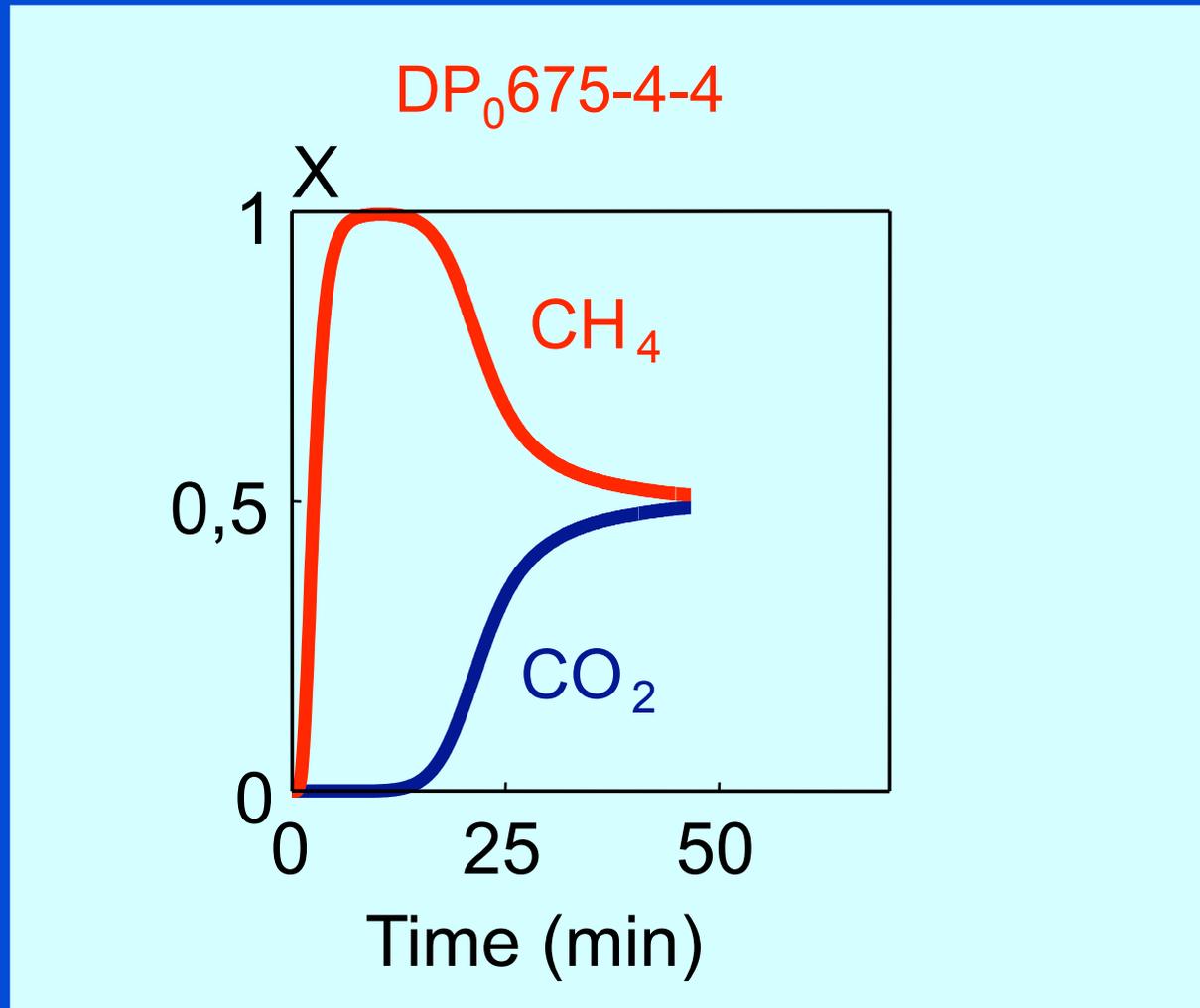
Micropore Volume by Immersion Calorimetry



TMC (Cinética)



Curva de ruptura CH_4/CO_2



Carbón activado

Adsorción selectiva



Universidad de Alicante



<http://www.ua.es/grupo/lma>

FR-R

Adsorción selectiva

Protección personal

Desulfuración de combustibles

Purificación de bio-gas

Eliminación de olores

Eliminación selectiva (Hg, formaldehído, etc.)

Reutilización agua industrial



Carbón activado

Fase gas

→ Purificación de gases de proceso:

Si molécula a retener tiene altos punto de ebullición y peso molecular: *adsorción en microporos.*

En caso contrario, la adsorción es pequeña, y el carbón se debe impregnar con reactivos específicos o con catalizadores de descomposición.



Carbón activado

Fase gas

→ Purificación de biogás:

El biogás contiene una importante proporción de polisiloxanos

Son perjudiciales cuando se usa el biogás para la producción de electricidad (SiO_2 en motor) .



Carbón activado

Fase gas

→ Protección personal:

Máscaras protectoras de uso industrial:

(TIC): orgánicos, cloro, amoniaco, aminas, etc.

Máscaras protectoras y trajes en guerra química:

cloropicrina, cianuro de hidrógeno,
cloruro de cianógeno, fosgeno, arsinas, etc.



Carbón activado

Fase gas

→ Protección personal:

CICN se adsorbe física y químicamente.

El CICN quimisorbido:



Carbón activado

Fase gas

→ Purificación de gases de proceso:

Recuperación de H_2S y CS_2 (industria del rayón):



Adsorción de CS_2 , adsorción-oxidación de H_2S .

Proceso óptimo: dos lechos diferentes.



Carbón activado

Fase gas

➔ Purificación de gases de proceso:

Eliminación de trazas de hidrocarburos:



Proceso cíclico adsorción-reacción.

Mezcla de carbón activado y catalizador de oxidación.



Carbón activado

Fase gas

➔ Purificación/separación de gases:

En muchos casos es suficiente un carbón activado normal.

Sin embargo, en otros hay que recurrir a tamices moleculares de carbón (TMC), en los que la purificación/separación es función de los tamaños moleculares y las cinéticas de adsorción.



Carbón activado

Fase gas

→ Eliminación de olores:

Olor: Compuestos que resultan en la descomposición anaeróbica de compuestos que contienen azufre y nitrógeno



Sulfuro de hidrógeno, mercaptanos, aminas



Carbón activado

Fase gas

→ Eliminación de olores:

Umbral de olor:

| | |
|----------------------|-------------|
| Metilamina | 0.02100 ppm |
| Metilmercaptano | 0.01100 ppm |
| Etilmercaptano | 0.00100 ppm |
| Sulfuro de hidrógeno | 0.00047 ppm |



Carbón activado

Fase gas

→ Eliminación de olores:

Superficie catalítica:



Carbón activado

Fase líquida

→ Purificación de aguas industriales:

Agua de proceso para industrias farmacéutica y de los alimentos:

Carbones activados especiales para la eliminación de compuestos específicos.



Carbón activado

Fase líquida

→ Reutilización de aguas industriales:

Agua de proceso de industrias de los alimentos que es necesario reutilizar:

Carbones activados especiales para la eliminación de compuestos específicos que permitan el uso posterior del agua de proceso.

Carbón activado

1. Introducción al LMA
2. Carbón activado
3. Producción
4. Retos tecnológicos
5. Conclusiones



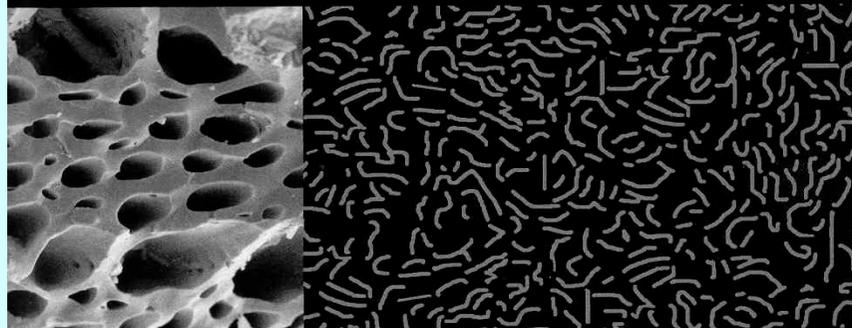
Conclusiones

Como puede deducirse, estamos en las condiciones apropiadas para la producción de cualquier carbón activado que pueda necesitarse en la gran variedad de aplicaciones que las nuevas tecnologías demandan.





Activated Carbon



Harry Marsh
Francisco Rodríguez-Reinoso



Universidad de Alicante



<http://www.ua.es/grupo/lma>

FR-R

¡Muchas gracias por su atención!



Universidad de Alicante



<http://www.ua.es/grupo/lma>

