

**Almacenamiento de  
hidrógeno en fibras  
de carbón activadas  
con fluidos  
supercríticos**

Departamento de **Química Física**  
Facultad de **Ciencias Químicas**  
Universidad de **Salamanca**



**Julio 2009**

**Jessica Montero García**

**UNIVERSIDAD DE SALAMANCA**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**Departamento de Química Física**



**ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN FIBRAS DE  
CARBÓN ACTIVADAS CON FLUIDOS  
SUPERCRÍTICOS**

**TESIS DOCTORAL**

**Jessica Montero García**

**2009**

El presente Trabajo forma parte del proyecto titulado: *"Preparación de fibras de carbono activadas con CO<sub>2</sub> y otros fluidos supercríticos para almacenaje de H<sub>2</sub> y captura de CO<sub>2</sub>"* (CTQ2006-00759/PPQ) financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia, al que se le agradece la ayuda económica recibida.

**UNIVERSIDAD DE SALAMANCA**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**Departamento de Química Física**



**ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN FIBRAS DE  
CARBÓN ACTIVADAS CON FLUIDOS  
SUPERCRÍTICOS**

Tesis Doctoral presentada por la Licenciada en  
Química Dña. Jessica Montero García para  
optar al grado de Doctor por la Universidad de  
Salamanca

**Junio 2009**

Una firma manuscrita en tinta azul que parece decir "Jessica Montero García".

Fdo. Dña. Jessica Montero García

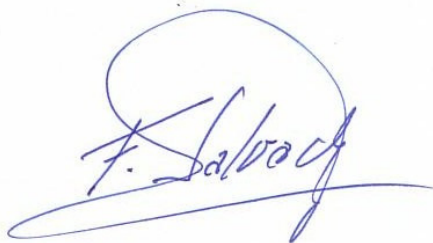


Los Doctores D. FRANCISCO SALVADOR PALACIOS, Profesor Titular y Dña. M<sup>a</sup> JESÚS SÁNCHEZ MONTERO, Profesor Asociado, del Departamento de Química-Física de la Universidad de Salamanca,

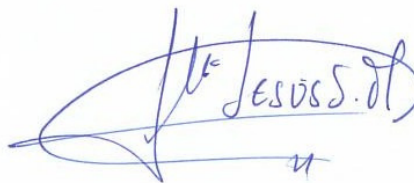
CERTIFICAN:

Que la Memoria titulada: "*Almacenamiento de hidrógeno en fibras de carbón activadas con fluidos supercríticos*", corresponde al Trabajo de Investigación realizado por la Licenciada Dña. Jessica Montero García, bajo su dirección, en el Departamento de Química Física, reúne, a su juicio, las condiciones necesarias para optar al Grado de Doctor, autorizando su presentación.

Salamanca, 26 de Julio de 2009



Fdo. Francisco Salvador Palacios



Fdo. María Jesús Sánchez Montero

*A mis padres  
y hermanas*

## *Agradecimientos*

*A mis directores, D. Francisco Salvador Palacios y Dña. M<sup>º</sup> Jesús Sánchez Montero, por darme la oportunidad de llevar a cabo este Trabajo, así como por su constante ayuda y asesoramiento en el desarrollo del mismo. Quiero agradeceros especialmente todos los consejos que me habéis dado y los buenos momentos que hemos compartido durante estos años.*

*A mis padres, a quién sino, porque siempre habéis estado a mi lado apoyándome ante cualquier decisión. Este Memoria es producto de los esfuerzos que habéis hecho por mí y que nunca podré llegar a agradeceros. Muchas Gracias.*

*A mi hermana y al resto de mi familia, por el interés mostrado ante mis iniciativas y mi trabajo. A Susana, porque eres más que una amiga, has sido mi familia durante este tiempo, compartiendo conmigo los buenos y no tan buenos momentos.*

*A mis compañeros del Departamento, porque siempre me habéis escuchado y animado a continuar. A la Dra. Carmen Izquierdo, por la ayuda recibida y la confianza depositada en mí.*

*A Dr. Miguel Ángel de la Casa por su amabilidad y gran disposición en la realización de la Microscopía Electrónica de Barrido.*

*A Gustavo, porque el día a día de esta memoria es tuyo, siempre me has apoyado incondicionalmente en mis malos momentos y sobretodo porque sin ti no hubiese seguido adelante.*

*A mis amigos, por todas las conversaciones llenas de asombro que habéis soportado con paciencia hasta el final, pero lo más importante, por todas las experiencias que hemos compartido juntos imposibles de olvidar. Hacer mención especial a Ana y Jorge por haber hecho uso de sus conocimientos para el diseño de la portada.*

## *INDICE*

# ÍNDICE

	<u>Página</u>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>3</b>
<b>1.1. FIBRAS DE CARBÓN</b>	<b>5</b>
<b>FIBRAS DE CARBÓN ACTIVADAS</b>	<b>6</b>
Preparación	7
Aplicaciones	10
<b>1.2. FLUIDOS SUPERCRÍTICOS</b>	<b>12</b>
<b>PROPIEDADES FÍSICAS</b>	<b>14</b>
Propiedades en el punto crítico	14
Propiedades en la región supercrítica	14
Formación de agregados	16
<b>APLICACIONES</b>	<b>17</b>
<b>1.3. HIDRÓGENO: LA ENERGÍA DEL FUTURO</b>	<b>21</b>
<b>OBTENCIÓN</b>	<b>23</b>
<b>ALMACENAMIENTO</b>	<b>25</b>
<b>PILAS DE COMBUSTIBLE</b>	<b>27</b>
<b>1.4. ANTECEDENTES:</b>	
<b>FIBRAS DE CARBÓN ACTIVADAS</b>	<b>29</b>
<b>ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO</b>	<b>33</b>
<b>2. EXPERIMENTAL</b>	<b>39</b>
<b>2.1. MATERIALES</b>	<b>39</b>
<b>MATERIAL DE PARTIDA</b>	<b>39</b>
<b>AGENTES ACTIVANTES</b>	<b>41</b>
Agua supercrítica	41
CO <sub>2</sub> supercrítico	45
<b>HIDRÓGENO</b>	<b>47</b>
<b>OTROS REACTIVOS Y GASES</b>	<b>48</b>
<b>2.2. METODOLOGÍA</b>	<b>49</b>
<b>CARBONIZACIÓN</b>	<b>49</b>
<b>ACTIVACIÓN</b>	<b>51</b>

Agua supercrítica y vapor de agua	52
CO <sub>2</sub> supercrítico y a presión atmosférica	53
<b>CARACTERIZACIÓN TEXTURAL</b>	<b>55</b>
Modelo BET	56
Modelo de Dubinin-Radushkevich	58
Volumen total de poro	60
Volumen de mesoporo	60
Teoría de la DFT	60
Equipos de adsorción de gases	63
Microscopía electrónica de barrido	64
<b>ALMACENAMIENTO DE H<sub>2</sub></b>	<b>64</b>
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>67</b>
<b>3.1. ACTIVACIÓN</b>	<b>67</b>
<b>ESTUDIO CINÉTICO Y MECANICISTA</b>	<b>67</b>
Activación con agua supercrítica y con vapor de agua	67
Activación con CO <sub>2</sub> supercrítico y a presión atmosférica	77
<b>3.2. MODELO MACROSCÓPICO DE GASIFICACIÓN</b>	<b>83</b>
<b>GASIFICACIÓN INTERNA Y EXTERNA</b>	<b>84</b>
Evolución del diámetro de la fibra	87
Densidad aparente y porosidad crítica	97
Microscopía y fotografía digital	100
<b>3.3. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL</b>	<b>114</b>
<b>FIBRAS ACTIVADAS CON AGUA SUPERCRÍTICA Y VAPOR</b>	<b>114</b>
Isotermas de N <sub>2</sub> a 77 K	114
Parámetros texturales	116
Distribución de tamaño de poro por DFT	123
Isotermas de CO <sub>2</sub> a 273 K	125
<b>FIBRAS ACTIVADAS CON CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO Y A PRESIÓN     ATMOSFÉRICA</b>	<b>130</b>
Isotermas de N <sub>2</sub>	130
Parámetros texturales	132
Distribución de tamaño de poro por DFT	137
Isotermas de CO <sub>2</sub> A 273 K	140
<b>3.4. ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO</b>	<b>145</b>
<b>FIBRAS ACTIVADAS CON AGUA SUPERCRÍTICA Y VAPOR</b>	<b>145</b>
Isotermas de H <sub>2</sub> a 77 K	145

<b>FIBRAS ACTIVADAS CON CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO Y A PRESIÓN ATMOSFÉRICA</b>	<b>151</b>
<b>Isotermas de H<sub>2</sub> a 77 K</b>	<b>151</b>
<b>MODELO TERMODINÁMICO</b>	<b>158</b>
<b>4.- CONCLUSIONES</b>	<b>183</b>
<b>5.- BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>187</b>
<b>6.- APÉNDICES</b>	<b>197</b>
<b>APÉNDICE I</b>	<b>199</b>
<b>APÉNDICE II</b>	<b>203</b>



## *1. Introducción*

## 1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas el descenso generalizado de las reservas naturales de combustibles fósiles, junto con el impacto ambiental causado por su producción y consumo, están obligando a la búsqueda de fuentes de energía más limpias y duraderas.

En ese contexto el hidrógeno está considerado como una de las mejores alternativas, al ser un recurso energético ideal, gracias a la gran disponibilidad y a que es un combustible totalmente inocuo para el medio ambiente. Sin embargo, su uso generalizado, pasa antes por resolver numerosos problemas relacionados con su obtención, manejo y almacenamiento, siendo los problemas relacionados con este último aspecto, los más difíciles de resolver.

Dadas las características tan peculiares de este gas, los métodos tradicionales de almacenamiento, como gas comprimido o licuado no son satisfactorios, por lo que en los últimos años se han dedicado grandes esfuerzos a la búsqueda de nuevos procedimientos de almacenamiento que resulten sencillos, seguros y económicos.

Entre las alternativas barajadas, el almacenamiento de hidrógeno adsorbido en sólidos porosos es una de las más novedosas y prometedoras. Dentro de este campo, son los adsorbentes carbonosos los que proporcionan mejores resultados, especialmente las fibras de carbón activadas.

Las propiedades adsorbentes de estos materiales están en gran medida condicionadas por el método de preparación, sin embargo estos están tan establecidos que resulta difícil introducir alguna novedad en los mismos. No obstante, en los últimos años, debido a la

emergente tecnología de los fluidos supercríticos, se ha abierto la posibilidad de utilizarlos en este campo.

En este contexto el presente Trabajo se enmarca dentro de una extensa línea de investigación sobre la aplicación de los fluidos supercríticos en el campo de la preparación de materiales carbonosos adsorbentes, que el *Grupo de Carbones Activados y Fluidos Supercríticos* lleva a cabo en el Departamento de Química Física de la Universidad de Salamanca.

Este Trabajo se realiza dentro del Proyecto CTQ2006-00759/PPQ del Ministerio de Educación y Ciencia, relativo a la preparación de fibras de carbón activadas con fluidos supercríticos y su aplicación al almacenamiento de hidrógeno.

El *objetivo global* del Trabajo se centra en el estudio y puesta a punto de un procedimiento de preparación de fibras de carbón activadas, en las que se aprovechan las propiedades especiales que tienen el agua y el CO<sub>2</sub> en estado supercrítico. Dichos procedimientos se comparan con los tradicionales, en el que se utilizan vapor de agua y CO<sub>2</sub> a presión atmosférica. Todo ello encaminado a optimizar al máximo la capacidad de adsorción de hidrógeno.

Como *objetivos específicos* se pueden destacar los siguientes:

- ❑ Estudiar el diferente comportamiento de los cuatro agentes activantes, en cuanto a su reactividad, forma de gasificar y repercusión en las características texturales de las fibras activadas preparadas.
- ❑ Hacer un estudio comparativo de la capacidad de adsorción de hidrógeno de las fibras preparadas por los diferentes procedimientos, intentando esclarecer las características más importantes de las fibras implicadas en el proceso de adsorción.
- ❑ Proponer un modelo termodinámico que permita interpretar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en estos materiales.

## 1.1. FIBRAS DE CARBÓN

Las fibras de carbón se definen como filamentos constituidos por carbono no grafitico obtenidas a partir de fibras naturales o sintéticas o bien de fibras procedentes de precursores orgánicos tales como resinas o breas, que han sido sometidas a un tratamiento térmico de carbonización, a altas temperaturas, en algunos casos próximas a los 3000 K [Rodríguez-Reinoso, 1989].

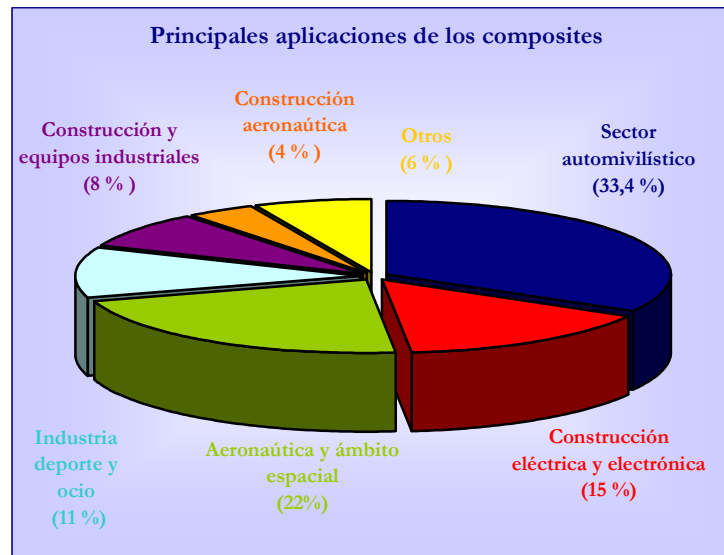
Sus propiedades físicas y químicas excepcionales les hacen ser unos materiales con aplicaciones muy versátiles. A continuación en la *Tabla 1.1*, se muestran algunas de estas propiedades y las aplicaciones relacionadas con ellas [Alcañiz-Monge et al., 1998].

**Tabla 1.1.-** *Propiedades y correspondientes aplicaciones de las fibras de carbón.*

<b>Propiedad</b>	<b>Aplicación</b>
<i>Firmeza física, dureza específica, peso ligero</i>	<i>Industria aeroespacial, transporte marítimo y terrestre y deportes.</i>
<i>Elevada estabilidad dimensional</i>	<i>Misiles, zapatas de frenos, antenas aeroespaciales y estructuras de soportes, grandes telescopios, estructuras de medidas de precisión a elevadas frecuencias (GHZ).</i>
<i>Buen amortiguamiento de las vibraciones</i>	<i>Equipamiento audio, altavoces para equipos de alta fidelidad, articulaciones de robots, grúas.</i>
<i>Conductividad eléctrica</i>	<i>Capota de automóviles, herramientas, pinzas y bases para equipos electrónicos, rodillos.</i>
<i>Biocompatibilidad y permeabilidad rayos X</i>	<i>Aplicaciones médicas en prótesis, cirugía, implantes, reparación de tendones y ligamentos, equipos de rayos X.</i>
<i>Resistencia a la fatiga, auto-lubricantes, elevado amortiguamiento.</i>	<i>Maquinaria textil, ingeniería general.</i>
<i>Químicamente inertes, elevada resistencia a la corrosión.</i>	<i>Industria química, campo nuclear; válvulas, tubos y bombas componentes en plantas de proceso; fibras de carbón activadas.</i>
<i>Propiedades electromagnéticas.</i>	<i>Grandes generadores, equipos radiológicos.</i>

Conviene resaltar el hecho de que las fibras de carbón son materiales estructurales que no se emplean solas, sino que se usan como componente de otras matrices, formando los denominados *Composites*. Estos materiales compuestos poseen propiedades funcionales muy destacadas, como son: elevada ligereza, gran resistencia mecánica y química, aislamiento térmico y eléctrico, bajo mantenimiento, así como, libertad para adoptar

distintas formas. Debido a estas propiedades, presentan numerosas aplicaciones, las cuáles quedan reflejadas en la *figura. 1.1.*



**Figura 1.1.-** Principales aplicaciones de composites.

### FIBRAS DE CARBÓN ACTIVADAS

La transformación de una fibra de carbón en una fibra de carbón activada, *ACF*, para obtener así un material adsorbente, es un proceso que goza de gran interés ya que estos materiales tienen notables ventajas frente a otros materiales adsorbentes como los carbones activados convencionales (granulares, en polvo y pelletizados), presentando mayor velocidad y capacidad de adsorción [Donnet and Bansal, 1990]. Su principal, y única, desventaja es su elevado coste en comparación con los carbones activados. Por este motivo, durante los últimos años existe un creciente interés en la preparación de *ACFs* a partir de precursores más económicos como son: breas, rayón, poliacetatos, resinas fenólicas, etc.

De este modo las *ACFs* se han mostrado como uno de los materiales adsorbentes más prometedores hoy en día. Sus principales características son:

- Poseen una elevada área superficial específica y capacidad de adsorción.
- Son materiales fibrosos, con pequeño diámetro, ligeros, fácilmente moldeables y con buenas propiedades mecánicas y térmicas.
- Tienen una distribución de porosidad muy uniforme, siendo esencialmente microporosos.

- Pueden presentarse en diversas formas: fieltros, telas, cordones, etc. facilitando los diferentes procesos y aplicaciones.

## Preparación

En general los métodos de preparación de cualquier material carbonoso adsorbente se puede enmarcar en dos categorías: *activación física*, también llamada *térmica* y *activación química* (Figura 1.2). Las principales diferencias entre estos dos métodos son que la activación física es un proceso que tiene lugar en dos etapas y transcurre a temperaturas elevadas; mientras que la activación química tiene lugar en una sola etapa, a temperaturas más bajas y el rendimiento es superior. Sin embargo, los productos resultantes del proceso físico tienen la ventaja de no estar contaminados por ningún reactivo químico y permite un mejor diseño del producto final.

Ambos métodos pueden producir materiales porosos con áreas superficiales y volúmenes de microporo mayores de  $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y  $1.0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente, [Teng and Wang, 2000].

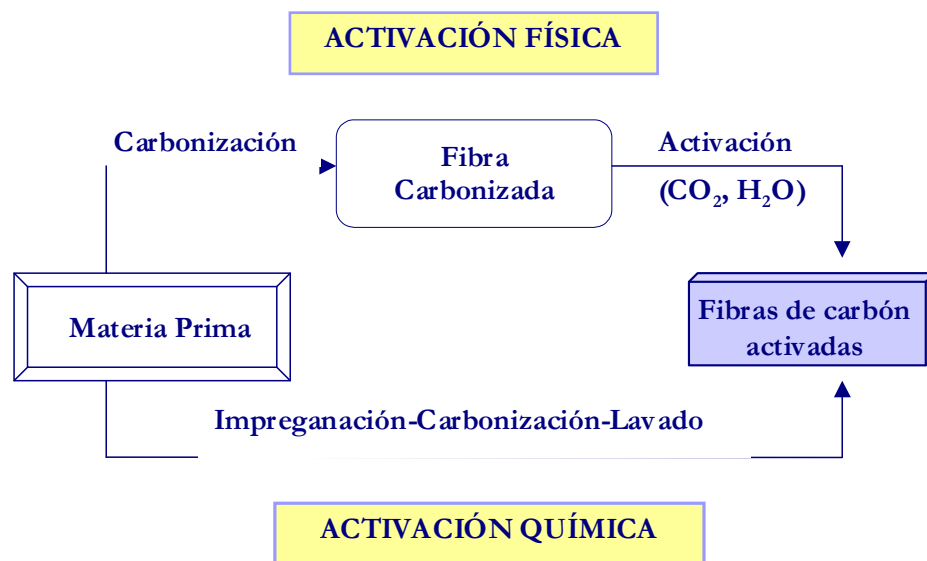


Figura 1.2.- Esquema básico de la preparación de fibras de carbón activadas.

### ***Activación física***

Como se mencionó anteriormente, este proceso consta de dos etapas:

i) *Carbonización* de la materia prima en ausencia de oxígeno y sin agentes químicos. La finalidad de esta etapa es eliminar la materia volátil, que pueda presentar el precursor. Se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 500 y 800 °C. Durante esta etapa, la mayoría de los elementos no carbonosos (oxígeno, hidrógeno, etc.) son eliminados en forma gaseosa y los átomos de carbono elemental liberados se reagrupan en formaciones cristalográficas conocidas como cristales grafiticos elementales o grafenos. El producto de carbonización es un material poco activo desde el punto de vista de la adsorción, con una estructura porosa primaria poco desarrollada.

Cuando el material de partida tiene propiedades termoplásticas, previo a la carbonización se realiza una oxidación entre 170-200 °C, con la que se elimina el componente plástico. Generalmente, las fibras de carbón no requieren este tratamiento, ya que no suelen presentar propiedades termoplásticas.

ii) *Activación* del producto carbonizado mediante la acción de gases oxidantes como vapor de agua, aire, dióxido de carbono, o mezcla de estos. La temperatura a la que se lleva a cabo este proceso oscila entre 800 y 1100 °C. En esta etapa, el agente activante reacciona progresivamente con las partes más reactivas del carbonizado. La extensión del proceso, que depende del reactivo utilizado y de la temperatura de activación se determina por la pérdida de masa del material carbonizado expresado en % y se denomina grado de activación.

El mecanismo del proceso de activación puede entenderse como una interacción entre el agente activante y los átomos de carbono del carbonizado intermedio, que presentan diferente reactividad dependiendo de su posición espacial; así los átomos situados en las aristas y la periferia de las láminas aromáticas, los que ocupan posiciones anómalas o están situados en discontinuidades de la red, son los más reactivos y tienen tendencia a formar compuestos superficiales de oxidación. Con el desprendimiento de estos átomos de carbono en forma de óxidos gaseosos se generan nuevos átomos de carbono insaturados capaces de reaccionar con el agente activante.

La dificultad del control del proceso radica precisamente en seleccionar las condiciones para que se favorezca la reacción en el interior de la partícula, evitando al máximo la reacción en el exterior de la misma. De no ser así, se tendría simplemente un quemado exterior sin desarrollo de la porosidad en lugar de una activación [Rodríguez-Reinoso and Molina-Sabio, 1998].



La gasificación del material carbonizado con vapor de agua y dióxido de carbono tienen lugar según las siguientes reacciones globales:



Ambas son endotérmicas, siendo el proceso de activación fácilmente controlado con un aporte exterior de energía. La reacción con dióxido de carbono, exige temperaturas más elevadas que con vapor de agua.

### ***Activación química***

La activación química se trata de un proceso en el que la carbonización y la activación tienen lugar en una única etapa, produciéndose la descomposición térmica de la materia prima impregnada con agentes químicos tales como  $H_3PO_4$ ,  $ZnCl_2$ ,  $NaOH$ ,  $KOH$ , etc.

En la práctica el material de partida se impregna y mezcla con una disolución concentrada del agente activante, una vez impregnado se piroliza entre 400-600 °C, en ausencia de aire, teniendo lugar así la descomposición pirolítica. El producto carbonizado se enfría y se lava para eliminar el agente activante, que se recicla. La extracción mediante lavado del agente activante y de los productos resultantes de la activación es de especial importancia ya que dejará libre la estructura microporosa resultante [Caturla et al., 1991; Rodríguez-Reinoso and Molina-Sabio, 1992; Laine and Yunes, 1992].

Este método de activación se fundamenta en que el reactivo, al ser mezclado íntimamente con el material de partida, altera el proceso de carbonización con respecto al que ocurría en ausencia de este, de forma que estos agentes químicos promueven la aparición de enlaces cruzados, que dan origen a una matriz rígida, menos propensa a la pérdida de volátiles y a la contracción con el calentamiento a altas temperaturas [Jagtøyen et al., 1992; Illán-Gómez et al., 1996].

Con este tipo de activación se favorecen las reacciones de condensación de sustancias durante el craqueo térmico del precursor de forma que aquellos compuestos con cierto carácter aromático, que en ausencia de reactivo escaparían como volátiles durante la carbonización, ahora quedarán incorporados al esqueleto carbonoso, aumentando así el rendimiento del proceso [Rodríguez-Reinoso and Molina-Sabio, 1998].

En general, tanto con la activación física como química se obtienen materiales con una elevada área superficial específica muy microporosos, presentando una distribución de tamaño de poro más estrecha las preparadas por activación química.

### Aplicaciones

Las características físicas y las propiedades de adsorción que presentan las ACFs, han permitido el desarrollo de numerosas aplicaciones, compitiendo en muchas de ellas de manera muy ventajosa con el carbón activado.

Dentro de estas aplicaciones destacan [Alcañiz-Monge, et al., 1998]:

#### i) *Tratamiento de gases:*

➤ *Purificación de aire. Recuperación de disolventes.* Las ACFs presentan una elevada capacidad de adsorción de materias olorosas en fase gaseosa ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{SH}_2$  y mercaptanos), por lo que se han empleado como filtros en sistemas de acondicionamiento de aire tanto para viviendas, como en industrias, oficinas y hospitales.

Se emplea también en la recuperación de disolventes, lo cuál hace que se pueda aplicar en industrias muy variadas tales como plásticos, adhesivos, farmacéutica, textil, pintura, ect.

➤ *Separación de mezclas gaseosas.* Aprovechando su estrecha microporosidad se han empleado en distintos procesos de separación:  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  en yacimientos de  $\text{CH}_4$ ;  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  del aire e  $\text{H}_2$  del gas de reformado de metano.

➤ *Control de la polución atmosférica.* Los contaminantes atmosféricos, como  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$ , se almacenan en las ACFs y posteriormente se transforman en productos con un importante valor económico como son el  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [Daley et al., 1996; Ling et al., 1999; Mochida et al., 2000; Gaur et al., 2006].

ii) *Tratamiento del agua.* Las ACFs muestran una excelente capacidad de adsorción de líquidos y gases contaminantes tales como fenoles, butano, cianuros, sulfuro de hidrógeno, y óxidos de nitrógeno. De este modo, son muy efectivas en la eliminación de trazas presentes en agua, por lo cuál se emplean tanto en plantas industriales como para consumo humano [Brasquet and Le Cloirec, 1997; Hoa-Phan et al., 2006].

iii) *Almacenamiento de gases.* La principal razón de esta aplicación reside en la utilización de recursos energéticos y el agotamiento de los combustibles fósiles. Dentro de este apartado

se encuentra el *almacenamiento de metano* [Alcañiz-Monge et al., 1997; Lozano Castelló et al., 2002a; Shao et al., 2007] y el *almacenamiento de H<sub>2</sub>* de especial interés debido a la emergente tecnología puesta en marcha en torno a su uso como vector energético. Una amplia revisión bibliográfica sobre este tema se recoge en el apartado de antecedentes.

iv) *Otras aplicaciones.*

➤ *Eliminación de olores:* en refrigeradores, plantillas de calzado e incluso en automóviles.

➤ *Electrónica:* fabricación de condensadores de doble capa, con una mayor capacitancia, voltaje de trabajo y reproducibilidad con respecto a las convencionales.

➤ *Elaboración de ropa, máscaras protectoras y material sanitario,* empleados tanto en la industria química como en medicina.

➤ *Catalizadores:* bien como soporte o como propio catalizador.

➤ *Purificación de medicamentos y productos químicos.*

➤ *Adsorción de gases radiactivos en centrales nucleares.*

➤ *Decoloración del azúcar.*

➤ *Descomposición del ozono, etc.*

### 1.2. FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Un fluido supercrítico es una sustancia que se encuentra por encima de la temperatura crítica,  $T_c$ , y la presión crítica,  $P_c$ .

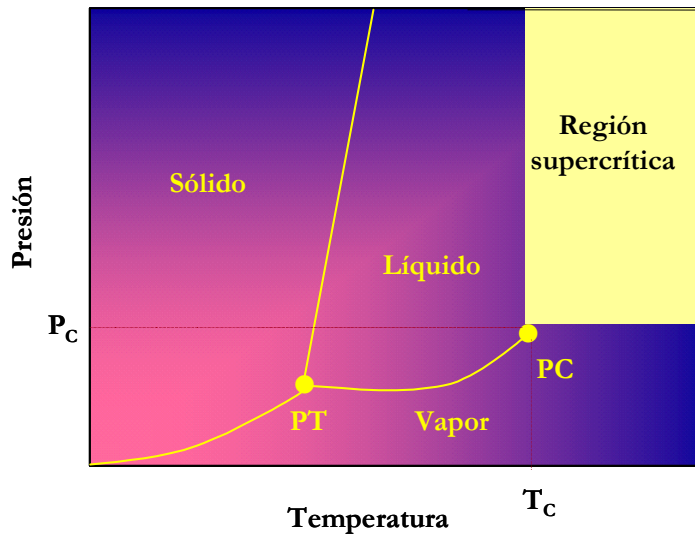
Aunque el conocimiento de la existencia del estado supercrítico se remonta a hace unos 200 años, lo que se sabe de este estado de la materia es bastante poco. En 1869 Andrews definió por primera vez con precisión el punto crítico y determinó valores muy aproximados de la temperatura y presión crítica del  $\text{CO}_2$ .

A comienzos del siglo XX, se desarrollaron varios procesos industriales en condiciones supercríticas, tales como la síntesis de amoníaco y la polimerización del etileno, con la finalidad de obtener condiciones de reacción más favorables.

La investigación sobre fluidos supercríticos, las reacciones y procesos que se desarrollan en ellos, se ha impulsado poderosamente en las dos últimas décadas, debido a sus ventajas en cuanto a las condiciones de reacción y como sustitutos de otros disolventes orgánicos más tóxicos o peligrosos.

Actualmente no se dispone de una ecuación de estado que sea capaz de describirlo correctamente. Además, el comportamiento que tienen los compuestos y las reacciones químicas en este estado, suele ser muy diferente y a veces contrario al que tienen en estado líquido o gaseoso, por lo que sigue siendo un estado desconocido.

En la *figura 1.3* se muestra la proyección P-T del diagrama de fases. En él se recogen los distintos estados de agregación de la materia en función de la presión y la temperatura a la que se encuentra. Las distintas regiones del diagrama están separadas por las correspondientes líneas de equilibrio en las que coexisten ambos estados. Si nos fijamos en la línea de equilibrio líquido-vapor, esta no es ilimitada, sino que termina en el punto crítico (PC). La región del diagrama en la que la temperatura y la presión son superiores a los valores del punto crítico, constituye la región supercrítica.



**Figura 1.3.-** Diagrama de fases P-T.

Cuando se supera el punto crítico, ya no es posible generar una fase condensada por elevación de la presión. Un fluido supercrítico pasa directamente a líquido si se reduce la temperatura en condiciones isobáricas, o a gas si se disminuye la presión de forma isoterma, pero en ningún caso hay una línea de coexistencia del estado supercrítico con el líquido o el gas.

La temperatura y la presión críticas y por tanto la densidad crítica son características de cada sustancia. En la *tabla 1.2* se muestran los puntos críticos para algunos de los fluidos supercríticos más importantes.

**Tabla 1.2.-** Puntos críticos de algunas sustancias.

Sustancia	$T_c$ (°C)	$P_c$ (bar)	$\rho_c$ (g cm <sup>-3</sup> )
$C_2H_6$	32.3	48.8	0.203
$CO_2$	31.0	73.8	0.469
$N_2O$	36.5	72.4	0.452
$NH_3$	132.4	113.6	0.235
$C_3H_{12}$	196.6	33.7	0.237
$C_2H_5OH$	240.8	61.4	0.276
$H_2O$	374.2	221.2	0.315
$C_{10}H_{22}$	344.6	21.2	0.236

### PROPIEDADES FÍSICAS

En la región del diagrama de fases cercana al punto crítico, la mayoría de las propiedades de las sustancias varían amplia y bruscamente. Estas variaciones pueden ser aprovechadas para algunas aplicaciones y, a menudo, sólo se observan muy cerca del punto crítico, no teniendo tanta importancia cuando se opera en la región supercrítica.

Por ello se hará distinción entre las propiedades del fluido en el punto crítico, o cerca de él y en la región supercrítica.

#### Propiedades en el punto crítico

Este punto singular que marca el final del equilibrio gas-líquido, tiene algunas propiedades termodinámicas muy peculiares, que en muchos casos se extienden a sus proximidades. Así:

En el punto crítico la *compresibilidad isotérmica* y el *coeficiente de expansión térmica* son positivos e infinitos. Mientras que la *entalpía de vaporización* en el punto crítico es cero.

El hecho de que estas y otras propiedades termodinámicas se hagan infinitamente grandes o se anulen en el punto crítico hace pensar que la región cercana al punto crítico tiene propiedades muy especiales. Sin embargo, las relaciones que subyacen entre las propiedades en el punto crítico y las interacciones moleculares no están suficientemente bien establecidas.

También, el punto crítico está asociado con una gran anomalía térmica. De hecho, la *capacidad térmica* a volumen constante tiende a infinito. Esta es una de las propiedades claves que varía en un amplio rango de temperaturas y presiones en torno al punto crítico.

#### Propiedades en la región supercrítica

Los fluidos supercríticos no son ni gases ni líquidos, pero conservan algunas propiedades típicas de ambos como es la alta difusividad y el poder de solvatación.

En la *figura 1.4* se recoge un esquema con las propiedades más generales de los fluidos supercríticos.



Figura 1.4.- *Propiedades generales de los fluidos supercríticos.*

En la región supercrítica los valores de las propiedades tan importantes como densidad, tensión superficial, difusividad, viscosidad, etc., son intermedios entre las de los líquidos y los gases, lo que puede aprovecharse para beneficiarse de las propiedades de unos y de otros en determinadas aplicaciones.

La *tensión superficial* es muy baja, permitiendo una alta penetrabilidad del fluido a través de sólidos porosos y lechos empacados.

Los valores de *viscosidad* están entre los que presentan los estados líquido y gaseoso, lo que les proporciona unas características hidrodinámicas más favorables si se comparan con los líquidos.

El *coeficiente de difusión* de un fluido supercrítico es mayor que el del líquido, por lo que la transferencia de materia está más favorecida. La difusividad está fuertemente influenciada por la presión y la temperatura. Al aumentar la presión del fluido la difusividad disminuye. Sin embargo, esta propiedad aumenta con la temperatura. Por lo tanto, desde el punto de vista de esta propiedad, los fluidos supercríticos presentan ventajas respecto a los líquidos convencionales, en todos aquellos procesos en los que la transferencia de materia tenga



importancia. Así por ejemplo, en procesos de extracción, desorción, reacciones rápidas controladas por difusión, etc.

Sin duda alguna la característica más apreciable del fluido supercrítico es su gran *compresibilidad*, lo que le permite cambiar fácilmente su densidad. En la región supercrítica la *densidad* aumenta notablemente con la presión y disminuye al aumentar la temperatura, pero en cualquier caso su valor suele estar más próximo a los valores de los líquidos. Esta es la causa de sus buenas propiedades disolventes, ya que la alta densidad favorece las interacciones entre las moléculas del fluido y las del soluto.

Al modificarse la presión y la temperatura, no sólo se modifica la densidad, sino todas aquellas propiedades que guardan relación con ella, tales como la tensión superficial, difusividad, constante dieléctrica, poder de solvatación, etc.

### Formación de agregados

En las proximidades del punto crítico las moléculas del fluido supercrítico forman “clusters” o agregados, apareciendo zonas en las que se produce un aumento de la densidad, por lo que el fluido no es homogéneo. A medida que aumenta la temperatura y nos alejamos del punto crítico, estos agregados desaparecen y el fluido presenta una densidad uniforme. Sin embargo, ante la presencia de un soluto, el fluido interacciona con este, formando agregados, con el consiguiente aumento de la densidad local. Estos agregados no son estables sino que la región cercana a la molécula de soluto es bastante dinámica, con moléculas de disolvente penetrando y abandonando la zona, pero no obstante con un aumento de la densidad local. Este fenómeno es conocido con el nombre de “*Carisma Molecular*”, figura 1.5

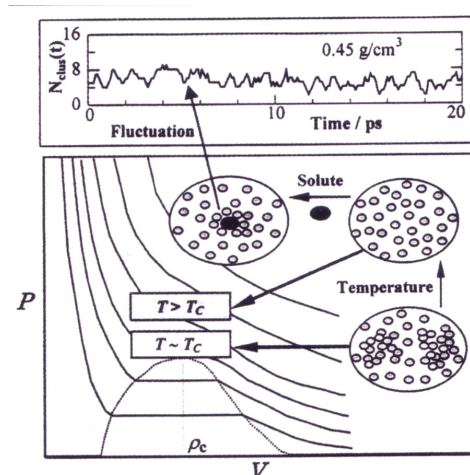


Figura 1.5.- Formación de agregados.

La formación de “clusters” que se potencian en los fluidos supercríticos puede influir en el mecanismo de reacción al modificarse la composición del complejo activado. De tal forma que si se rebaja la energía de activación, se consigue un efecto catalítico.

### APLICACIONES

La tecnología de los fluidos supercríticos está incluida dentro de las tecnologías limpias, tecnologías que son respetuosas con el medio ambiente. El interés por los fluidos supercríticos, y por su potencial en cuanto a la mejora de procesos, ha crecido significativamente en los últimos años. El agua y el dióxido de carbono son los fluidos supercríticos más utilizados.

A continuación se comentan algunas de las aplicaciones más importantes de estos fluidos [Sotelo and Ovejero, 2003].

#### i) *Extracción y lixiviación con fluidos supercríticos*

Las aplicaciones de los fluidos supercríticos en extracción están basadas en su difusividad y poder solubilizante. La solubilidad de sólidos y líquidos en los fluidos supercríticos se incrementa mucho como consecuencia del gran aumento de la densidad en las proximidades del punto crítico. Los disolventes más empleados en condiciones supercrítica incluyen compuestos apolares ( $\text{CO}_2$  e hidrocarburos) y compuestos fuertemente polares (trifluorometano y agua).

De todos ellos, el  $\text{CO}_2$  supercrítico es el más empleado debido a algunas de sus características como son: temperatura crítica, propiedades disolventes, no ser tóxico, no inflamable o corrosivo y fácil de eliminar de los productos.

Esta tecnología se ha aplicado a procesos tales como

- Descafeinado de té y café.
- Recuperación de teobromina de cáscara de cacao.
- Extracción de componentes de plantas medicinales o aromáticas (manzanilla, anís, romero).
- Recuperación de ingredientes de alimentos (colorantes, carotenoides, antioxidantes).
- Obtención de aromas o especias (vainilla, pimienta, jengibre, aroma de licores).
- Preparación de alimentos bajos en grasa y colesterol.
- Limpieza en seco de textiles.
- Extracción fraccionada de mezclas.

## 1. INTRODUCCIÓN

---

- Extracción de contaminantes de suelos y otros residuos sólidos.

### ii) *Síntesis y preparación de materiales*

Los fluidos supercríticos permiten la preparación de materiales sólidos con propiedades controladas, entre las que pueden destacarse la obtención de aerogeles y la síntesis de partículas ultrafinas.

Los aerogeles son materiales sólidos que se obtienen a partir de geles húmedos mediante un secado en condiciones especiales que permiten conservar la estructura del gel original. El empleo de las condiciones supercríticas elimina la interfase líquido vapor y por lo tanto las fuerzas de capilaridad permitiendo conservar en gran manera la estructura inicial y obtener un aerogel de elevada porosidad.

La obtención de nano o micropartículas con distribución de tamaños controlados puede lograrse utilizando fluidos supercríticos con mejores resultados que por cristalización convencional ya que se consigue una elevada nucleación y se reduce el crecimiento de cristales, además de evitar en muchos casos el empleo de disolventes orgánicos convencionales [Schmieder et al., 1997].

### iii) *Reacciones en condiciones supercríticas*

Actualmente son muchas las reacciones que se han estudiado para comprobar el efecto de las propiedades peculiares de los fluidos supercríticos en sistemas homogéneos y heterogéneos.

La utilización de fluidos supercríticos como disolventes en reacciones orgánicas en fase homogénea, está favorecida por la posibilidad de sustituir disolventes orgánicos convencionales tóxicos o contaminantes por otros compuestos más benignos, así como por algunas de las características singulares de dichos fluidos, entre las que pueden mencionarse: propiedades disolventes fácilmente modificables, efecto sobre la cinética de reacción al emplear presiones elevadas que afectan al volumen de activación, junto con la fácil separación de productos y reactivos no consumidos del disolvente.

Se han estudiado múltiples reacciones orgánicas en fase homogénea en condiciones supercríticas, empleando como disolvente principalmente dióxido de carbono y, en menor extensión, agua. Las principales son:

- Esterificación e hidrólisis.
- Hidrogenación con catalizadores organometálicos. Hidrogenaciones asimétricas.

- Hidroformilación.
- Reacciones con organometálicos.
- Reacciones fotoquímicas y radicalarias.
- Oxidación con peróxidos de alquilo.
- Cicloadición de Friedel-Crafts.
- Reacciones de eliminación y reordenación.
- Polimerización.

Detalles de estos procesos se encuentra en varias monografías o revisiones [Savage et al., 1995; Jessop and Leitner, 1999; Savage, 1999; Oakes et al., 2001].

En el caso de reacciones catalíticas heterogéneas, el empleo de fluidos supercríticos, además de los efectos vistos para las reacciones homogéneas, favorecen la transformación de materia en la capa límite externa y en el interior de los poros del catalizador, acelerando las reacciones que tengan un control por difusión; reducen la desactivación del catalizador e incluso cogeneran los catalizadores envenenados. Son numerosas y muy variadas las reacciones estudiadas en condiciones supercríticas. Una importante revisión fue realizada por Baiker, 1999. Algunas de estas reacciones son:

- Reacciones de alquilación.
- Síntesis de Fisher-Tropsch.
- Hidrogenación.
- Procesado de combustibles y biomasa.

La oxidación de contaminantes en agua supercrítica constituye un método adecuado para la destrucción de residuos peligrosos. Posee la ventaja de que se produce una completa miscibilidad de compuestos orgánicos y oxígeno con agua supercrítica, transcurriendo la reacción en una única fase. Esta técnica puede destruir más del 99.9% de los materiales orgánicos peligrosos. Debido a que los productos de la reacción son agua, dióxido de carbono y ácidos, la mezcla final es completamente inocua.

#### *iv) Fluidos supercríticos como reactivos*

La biomasa es una fuente de energía importante que ha sido señalada como una de las alternativas al petróleo. La gasificación de biomasa con agua supercrítica, donde el agua participa no sólo como disolvente sino también como reactivo, es una de las aplicaciones para producir gas combustible a partir de recursos orgánicos.

Diferentes compuestos orgánicos, lodos de drenaje, desperdicios agrícolas y residuos del procesado de alimentos se han gasificado en agua supercrítica [Elliot et al., 1994].

## *1. INTRODUCCIÓN*

---

Debido a que el agua contenida en la biomasa húmeda se utiliza como disolvente y reactivo a la vez, se evita el proceso de secado necesario en los métodos convencionales de gasificación.

### 1.3. HIDRÓGENO: LA ENERGÍA DEL FUTURO

La demanda energética mundial crecerá a un ritmo medio del 1.8% anual hasta el año 2030, lo cual supondrá un incremento del 55% con respecto al año 2006, donde las necesidades energéticas se estimaron en unos 10000 millones de toneladas equivalentes de petróleo. En la actualidad, esta demanda se ve cubierta en más de un 87% por combustibles fósiles como el carbón, petróleo y gas natural, lo que implica importantes repercusiones tanto económicas como ambientales. Desde el punto de vista económico los productos energéticos, centralizados en determinadas zonas del mundo, están controlados por factores esencialmente políticos, con precios volátiles y elevados. Además, en ausencia de alternativas viables, el agotamiento de las reservas de petróleo, estimadas en no más de 40 años, producirá un encarecimiento progresivo que afectará al desarrollo económico global.

Por otro lado, desde el punto de vista medioambiental, la combustión de los recursos fósiles está considerada como la principal causa de las emisiones de gases del efecto invernadero, responsables del calentamiento global del planeta.

Esta situación no resultará sostenible a medio plazo, por lo que se considera necesario una transición controlada hacia una nueva forma de producción y consumo energético que deberá ser limpia, segura y fiable. Una posible alternativa que se está considerando es el uso del hidrógeno como fuente de energía, ya que es un recurso energético ideal gracias a su gran disponibilidad y a que como combustible resulta totalmente inocuo para el medio ambiente. Además, la energía por unidad de masa que almacena,  $120 \text{ kJ g}^{-1}$ , es del orden de tres veces superior a la de otros combustibles *figura 1.6*

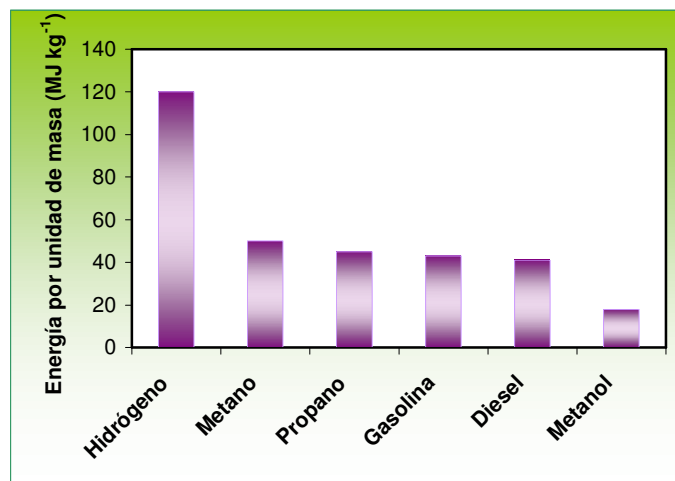


Figura 1.6.- Energía por unidad de masa de distintos combustibles.

Sin embargo la principal desventaja del hidrógeno es que no existe libre en la naturaleza por lo que hay que obtenerlo a partir de otros compuestos. En algunos casos los procesos de obtención requieren un aporte de energía mayor a la que “*a posteriori*” podría recuperarse utilizándolo como combustible. Por ello, la producción de hidrógeno sólo tiene sentido si se hace a partir de fuentes de energía renovables excedentes. De esta forma el hidrógeno se convertiría un vector energético, al permitir almacenar ese excedente de energía que en otro caso se perdería.

Otra desventaja que presenta frente a otros combustibles, es su baja densidad energética por unidad de volumen, debido a su baja densidad (*figura 1.7*), así como un bajo factor de compresibilidad, lo que hace que se requieran volúmenes de almacenamiento muy grandes para lograr cantidades de energía equivalentes a las alcanzadas con otros combustibles. En la *tabla 1.3* se muestra el factor de compresibilidad del hidrógeno en función de la presión

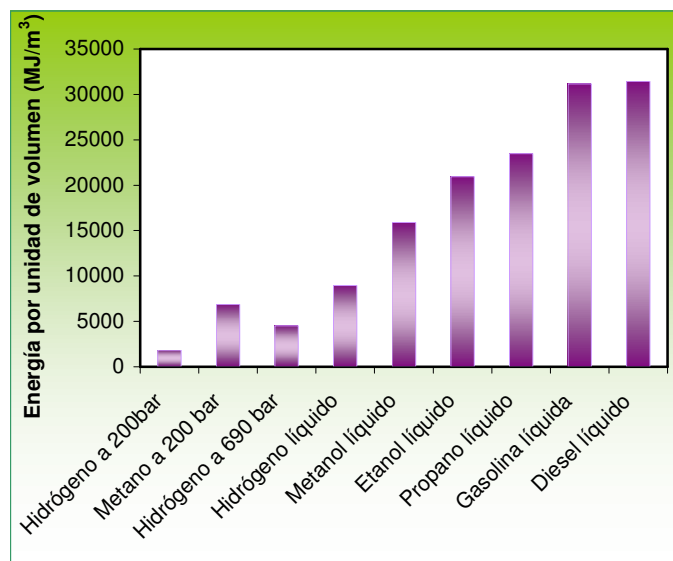


Figura 1.7.- Energía por unidad de volumen de los distintos combustibles.

Tabla 1.3.- Factor de compresibilidad del hidrogeno.

<b>Presión (bar)</b>	1	50	100	150	200	250	300	350
<b>Factor de compresibilidad</b>	1	1.032	1.065	1.089	1.132	1.166	1.201	1.236
<b>Presión (bar)</b>	400	500	600	700	800	900	1000	
<b>Factor de compresibilidad</b>	1.272	1.344	1.416	1.489	1.560	1.632	1.702	



## OBTENCIÓN

Como ya se ha comentado, el hidrógeno, al no encontrarse libre en la naturaleza, no es realmente una fuente de energía sino un vector para transferirla o un medio de almacenamiento de la misma. Por ello, resulta esencial el desarrollo de procesos que permitan su obtención de una forma económicamente viable a partir de materias primas como agua, biomasa, recursos fósiles, etc.

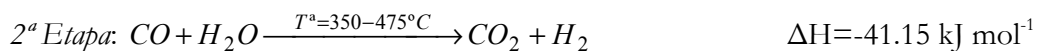
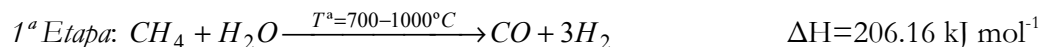
En la actualidad el 48% del hidrógeno es producido a partir de gas natural, el 30% a partir de petróleo, el 18% a partir de carbón y el 4% restante mediante electrólisis del agua. Hasta el momento, el reformado de gas natural es el proceso más barato.

Atendiendo al origen de las materias primas, los métodos de obtención de hidrógeno se pueden clasificar en:

i) Métodos basados en fuentes fósiles

*Reformado de metano (gas natural) y otros hidrocarburos*

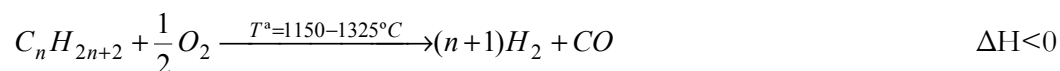
El proceso se basa en la reacción del metano con el vapor de agua a alta temperatura sobre un catalizador, constando de dos etapas:



Se consiguen eficacias entre el 70 y 80%. El proceso es el mismo para todos los hidrocarburos, aunque el del gas natural es el más eficaz. El principal inconveniente de este procedimiento son las altas emisiones de CO<sub>2</sub>, 7 kg por kilogramo de hidrógeno producido.

*Oxidación parcial de hidrocarburos*

Consiste en la combustión incompleta de hidrocarburos.



## 1. INTRODUCCIÓN

---

Se consiguen eficacias relativamente altas, 70-80%.

### *Gasificación de carbón*

Básicamente consiste en el tratamiento de carbón con vapor de agua y oxígeno a elevadas temperaturas, obteniéndose H<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub>. Presenta eficiencias de hasta el 48%. También el principal inconveniente es la generación de gases de efecto invernadero.

#### ii) Métodos basados en fuentes renovables

Las principales fuentes de renovables son biomasa y agua.

### *Hidrógeno a partir de biomasa*

Aunque la biomasa es el cuarto combustible mundial más abundante, puede ser utilizada también como materia prima para la obtención de hidrógeno. Los principales caminos para la obtención de hidrógeno a partir de biomasa son la fermentación y la gasificación.

### *Electrólisis del agua*

La electrólisis permite disociar las moléculas de agua en sus dos componentes, oxígeno e hidrógeno. Puede considerarse el procedimiento de producción hidrógeno más limpio, siempre y cuando la energía empleada provenga de fuentes renovables.

Los electrolizadores ofrecen elevadas eficacias, superiores al 85%, llegando al 92% para electrolizadores a alta temperatura. El principal problema que presentan es su elevado precio.

Los distintos tipos de electrolizadores pueden ser *alcalinos*, *de membrana de intercambio protónico (PEM)* y *de óxidos sólidos a alta temperatura*.

En la actualidad, todo el hidrógeno producido se destina a diferentes procesos industriales: síntesis de amoníaco, refinado de petróleo y de hulla, agente reductor en la industria metalúrgica, etc. También como combustible, tiene aplicaciones espaciales y puede ser empleado directamente en los motores térmicos para producir energía mecánica y posteriormente energía eléctrica. Sin embargo, es en las *pilas de combustible* donde se consigue un mejor aprovechamiento del hidrógeno.

## ALMACENAMIENTO

Como se desprende de los comentarios anteriores uno de los principales retos a los que se enfrenta la tecnología del hidrógeno es el de encontrar formas seguras y económicas de almacenamiento. Su baja densidad y compresibilidad hacen que los tipos de almacenamiento de los combustibles convencionales no sean válidos para el caso del hidrógeno. Este problema se hace mucho más acusado cuando se contempla el uso del hidrógeno como combustible en los medios de transporte.

Entre las diferentes alternativas de almacenamiento propuestas destacan:

### *Almacenamiento en forma gaseosa*

Dado que el hidrógeno se obtiene en forma gaseosa y que la mayoría de sus aplicaciones requieren que se encuentre en ese estado, lo más simple sería almacenarlo a alta presión, superior a 200 bar. Sin embargo, cuando se compara este tipo de almacenamiento con el de otros combustibles, resulta poco competitivo debido a su baja densidad, al elevado coste de los recipientes a presión y al alto coste energético del proceso de compresión del hidrógeno. Así, para comprimirlo a 200 bar se requiere suministrar una energía equivalente al 7.2% de su contenido energético.

En la actualidad se han diseñado ya depósitos de fibra de carbón más ligeros que los convencionales y capaces de soportar presiones superiores a 600 bar [Schapbach y Züttel, 2001]. Sin embargo, el almacenamiento a alta presión plantea cuestiones de seguridad no sólo en los depósitos, sino en la distribución y carga.

### *Almacenamiento en forma líquida*

La opción de almacenar hidrógeno en estado líquido requiere recipientes criogénicos aislados térmicamente, capaces de mantener temperaturas muy bajas, 21.2 K, a presión cercana a la atmosférica. La energía requerida para el almacenamiento criogénico es mayor que la de compresión del gas.

Además, el diseño de los recipientes de almacenamiento líquido está marcado por el requisito de minimizar la pérdida de hidrógeno debido a la evaporación.

### *Almacenamiento en forma de hidruros*

El hidrógeno también se puede almacenar químicamente, mediante la formación de hidruros de metales alcalinos y alcalinoterreos. Estos compuestos no se encuentran en la naturaleza y han de ser sintetizados a partir de metales e hidrógeno.

Tienen la ventaja de que con ellos se consigue una densidad de almacenamiento considerable y son sistemas muy seguros.

Los principales inconvenientes que presentan son la energía necesaria para su producción, incluso superior al valor energético del hidrógeno suministrado, el elevado peso del sistema de almacenamiento, y las altas temperaturas de calentamiento requeridas para el proceso de liberación del hidrógeno. Por todo ello, esta forma de almacenamiento únicamente es apta para reservas a pequeña y mediana escala.

### *Adsorción en sólidos porosos*

A la vista de que los procedimientos contemplados anteriormente no son del todo satisfactorios, se ha planteado la posibilidad de almacenar el hidrógeno mediante adsorción física en materiales porosos.

Estos sistemas porosos presentan importantes ventajas frente a los medios gaseosos y líquidos, como son: menor presión de almacenamiento, mayor eficacia de almacenamiento volumétrico y seguridad, así como gran flexibilidad del diseño.

Entre todos los materiales contemplados, son los sólidos carbonosos (carbones activados, fibras de carbón activadas y materiales nanoestructurados) los que ofrecen una perspectiva de futuro más optimista [Botas et al., 2006].

En el caso del empleo del hidrógeno como combustible en los medios de transporte, es necesario resolver los problemas del almacenamiento en el propio vehículo, cumpliendo los requisitos de seguridad, costes y características de suministro requeridas. Así en cuanto a la seguridad, el riesgo más importante es la combustión incontrolada de hidrógeno liberado de forma accidental debido a su facilidad para fugar y formar mezclas combustibles. Además su baja densidad hace que su distribución sea más difícil que la de otros combustibles, de forma que el transporte puede suponer un coste importante. Según el *Departamento de Energía de Estados Unidos (DOE)*, el objetivo a alcanzar es conseguir un almacenamiento del 6.5-9.0% *en peso*, es decir 720-1000 cm<sup>3</sup> (STP) g<sup>-1</sup>, para el año 2010 y 2015 respectivamente [U.S. DOE Energy Efficiency and Renewable Energy (EERE)].

## PILAS DE COMBUSTIBLE

Como ya se ha comentado anteriormente más que el uso directo del hidrógeno como combustible, la revolución energética que supone la economía del hidrógeno se basa en el uso de este gas por medio de las *pilas de combustible*. La electricidad y el hidrógeno unidos representan uno de los caminos más prometedores.

En los motores convencionales, la energía química del combustible se transforma en primer lugar en energía térmica, posteriormente en energía mecánica y finalmente en energía eléctrica. El rendimiento energético de estos motores es muy bajo, estando condicionados por el *ciclo de Carnot* (rendimiento máximo del ciclo, 40-50%).

Por el contrario, en las pilas de combustible, mediante un proceso electroquímico, la energía química se convierte directamente en energía eléctrica y calor. En este caso el rendimiento energético es mucho más alto, pudiendo alcanzar el 80%.

De esta forma aunque el hidrógeno puede ser empleado tanto en máquinas térmicas como en pilas de combustible, dada la gran diferencia en el rendimiento energético, el uso del hidrógeno estará asociado a las *pilas de combustible* (Figura 1.8).

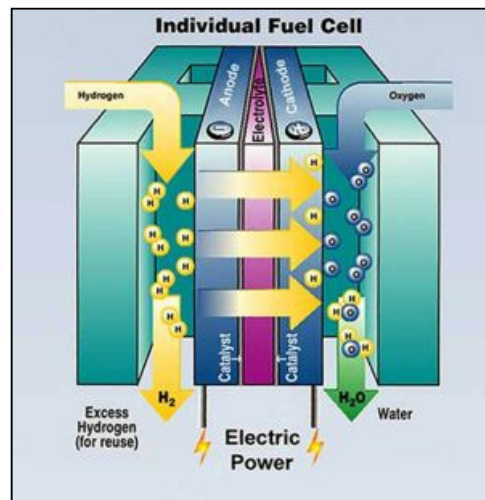
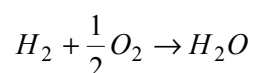


Figura 1.8.- Esquema de la pila de combustible.

La reacción en la que se basa la pila de combustible es la reacción inversa a la electrólisis:



A medida que el hidrógeno fluye al interior de la pila de combustible por el ánodo, un catalizador de platino facilita la separación del gas hidrógeno en electrones y protones. Estos protones pasan a través de una membrana electrolítica y con la ayuda de un catalizador, se combinan con las moléculas de oxígeno y electrones en el lado catódico, produciendo agua. Los electrones que no pueden atravesar la membrana, fluyen del ánodo al cátodo a través de un circuito externo produciendo la corriente eléctrica. Un motor u otro dispositivo eléctrico o electrónico insertado en el circuito consume la potencia generada por la pila.

La necesidad de reducir las emisiones gaseosas ha impulsado el desarrollo de las *pilas de combustible* sobre todo en el sector de la automoción. Sin embargo, para que estas puedan sustituir a los motores de combustión interna, antes es necesario resolver los problemas de almacenamiento, transporte, repostaje e infraestructuras, similares a los dispositivos actuales.

## 1.4. ANTECEDENTES

### FIBRAS DE CARBÓN ACTIVADAS

La investigación científica en España sobre la obtención de materiales carbonosos adsorbentes es muy abundante, siendo numerosos los grupos de investigación que trabajan en este campo.

La Universidad de Alicante, con los departamentos de Química Inorgánica e Ingeniería Química constituye, quizás, el centro con una proyección más amplia a nivel internacional. Destacan las investigaciones tanto en el campo de las fibras de carbón como en el de los carbones activados.

A este grupo hay que añadir otros que destacan por sus aportaciones en este campo. Así, el departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Málaga destaca por los ensayos de carbones activados a nivel de planta piloto, y su especialización en procesos de adsorción y eliminación de contaminantes.

Sobresalen también, por su calidad y abundancia, los trabajos realizados en el Instituto Nacional del Carbón de Oviedo.

Las investigaciones de nuestro Grupo sobre materiales carbonosos activados se remontan al año 1990 al poner a punto la técnica de *Desorción a Temperatura Programada* en fase líquida. Esta técnica, que sólo se había utilizado para la desorción de gases, permitió estudiar las interacciones de diferentes adsorbatos sobre carbón activado.

La facilidad que tiene el agua a alta temperatura y presión para conseguir la desorción de las sustancias adsorbidas, dirigió las investigaciones hacia la posibilidad de utilizarla como procedimiento de *regeneración de carbón activado*. En esos estudios se comprobó que a temperaturas superiores a 450 °C el carbón activado empezaba a ser atacado por el agua, teniendo lugar la gasificación del mismo. Los estudios bibliográficos sobre la gasificación de sólidos carbonosos con agua supercrítica pusieron de manifiesto que esa reacción no había sido investigada, por lo que resultaba muy interesante, no sólo por la novedad, sino también por las expectativas de nuevos procesos que podían ofrecerse. Desde los primeros momentos se comprobó que la reacción con agua supercrítica es más rápida que cuando se utiliza vapor, mostrando una velocidad apreciable incluso a temperaturas relativamente bajas. Teniendo en cuenta que esta reacción constituye la base de la preparación de carbones activados y dada su novedad, se decidió abrir una línea de investigación sobre la *preparación de carbón activado con agua supercrítica*. En la actualidad son varios los trabajos que se

realizan dentro de esta línea, habiéndose extendido al campo de la preparación de fibras de carbón activado y al empleo del CO<sub>2</sub> supercrítico como gas activante.

Las investigaciones a nivel mundial sobre la preparación de fibras de carbón activadas son numerosas, tal y como lo refleja la gran cantidad de trabajos publicados, centrandose su atención tanto en el material de partida como en el procedimiento de preparación.

A continuación se presenta una revisión bibliográfica del tema, la cual no pretende ser exhaustiva, sino más bien recoger aquellos trabajos más significativos en cuanto al material de partida y el procedimiento de preparación empleado.

Existe una gran variedad de materiales de partida entre los que destacan:

- *Polímeros altamente cristalinos*, como *Kevlar* y *Nomex*. Su empleo fue inicialmente propuesto por [Freeman et al., 1993 y 1995] e investigado por numerosos autores, destacando [Blanco-López et al., 2000; Suárez-García et al., 2004a, 2004b]. En general estos materiales proporcionan ACFs muy microporosas con una distribución de poro estrecha.
- *Derivados de Poliacrilonitrilo (PAN)* también han sido utilizados en numerosos trabajos [Ryu et al., 1998; Li et al., 1998; Ryu et al., 2000]. El nitrógeno de su estructura juega un papel importante en la propiedad adsorbente del material resultante [Ishizaki, 1984]. Basova et al., 2004, adicionaron plata en este material de partida comprobando el efecto catalítico del mismo que modifica las características porosas de la fibra.
- *Otros materiales poliméricos*. En la actualidad el *Instituto Nacional de Carbón* ha enfocado sus estudios a la búsqueda de otros materiales poliméricos como el PBO (poly (p-phenylene benzobisoxazole) [Vázquez-Santos et al., 2008a y 2008b].
- *Otros precursores empleados*. Rayón [Pastor et al., 1999; Rodríguez-Reinoso, 2000; Huidobro, 2001], pitch [Ishii et al., 1997; Gondy and Ehrburger, 1997; Villaplana-Ortego et al., 2007], kenaf [Cuerda-Correa et al., 2008], resinas fenólicas [Yang et al., 2002; Gaur et al., 2006; Zabaniotou et al., 2008], etc.

En cuanto al procedimiento de preparación también se han realizado estudios muy variados.

Dentro de la activación física, se ha investigado tanto el efecto del agente activante como el de las variables experimentales (temperatura, tiempo, etc.), sobre las características texturales de las fibras activadas preparadas.



Ryu et al., 1993, estudiaron el efecto del CO<sub>2</sub> y el vapor de agua como agentes activantes, comprobando que la reactividad del agua es mayor que la del CO<sub>2</sub>. El CO<sub>2</sub> principalmente desarrolla microporosidad estrecha, mostrando únicamente un ligero ensanchamiento de la misma a grados de activación altos. El vapor, por el contrario, proporciona fibras con menor volumen de microporos, debido a que el ensanchamiento se produce desde el comienzo de la activación. Alcañiz-Monge et al., 1994 observaron resultados similares en cuanto a la porosidad y a la reactividad, justificando las diferencias existentes entre los dos agentes activantes en base al coeficiente de difusión de ambas moléculas, siendo este mayor para el CO<sub>2</sub> que accede más fácilmente a los microporos más estrechos. Comprobaron que en las fibras activadas con CO<sub>2</sub> disminuía la resistencia mecánica pero su diámetro no variaba, por el contrario al utilizar vapor de agua la resistencia de la fibra no varía pero su diámetro disminuye.

Muchos de estos trabajos analizan el efecto de la temperatura [Carrot et al., 2001; Gaur et al., 2006]. En general, las temperaturas de activación bajas favorecen el desarrollo de microporosidad debido a que la activación tiene lugar de forma lenta y uniforme. Por el contrario, temperaturas altas favorecen la gasificación externa debido a un aumento de la reactividad [Pastor-Villegas and Durán-Valle, 2002].

En la bibliografía también aparecen estudios de activación química a partir de fibras de carbón. El procedimiento comenzó empleando como agentes activantes ácido fosfórico [Yue et al., 2003; Suárez-García et al., 2004a y 2004b; Rosas et al., 2009] y cloruro de zinc [Yue et al., 2002]. Ambos compuestos son deshidratantes y producen reacciones de hidrólisis ácida en el material de partida. El ZnCl<sub>2</sub> está en desuso ya que origina problemas de contaminación medioambiental [Teng et al., 1998]. En la actualidad es muy frecuente el uso de hidruros alcalinos, tales como hidróxido sódico e hidróxido potásico [Ryu et al., 2002; Park and Jung, 2003], comprobándose que el hidróxido sódico resulta ser más efectivo [Lozano-Castelló et al., 2006; Maciá-Agulló et al., 2007; Kunowsky et al., 2008].

Existen otros trabajos los cuáles realizan un estudio comparativo de ambos métodos de preparación - *activación física y activación química* -. Así, Maciá-Agullo et al., 2004 comprobaron que la activación química produce un mayor desarrollo de la porosidad, manteniendo la estructura de la fibra y con un elevado rendimiento.

La preparación de materiales carbonosos adsorbentes con fluidos supercríticos, agua y CO<sub>2</sub>, fue inicialmente propuesta por Salvador et al., 1998. Actualmente el número de publicaciones sobre este tema sigue siendo muy escaso. Li et al., 2001 encontraron un pequeño desarrollo del área superficial y la creación de cierto grado de mesoporosidad durante la activación de una fibra de carbón con CO<sub>2</sub> y agua supercríticos. Por otro lado Cai et al., 2004 han estudiado el desarrollo de la porosidad durante la activación de un

carbonizado de resinas fenólicas con agua supercrítica. El trabajo, con un número reducido de datos, sugiere que el agua supercrítica es capaz de desarrollar más mesoporosidad que el vapor de agua.

Dentro del campo de la preparación de carbones activados con fluidos supercríticos, nuestro Grupo ha realizado dos tesis doctorales donde se ha estudiado ampliamente la repercusión que tiene el uso del agua supercrítica en las características texturales de los carbones activados preparados con este agente. La primera de ellas utilizando como material de partida un carbonizado de encina [Sánchez-Montero, 2004] y en la segunda un carbonizado de antracita [Cubero-Gallego, 2005].

Ambos trabajos pusieron de manifiesto el efecto diferenciador del agua supercrítica frente al vapor, así como la importancia que tenía el material de partida. Esos resultados fueron ratificados también en un trabajo de colaboración entre nuestro Grupo y el grupo de Rodríguez-Reinoso de la Universidad de Alicante, [Molina-Sabio et al., 2006] en el que se estudió el desarrollo de la porosidad de un carbonizado de hueso de aceituna durante la gasificación con agua supercrítica y vapor de agua, comprobando que la mayor facilidad del agua supercrítica para penetrar en la estructura porosa del carbonizado tenía un efecto directo sobre el desarrollo de la porosidad.

En todos estos estudios se observó que la reactividad de los carbonizados era mucho mayor con agua supercrítica que con vapor, existiendo indicios de un posible cambio en el mecanismo de reacción [Salvador et al., 2007]. Ya en 1958, Blackwood and McGrory, al estudiar la reactividad del carbón con vapor de agua habían encontrado un aumento de esta cuando se incrementaba la presión, así como una composición distinta en los productos de reacción, proponiendo un mecanismo distinto a cuando la reacción transcurría a presión atmosférica. Sin embargo, en fechas más recientes, Matsumura et al., 1997, al estudiar la reactividad de un carbón activado de cáscara de coco con agua supercrítica, consideran que el mecanismo de reacción podría ser el mismo que con vapor a presión atmosférica.

## ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO EN MATERIALES CARBONOSOS

Como se ha comentado el almacenamiento de hidrógeno puede ser la clave para el uso generalizado de las energías renovables (eólica y solar), así como para el empleo de hidrógeno como combustible en los medios de transporte. Las aplicaciones en este último campo pasan por encontrar un material adsorbente que cumpla los objetivos establecidos por el *DOE*.

En los últimos años se han realizado numerosos trabajos de investigación sobre el almacenamiento de  $H_2$  en materiales carbonosos. Veamos los más relevantes:

Ya en 1994, Chachine and Bose, indicaban que la cantidad de gas que puede ser almacenada en los sistemas viene dictada por la naturaleza del material adsorbente, así como por las condiciones de operación del sistema de almacenamiento: presión y temperatura

También se ha confirmado por numerosos autores que la adsorción de hidrógeno en materiales carbonosos transcurre a través de un proceso de fisisorción en el que las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato son del tipo de Van der Waals [Fan et al., 1999; Zhao et al., 2005; Jin et al., 2007]. Cuando la adsorción transcurre a temperatura ambiente, la fuerza de interacción es débil, sin embargo, cuando la temperatura disminuye, la fuerza aumenta [Züttel et al., 2004].

La cinética del proceso de adsorción es muy rápida, alcanzándose el equilibrio entre el adsorbente y el hidrógeno en pocos segundos. Además, existe una completa reversibilidad en el proceso de desorción sin necesidad de condiciones extremas. Ambos comportamientos corroboran que la adsorción transcurre a través de un proceso de fisisorción [Thomas, 2007].

Se han descrito algunas posibles causas que explicarían por qué estos materiales son mejores adsorbente que otros. Así, Chambers et al., 1998, señalan la posibilidad de que el hidrógeno cuando se adsorbe adopte un comportamiento similar al del líquido, debido a las fuertes interacciones de las paredes de los poros con las moléculas del gas, lo que implicaría una elevada capacidad de adsorción. También es probable que la presencia de electrones  $\pi$  deslocalizados de las capas gráficas, sea un factor importante que mejore dichas interacciones.

Rzepka et al., 1998 en sus estudios teóricos y experimentales comprobaron que los poros en forma de rendija, característicos de los carbones y fibras de carbón activados, son muy apropiados para el almacenamiento de hidrógeno pudiendo alojar dos capas de

moléculas de hidrógeno adsorbidas, cuando la adsorción se realiza a 77 K y presión atmosférica. Sin embargo, los nanotubos son incapaces de almacenar cantidades tan elevadas debido a su estructura. Estos resultados fueron corroborados por Jordá-Beneyto et al., 2007.

En contraposición a lo expuesto se encuentran los resultados obtenidos por Takagi et al., 2004, en un estudio llevado a cabo a 77 y 303 K y presiones comprendidas entre 0–3.5 MPa, en el que encontraron que los nanotubos de carbón eran capaces de adsorber mayor cantidad de hidrógeno que las fibras de carbón activadas, aún poseyendo menor área superficial.

Por otro lado, resulta crucial esclarecer el papel de los *parámetros texturales* en la adsorción de hidrógeno, ya que dentro de este campo existe cierta controversia en el sentido de que algunos autores establecen como parámetro influyente el *área superficial específica*, [Ströbel et al., 1999] mientras que otros han propuesto el *volumen de microporo* [Thomas, 2007] o *el tamaño de poro* como las variables responsables del almacenamiento de hidrógeno.

Vasiliev et al., 2007, encontraron que existe una relación lineal entre los parámetros - área superficial específica y volumen de microporo- y el porcentaje de hidrógeno almacenado. Ponen de manifiesto que para obtener una elevada cantidad de hidrógeno es necesario materiales que presenten elevados valores de volumen de microporo y área superficial.

Jordá-Beneyto et al., 2006, estudiaron la capacidad de almacenamiento de hidrógeno a dos temperaturas, 298 y 77 K, en materiales carbonosos activados químicamente, observando que a temperatura ambiente, el almacenamiento depende del volumen de microporo y de la distribución de tamaño de poro del material, siendo las cantidades máximas almacenadas 1.2 y 2.7% en peso a 20 y 50 MPa respectivamente. Por otro lado, cuando la adsorción se lleva a cabo a 77 K, las variables influyentes son el área superficial y el volumen total, alcanzando un porcentaje de 5.6% en peso a 4Mpa. Estos resultados fueron corroborados por diferentes autores [Zhou and Zhou, 1996; Thomas, 2007; Kunowsky et al., 2008], quienes consideran que el hidrógeno se almacena en los microporos y que los mesoporos prácticamente no contribuyen.

Texier-Mandoki, et al., 2004, observaron la existencia de una relación lineal entre la capacidad de adsorción y el volumen de microporo más estrecho. Sin embargo, no encontraron linealidad entre esa capacidad de adsorción y el volumen de microporo de mayor tamaño, indicando que estos poros no contribuyen a la mejora de la capacidad de adsorción.

Panella et al., 2005, han realizado una serie de experimentos de adsorción de H<sub>2</sub> sobre distintos materiales carbonosos a 77 y 273 K llegando a obtener un 4.5% en peso de H<sub>2</sub> adsorbido a 77 K sobre un carbón activado con un área superficial de 2560 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Concluyeron que la adsorción se ve favorecida en microporos de pequeño diámetro, dando como valores óptimos los menores de 1.3 nm.

La adsorción de hidrógeno sobre fibras de carbón activadas ha sido investigada entre otros muchos por Takagi et al., 2004, estimando que la anchura de microporo ideal para la adsorción se encuentra en torno a 0.7 nm obteniendo una capacidad de adsorción de 2.3 y 0.26% en peso, para 77 y 303 K respectivamente. En este estudio confirman que cuando las fibras se someten a un tratamiento de oxidación previo a la activación, la adsorción de hidrógeno decrece debido a la presencia de grupos oxigenados en la superficie del poro.

De la Casa Lillo et al., 2002, llevaron a cabo un estudio de adsorción de H<sub>2</sub> a 20 °C en diferentes materiales carbonosos, carbones activados y fibras de carbón activadas, en un amplio rango de presiones, hasta 70 MPa. Los resultados confirman la existencia de un tamaño de poro óptimo, en torno a 0.6 nm, el cuál es capaz de alojar dos capas de hidrógeno adsorbido. Bajo estas condiciones, la máxima cantidad almacenada fue 1% en peso a 10 MPa. Además, los autores hicieron un estudio comparativo del almacenamiento de hidrógeno por adsorción y compresión en estos materiales, concluyendo que para almacenar la misma cantidad de hidrógeno son necesarias presiones mayores en compresión que en adsorción, indicando como rango de presiones útiles para la adsorción entre 50-200 bar.

Gadiou et al., 2005, han comparado diferentes materiales carbonosos con una determinada mesoporosidad, con objeto de ver la relación existente entre la adsorción y el tamaño de poro, concluyendo que cuando el tamaño de poro está comprendido entre 0.4 y 1.7 nm, la capacidad de adsorción es máxima.

Béguin et al., 2006, activaron carbones físicamente, con vapor de agua y CO<sub>2</sub> y químicamente, con KOH. Asumen que la anchura de poro está íntimamente relacionada con la capacidad de adsorción proponiendo valores óptimos en torno a 0.6-0.7 nm, pero consideran que el mecanismo de almacenamiento de hidrógeno es complejo y que hay que poner especial atención a otros parámetros que puedan afectar al proceso como son: la naturaleza y la concentración de grupos funcionales o la conductividad eléctrica del material.

Dentro de la bibliografía consultada, son muchos los autores que analizan la influencia que tienen diferentes modificaciones de la estructura del material carbonoso sobre la capacidad de adsorción. Así

Poirier et al., 2001, estudiaron la capacidad de adsorción tanto para carbones activados como para composites con metales intercalados. Concluyendo que los metales juegan un papel importante en la adsorción, ya que provocan cambios en la estructura cristalina, variando así el área superficial.

Seak-Lee et al., 2007, sometieron *ACFs* a un proceso de fluoración y a un tratamiento con níquel. En ambos casos, se experimenta un aumento en la capacidad de adsorción de  $H_2$ . El níquel produce un efecto catalítico, mientras que el tratamiento con flúor afecta al desarrollo de la porosidad, favoreciendo la microporosidad óptima para el almacenamiento de  $H_2$  a expensas de destruir o bloquear los mesoporos debido a los grupos funcionales formados en el proceso de fluoración. Hattori et al., 2007 corroboraron los resultados encontrados, añadiendo que el tratamiento provoca una reducción del diámetro de poro de 1.1 a 0.8 nm, tamaño óptimo para el almacenamiento de hidrógeno.

La introducción de cobre en *ACFs* fue estudiado por Park et al., 2008, observando el mismo efecto que cuando el tratamiento se hizo con flúor.

## *2. Experimental*

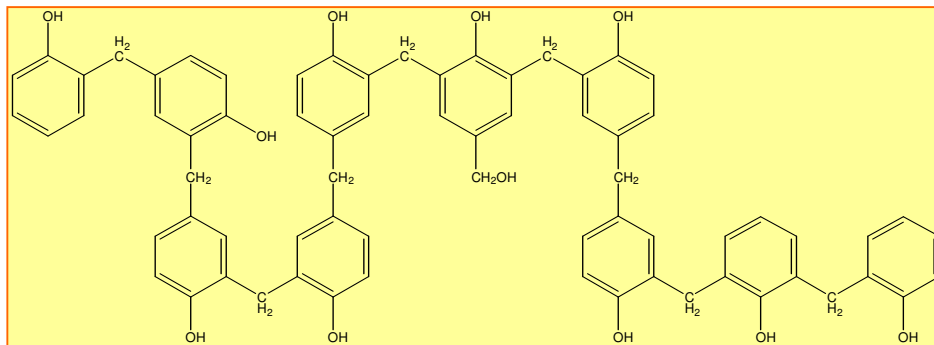
## 2. EXPERIMENTAL

En este apartado se describen las características más importantes de los materiales utilizados en este estudio, fibras de carbón, fluidos supercríticos e hidrógeno, así como los procedimientos seguidos y las técnicas experimentales utilizadas para la preparación, la caracterización de las ACFs y el almacenamiento de H<sub>2</sub>.

### 2.1.-MATERIALES

#### MATERIAL DE PARTIDA

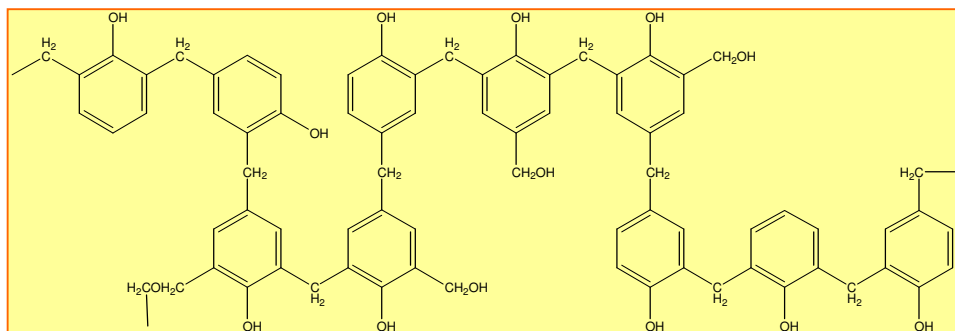
La fibra de carbón utilizada ha sido obtenida por carbonización de una fibra textil, fenólica, *Novoloid*, fabricada y suministrada por *Kynol*, Japón. Esta fibra se fabrica mediante la polimerización de fenol y formaldehído en presencia de un catalizador ácido. Inicialmente se obtiene una resina polimérica, *Novolac*, con una estructura tridimensional cruzada y amorfa, semejante a las resinas fenólicas, con un contenido en carbono de aproximadamente el 78%. En la *figura 2.1* se muestra la estructura química típica de la resina *Novolac*.



**Figura 2.1.-** Estructura de la resina *Novolac*.

Con la adición de formaldehído se forma la fibra *Novoloid*, con la estructura química que se muestra en la *figura 2.2*





**Figura 2.2.-** Estructura de la fibra *Novoloid*.

Dicha fibra tiene aproximadamente la siguiente composición: 76% de carbón; 18% de oxígeno y 6% de hidrógeno.

Como consecuencia de esa estructura, la fibra *Novoloid* es insoluble y no funde, poseyendo unas propiedades físicas y químicas que claramente la distinguen de todas las demás fibras naturales y artificiales. La singularidad de la estructura de las fibras *Novoloid*, ha supuesto el reconocimiento oficial, de la Comisión Federal del Comercio de los Estados Unidos, del término genérico *Novoloid* para designar aquellas fibras con un contenido al menos del 85% de fibra cruzada *Novoloid*.

Las características de la fibra *Novoloid* de Kynol se muestran en la *tabla 2.1*

**Tabla 2.1.-** Características de la fibra *Novoloid*.

<b>Características de las fibras <i>Novoloid</i></b>	
<i>Color</i>	dorado
<i>Diámetro (μm)</i>	14~33 (2~10 denier) (1)
<i>Longitud de la fibra (mm)</i>	1~100
<i>Gravedad específica (g cm<sup>-3</sup>)</i>	1.27
<i>Resistencia a la tensión</i>	1.3~1.8 (12~16 cN/tex) (2)
<i>Elongación (%)</i>	30~60
<i>Módulo de Young (kg mm<sup>-2</sup>)</i>	350~450 (260~350 cN/tex)
<i>Resistencia a la torsión (g d<sup>1</sup>)</i>	2.2~3.1 (19~27 cN/tex)
<i>Resistencia a la compresión (g d<sup>1</sup>)</i>	1.1~1.5 (10~13 cN/tex)
<i>Recuperación de la elasticidad (%)</i>	92~96
<i>Humedad a 20°C, 65% rH.(%)</i>	6

(1): Unidad que se utiliza como medida del calibre del hilo e indica el número de gramos que hay en 9000 metros lineales de hilo. **denier** = 1/9 g/km

(2): Unidad de densidad lineal (masa/longitud) empleada en la industrial textil. 1 tex es la densidad lineal de un hilo de 1 metro de longitud y 1 mg de masa, 1 **tex** = 1 mg/m = 1 g/km. Cuanto más bajo es este valor, más fina es la hebra de hilo. **1 tex = 9 denier**.

Estas características varían muy poco con el diámetro de la fibra, y se pueden obtener con las propiedades deseadas variando las condiciones de preparación. El diámetro medio tiene un valor comprendido entre 2 y 10 denier. La fibra virgen es de color dorado, posee un porcentaje de humedad relativamente alto y se oscurece gradualmente con el tiempo y la exposición al calor; este cambio de color no implica ningún cambio significativo en las propiedades de la fibra.

Se usa principalmente como aislamiento contra el fuego, el calor, el frío, las sustancias químicas, la electricidad y el ruido, y como material de partida para la preparación de fibras de carbón.

Esta fibra se fabrica en una amplia variedad de formas textiles tales como hilos, cordones, tejidos, fieltros, etc. Para nuestro estudio hemos partido de la fibra en forma de cordón, *figura 2.3*.



**Figura 2.3.-** Foto de fibra Novoloid en forma de cordón.

## AGENTES ACTIVANTES

### Agua supercrítica

El agua en estado supercrítico ( $T_c = 374\text{ °C}$  y  $P_c = 221\text{ bar}$ ), comparada con otros disolventes, sigue siendo un disolvente anómalo, presentando uno de los puntos críticos más altos (*tabla 1.5*), que en principio no le correspondería si se tiene en cuenta el tamaño de su molécula. Además, sus propiedades son muy diferentes e incluso contrarias a las que tiene en estado líquido o vapor.

En la *figura 2.4* se muestra su diagrama de fases, extendido a zonas de muy alta presión ( $0\text{-}10^{12}\text{ Pa}$ ). Puede verse como no hay líneas de coexistencia del fluido supercrítico con el líquido y el vapor, pasando de estos estados a la zona supercrítica de una manera homogénea. Sin embargo en la zona de muy altas presiones la región supercrítica termina

para dar paso al hielo VII, de tal forma que para presiones mayores de  $10^{10}$  Pa y temperaturas mayores de 600 K el agua está en forma sólida, como hielo VII.

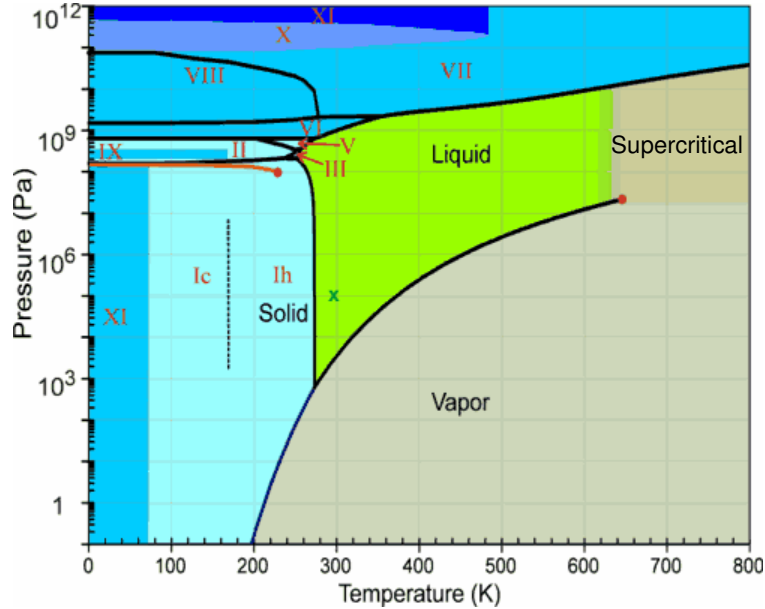


Figura 2.4.- Diagrama de fases del agua.

A continuación se comentan algunas de las propiedades más peculiares del agua en estado supercrítico.

La *constante dieléctrica* del agua varía desde 78.5 a 25 °C, a 5-10 en las proximidades del punto crítico, y hasta 1-2 a 450 °C [Modell and Thomason, 1984].

Como puede verse en la *figura 2.5* esta constante cambia rápidamente con la temperatura de tal forma que pasa de valores muy altos en estado líquido (80-90) a un valor muy bajo en el punto crítico (aproximadamente 5).

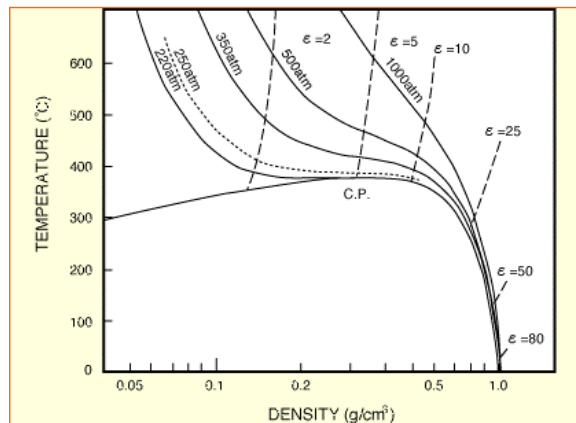
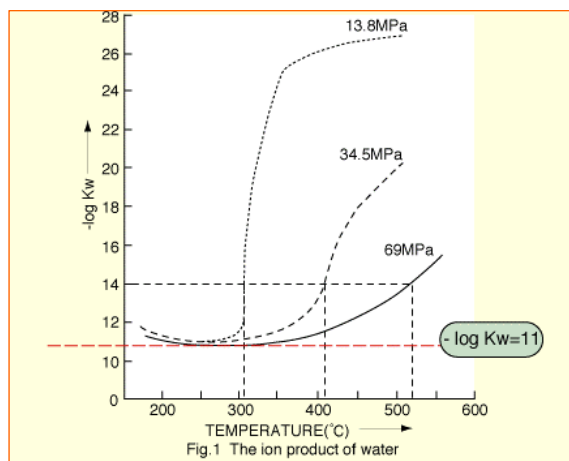


Figura 2.5.- Constante dieléctrica del agua.

Esto significa que el agua en estado líquido enmascara con efectividad las cargas de los iones, por lo que puede disolver los compuestos iónicos. Sin embargo, en estado supercrítico la baja constante dieléctrica hace que el agua apantalle débilmente las cargas de los iones disueltos, estando como pares iónicos.

En estas condiciones, el agua supercrítica se comporta más como un disolvente apolar, siendo capaz de disolver totalmente todo tipo de compuestos orgánicos y gases tales como  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ , etc. [Frank, 1987]. Correlativamente la solubilidad de las sales inorgánicas disminuye drásticamente [Tester et al., 1993].

En condiciones estándar, el agua está ligeramente disociada, el producto iónico es aproximadamente  $10^{-14}$ . En condiciones de alta temperatura y presión el *producto iónico* aumenta considerablemente. Para una presión de 34.5 MPa el máximo valor lo presenta entorno a 300 °C y es de  $10^{-11}$ , *figura 2.6*.



**Figura 2.6.-** Producto iónico del agua.

El agua supercrítica actúa como un gas denso no polar y sus propiedades de solvatación son parecidas a las de un compuesto orgánico de baja polaridad.

La *densidad* es una de las características más importantes de las sustancias condicionando muchas de sus propiedades y comportamientos. Para el caso del agua puede verse como sufre grandes variaciones en las proximidades del punto crítico y como a presiones elevadas puede superar la densidad del agua líquida, *figura 2.7*.

Como la concentración de protones en el agua supercrítica puede variar con la densidad (presión), el carácter iónico de la disolución y su química iónica pueden ser controlados. Esta propiedad junto con el alto grado de miscibilidad de los compuestos orgánicos en agua supercrítica explica la destrucción efectiva de los mismos, del orden del 99.99% para la mayoría de los compuestos clorados.

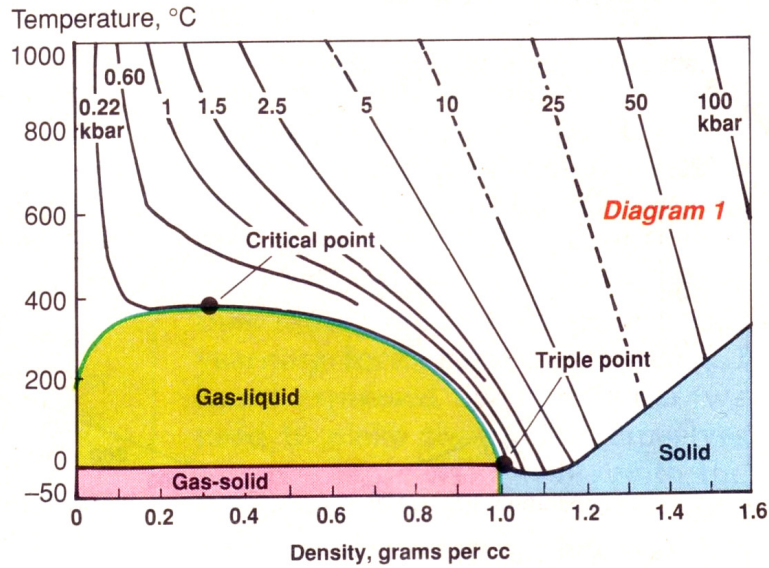


Figura 2.7.- Densidad del agua.

El agua supercrítica posee alta *difusividad* y baja *viscosidad*. En la región por encima del punto crítico estas propiedades varían poco con la temperatura, y se pueden predecir.

La *capacidad calorífica* es la propiedad que experimenta mayores variaciones con la presión y temperatura, de manera que alcanza un valor infinito en el punto crítico. En los alrededores del punto crítico ( $\pm 25$  °C y  $\pm 80$  bar) la capacidad calorífica sigue siendo mucho mayor que la que presenta a más altas o bajas presiones. En la *figura 2.8* se muestra esta variación.

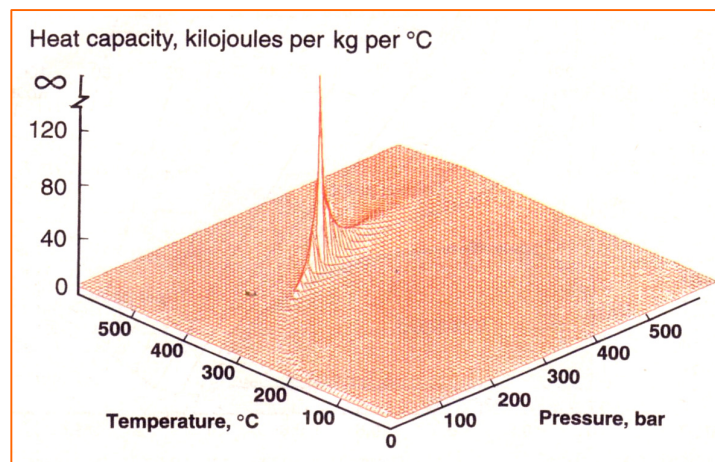
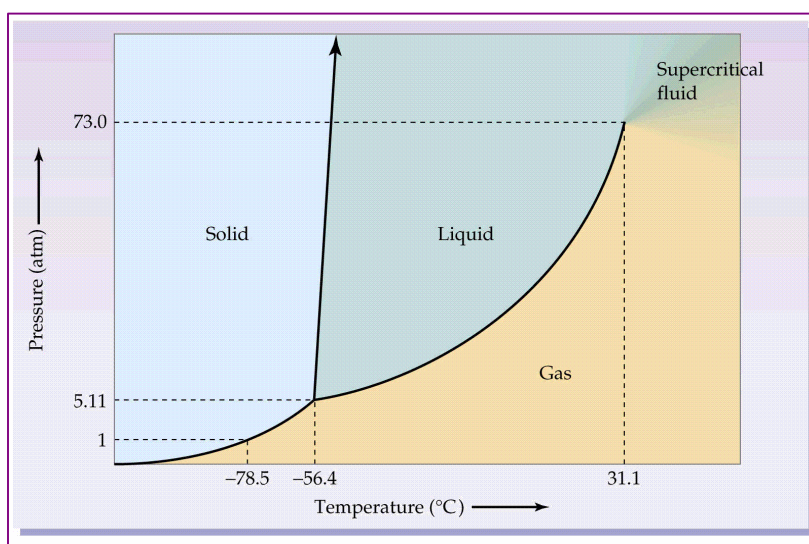


Figura 2.8.- Variación de la capacidad calorífica con la presión y temperatura.

Otra propiedad importante es la variación del *volumen molar parcial*, este puede disminuir enormemente, en algunos casos su valor absoluto es uno o dos órdenes de magnitud mayor que el volumen molar del soluto, esto quiere decir que las moléculas de disolvente forman un cluster alrededor de las de soluto y hacen que disminuya fuertemente el volumen de la disolución.

### CO<sub>2</sub> supercrítico

El dióxido de carbono es un gas incoloro e inodoro, que a diferencia del monóxido de carbono no es tóxico. No es combustible ni comburente y se licua fácilmente por compresión y enfriamiento. En la *figura 2.9* se muestra su diagrama de fases P-T en el que puede verse que posee unas constantes críticas moderadas ( $T_c = 31.1\text{ °C}$  y  $P_c = 74\text{ bar}$ ).



**Figura 2.9.-**Diagrama de fases de CO<sub>2</sub>.

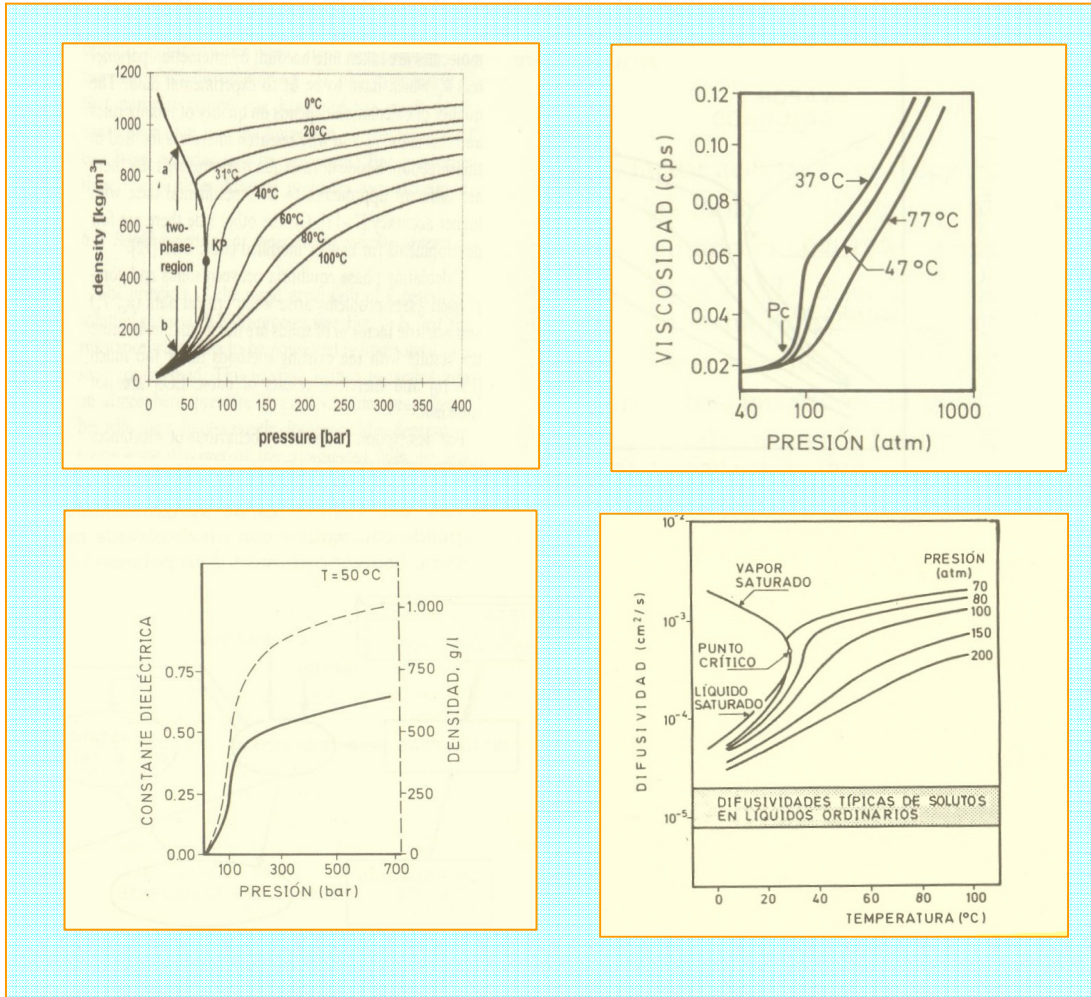
Por encima de su temperatura crítica y presión crítica presenta propiedades intermedias entre el gas y el líquido, características del estado supercrítico.

Gracias a su baja temperatura crítica es ideal para la extracción de muchos compuestos termolábiles. Es fácilmente separable del soluto, no es reactivo, es abundante y barato. Por todas estas razones el CO<sub>2</sub> es el fluido supercrítico más utilizado.



## 2. EXPERIMENTAL

En la *figura 2.10* se recogen algunas de las características más importantes de este fluido supercrítico - densidad, viscosidad, constante dieléctrica y difusividad en  $\text{CO}_2$ -.



**Figura 2.10.-** Características del  $\text{CO}_2$  supercrítico. a) Densidad; b) Viscosidad; c) Constante dieléctrica y d) Difusividad del soluto en  $\text{CO}_2$

Como se puede observar, la *densidad* del  $\text{CO}_2$  supercrítico, a semejanza de lo que ocurría con el agua supercrítica, se ve fuertemente afectada por la presión y la temperatura experimentado grandes fluctuaciones en los alrededores del punto crítico.

Al igual que la densidad, la *viscosidad* también está afectada por la presión y la temperatura, disminuyendo al aumentar la temperatura y disminuir la presión.

La *constante dieléctrica* del CO<sub>2</sub> supercrítico es muy pequeña, característica de un disolvente apolar, si bien con la presión y la temperatura aumenta ligeramente.

La *difusividad* de los solutos en CO<sub>2</sub> supercrítico se ve también influenciada por ambas variables y en general esta propiedad es siempre mayor que la que presenta en fase líquida.

## HIDRÓGENO

El hidrógeno fue reconocido como elemento químico en 1766 por Henry Cavendish, más tarde Antoine Levoisier, le daría el nombre actual.

A temperatura ambiente se encuentra como gas diatómico. Es inflamable, incoloro e inodoro, siendo uno de los gases más ligeros y abundantes, constituyendo el 75 % de la masa y el 90 % de los átomos del universo. En la atmósfera terrestre se encuentra tan sólo en una fracción de 1 parte por millón en volumen.

Existen tres isótopos, de los cuáles dos son estables, el protio (<sup>1</sup>H) y el deuterio (<sup>2</sup>H o D), y uno radiactivo, el tritio (<sup>3</sup>H o T). Los dos primeros se encuentran en la naturaleza en cantidades apreciables, el tercero sólo se halla en proporciones mínimas.

Las propiedades más destacadas quedan reflejadas en la *tabla 2.2*.

**Tabla 2.2.-** *Propiedades físicas del hidrógeno.*

<b>PROPIEDADES FÍSICAS DEL HIDRÓGENO</b>		
<i>Masa molecular</i> (g mol <sup>-1</sup> )	1.007	
<i>Densidad</i> (g cm <sup>-3</sup> )	0.0899 ( <i>gas</i> )	0.0708 ( <i>líquido</i> )
<i>Entalpía de fusión</i> (kJ mol <sup>-1</sup> )	0.05868	
<i>Entalpía de vaporización</i> (kJ mol <sup>-1</sup> )	0.44936	
<i>Calor específico</i> (J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	14.33 ( <i>gas</i> )	10.12 ( <i>líquido</i> )
<i>Coefficiente de difusión</i> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	0.61	
<i>Conductividad térmica</i> (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	0.1815	
<i>Punto de fusión</i> (K)	14.025	
<i>Punto de ebullición</i> (K)	20.268	



Debido al valor de su electronegatividad, puede formar compuestos con elementos con mayor o menor carácter metálico dando lugar a hidruros. Aparece además como componente en multitud de sustancias, como el agua y compuestos orgánicos.

El hidrógeno se perfila como una de las nuevas fuentes de combustibles renovables. Su elevada eficiencia energética,  $120 \text{ kJ g}^{-1}$ , y el hecho de que su producción y uso pueda realizarse sin emisión de contaminantes a la atmósfera lo convierte en uno de los combustibles del futuro.

### OTROS REACTIVOS Y GASES

Para la realización del trabajo experimental se emplearon los siguientes reactivos y gases:

- *Nitrógeno líquido* usado como baño termostático en los equipos de adsorción.
- *Nitrógeno gas* de elevada pureza ( $>99.998\%$ ), empleado como adsorbato en la medida de áreas superficiales, para crear atmósfera inerte en el proceso de carbonización y en la eliminación del oxígeno del agua empleada en la activación.
- *Dióxido de carbono* empleado como agente activante en la preparación de fibras de carbón activadas y como adsorbato en la realización de isothermas de adsorción. Pureza ( $>99.998\%$ ).
- *Hidrógeno* para determinar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de las diferentes fibras. Pureza ( $>99.998\%$ ).
- *Helio* de elevada pureza ( $>99.998\%$ ), para la calibración de los espacios libres de los bulbos portamuestras en los equipos de adsorción.

Todos estos gases fueron suministrados por *Air Liquide*.

- *Agua desionizada y desgasificada*, usada como agente activante en los procesos de preparación de las fibras, con agua supercrítica y vapor. Fue purificada con un equipo Milli-Q Gradient A UV Millipore, de la casa *Rios S.*

## 2.2.- METODOLOGÍA

### CARBONIZACIÓN

*“La carbonización es el proceso de formación de un material con un contenido creciente en carbono a partir de un material orgánico. Es un proceso complejo en el que tienen lugar simultáneamente varios fenómenos tales como deshidrogenación, condensación, transferencia de hidrógeno e isomerización. La temperatura final aplicada en la pirólisis controla el grado de carbonización y el contenido de otros elementos: así a  $T \sim 925$  °C el contenido en carbono del residuo es superior al 90% en peso, mientras que a temperatura próxima a 1325 °C, se encuentra el 99% en peso de carbono”* definición IUPAC adaptada al castellano por Rodríguez-Reinoso, 1989.

Desde el punto de vista textural, la estructura microporosa básica de los materiales carbonizados se forma hacia los 500 °C, aunque algunos poros quedan bloqueados por los productos de pirólisis. La microporosidad del carbonizado se incrementa a medida que lo hace la temperatura final de la pirólisis, pero la accesibilidad de los poros disminuye paulatinamente en el intervalo de 700-1000 °C.

Las fibras *Novoloid* son fácilmente transformadas mediante pirólisis en tejidos y fibras de carbón.

En nuestro estudio, una muestra de 95 g de fibra *Novoloid*, en forma de cordón, se sometió a un proceso de carbonización en atmósfera inerte de N<sub>2</sub>. El proceso se realizó bajo un flujo de N<sub>2</sub> de 250 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, con una rampa de calentamiento de 5.0 °C min<sup>-1</sup>, hasta alcanzar la temperatura de carbonización, 700 ± 5 °C, manteniéndola durante 90 minutos, para conseguir la eliminación total de los compuestos volátiles.

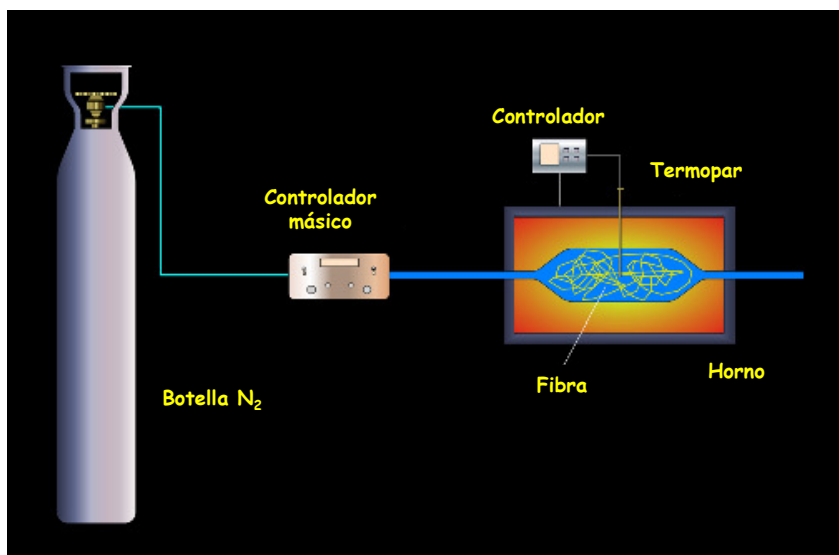
La selección de la temperatura final de carbonización se hizo basándose en los siguientes criterios: es lo suficientemente alta, como para conseguir un material libre de volátiles; y es lo suficientemente baja, como para que no se produzcan efectos perjudiciales que afecten al desarrollo de la porosidad.

Una vez carbonizada la fibra, se enfrió lentamente en atmósfera inerte de nitrógeno hasta que alcanzó la temperatura ambiente, experimentando una pérdida de masa del 44%. Una imagen de la fibra carbonizada se muestra en la *figura 2.11*.



**Figura 2. 11-** *Fotografía de a fibra carbonizada.*

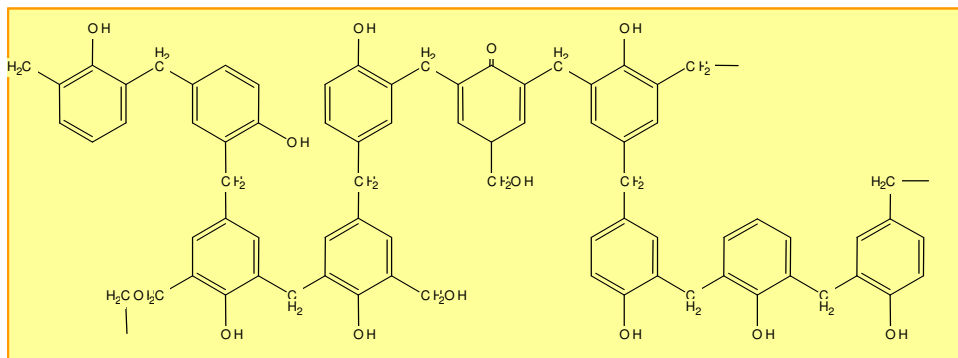
El proceso de carbonización, se llevó a cabo en una instalación cuyo esquema se muestra en la *figura 2.12*. Consta de una cámara de carbonización construida con un tubo de Hastelloy de 60 mm de diámetro y 175 mm de longitud, a través de la cuál circula una corriente de nitrógeno regulada con un controlador másico (*Kinetics, modelo UFC-7300*), que arrastra los productos volátiles resultantes de la pirólisis. Un termopar colocado en el interior de la cámara de carbonización, y que está en contacto con la fibra, mide la temperatura del proceso y controla el funcionamiento del horno en el que se encuentra la cámara de carbonización. El control del horno se realiza mediante un programador (*Eurotherm, modelo 902*), que permite programar la rampa de calentamiento y mantener la temperatura de carbonización deseada.



**Figura 2.12.-** *Esquema de la instalación de carbonización.*

Durante la etapa de carbonización, a medida que aumenta la temperatura, la fibra *Novoloid* experimenta una serie de transformaciones en su composición y estructura.

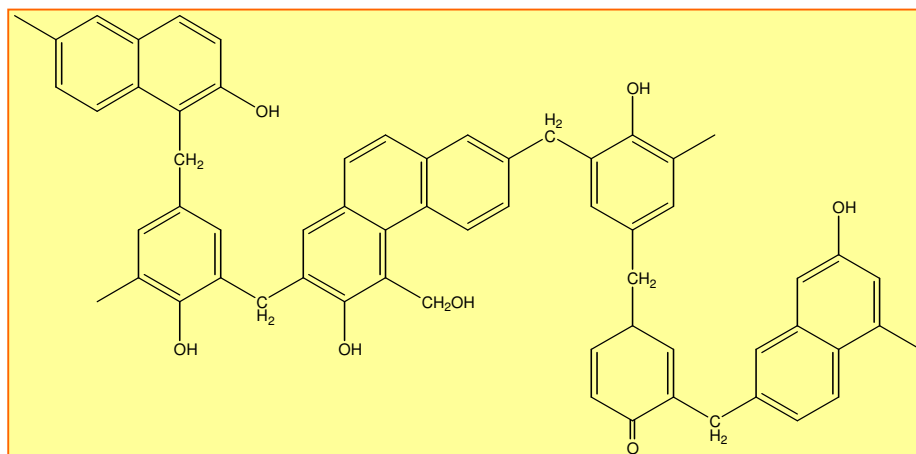
Cuando se alcanza una temperatura de 300 °C las fibras comienzan a perder algunos de sus grupos hidroxilo (-OH) y metilol (-CH<sub>2</sub>OH), correspondiéndole la estructura mostrada en la *Figura 2.13*, con un contenido en carbono del 76% aproximadamente.



**Figura 2.13.-** Estructura de la fibra Novoloid carbonizada en N<sub>2</sub> a 300 °C.

A medida que continúa el calentamiento, se siguen perdiendo compuestos no cíclicos incluyendo puentes metileno (-CH<sub>2</sub>-), aumentando el contenido en carbono hasta un 85% y 90% para las temperaturas de 400 y 500 °C, respectivamente.

Finalmente cuando la temperatura llega a 700 °C, se obtiene una estructura plana hexagonal, tal como muestra la *figura 2.14*, con un contenido en carbono del 95%.



**Figura 2.14.-** Estructura de la fibra Novoloid carbonizada en N<sub>2</sub> a 700 °C.

## ACTIVACIÓN

La fibra carbonizada se sometió a un proceso de activación o gasificación, utilizando como agentes activantes agua y dióxido de carbono, tanto a presión atmosférica como en

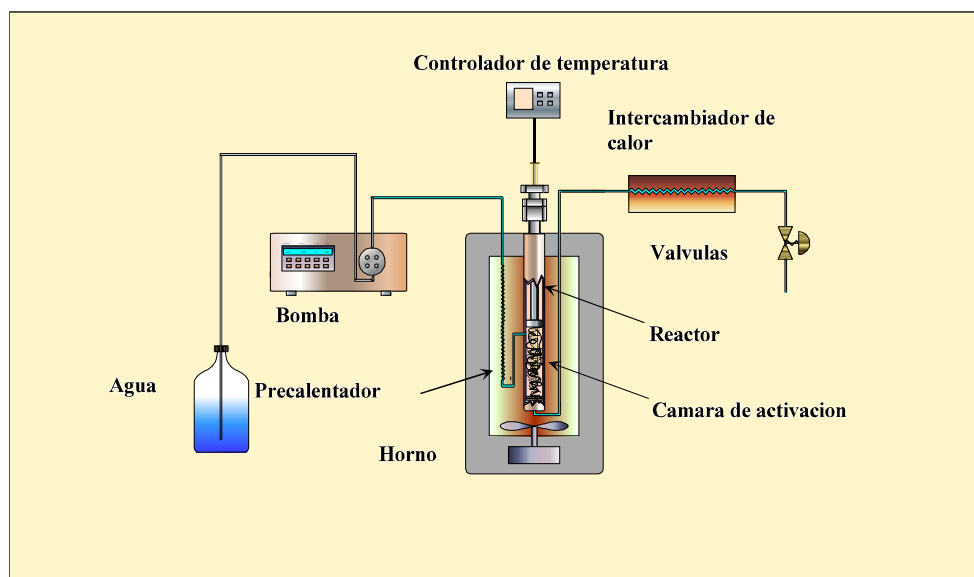
estado supercrítico. Para realizar los experimentos se utilizaron las instalaciones que se describen a continuación:

### Activación con agua supercrítica y vapor de agua

Muestras de 3.5 g de fibra carbonizada fueron activadas con un caudal de  $4.0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  de agua a  $290 \pm 2$  bar y a presión atmosférica a distintas temperaturas, durante diferentes periodos de tiempo para obtener *ACFs* con diferentes grados de activación. El grado de activación se determinó por la pérdida de masa que experimentó la fibra carbonizada expresada en %.

Para el agua supercrítica, las temperaturas fueron 630, 670 y 710 °C y para el vapor de agua 670, 710 y 750 °C. La elección de estas temperaturas es debido a la gran diferencia en la reactividad de estos dos agentes activantes. Por un lado a la temperatura de 630 °C la reactividad de la fibra de carbón con vapor de agua es prácticamente despreciable y por otro a 750 °C la reactividad de la fibra de carbón con agua supercrítica es demasiado elevada y no permite un adecuado control del proceso.

La instalación utilizada se muestra en la *figura 2.15*. Está construida con aleaciones especiales de Hastelloy e Inconel y materiales cerámicos capaces de soportar las extremas condiciones en las que se lleva a cabo la activación de la fibra carbonizada.



**Figura 2.15.-** Esquema de la instalación activación con agua supercrítica y vapor de agua.

La parte más importante de esa instalación es la formada por un reactor tubular de 30 cm de longitud, 12 mm de diámetro interno y 7 mm de espesor. La cámara de gasificación, situada en la parte inferior del reactor, posee un portamuestras cilíndrico, de 10 cm de longitud, que sirve como lecho para la fibra carbonizada, unos filtros de fibra de carbón grafitizada (inerte) colocados en sus extremos impiden que la fibra de carbón sea arrastrada por el flujo del agente activante. En su interior tres termopares tipo K de 1/16 de diámetro interno, que están en contacto con la fibra, miden la temperatura a lo largo del lecho

El reactor se encuentra en el interior de un horno que dispone de ventilación forzada para homogeneizar la temperatura tanto en el interior del horno como en la cámara de activación.

Dos programadores, *Eurotherm modelo 902*, controlan simultáneamente la temperatura del horno y de la cámara de gasificación, con una precisión de  $\pm 2$  °C manteniendo de esta forma la temperatura de tratamiento.

El agua, previamente desgasificada, se hace circular a través del lecho de la fibra carbonizada, impulsada por una bomba de HPLC, *Shimadzu modelo LC-10AS*. Antes de entrar en el reactor es calentada en un precalentador hasta la temperatura de trabajo, pasando a continuación a la cámara de activación por su parte superior. La corriente de agua supercrítica atraviesa el lecho de fibra carbonizada, arrastrando los productos de activación y abandonando la cámara por su parte inferior. Dicha corriente se enfría en un intercambiador de calor antes de atravesar las válvulas de regulación de presión, que son las encargadas de mantener la presión prefijada en el sistema.

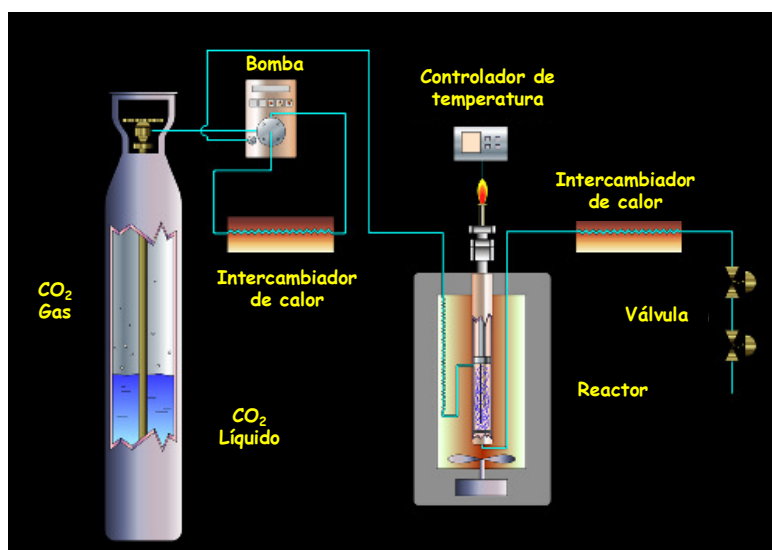
La activación con vapor de agua se realizó en la misma instalación, si bien ahora esta se ha mantenido a presión atmosférica.

### **Activación con CO<sub>2</sub> supercrítico y CO<sub>2</sub> a presión atmosférica**

Muestras de 2.5 g de fibra carbonizada fueron activadas con un caudal de  $1.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (líquido) de CO<sub>2</sub> a  $105 \pm 2$  bar y a presión atmosférica a las temperaturas de 750, 775 y 800 °C, durante diferentes periodos de tiempo para obtener *ACFs* con diferentes grados de activación.

La instalación para llevar a cabo el proceso de activación con CO<sub>2</sub> supercrítico (*figura 2.16*), está formada por un reactor de forma tubular de 30 cm de longitud, 12 mm de

diámetro interno y 3 mm de espesor construido en materiales especiales: Hastelloy, Inconel y materiales cerámicos. En su parte inferior se encuentra la cámara de gasificación donde se coloca la fibra a activar. Dos termopares colocados en su interior miden la temperatura del proceso. El reactor se encuentra en el interior de un horno gobernado por dos programadores que controlan la temperatura del horno y de la cámara de gasificación. Dichos programadores permiten fijar una rampa de calentamiento y mantener la temperatura de tratamiento.



**Figura 2.16.-** Esquema de la instalación de activación con CO<sub>2</sub> supercrítico y CO<sub>2</sub> a presión atmosférica.

El dióxido de carbono se encuentra almacenado en una botella en estado líquido-vapor a la presión de  $50 \pm 2$  bar. En estas condiciones y previamente enfriado a  $-2$  °C, para asegurar el estado líquido, se dosifica al interior del reactor mediante una bomba de líquidos. Antes de entrar al reactor es precalentado en el horno hasta la temperatura de trabajo, entrando a continuación en la cámara de gasificación por su parte superior. La corriente de CO<sub>2</sub> atraviesa el lecho formado por la fibra carbonizada, arrastrando los productos de la pirólisis y abandonando la cámara por su parte inferior. Dicha corriente se enfría en un intercambiador de calor colocado fuera del horno antes de atravesar las válvulas de regulación de presión, que son las encargadas de mantener la presión prefijada en el sistema.

En el caso de la activación con CO<sub>2</sub> a presión atmosférica se utilizó la misma instalación, si bien, la presión fue la atmosférica.

## CARACTERIZACIÓN TEXTURAL

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) define la textura de un sólido poroso como “*la geometría detallada del espacio de huecos y poros*” [Sing et al., 1985]. La porosidad es un concepto relacionado con la textura y se refiere al espacio poroso en un material.

Los sólidos porosos contienen cavidades, canales e intersticios, en general más profundos que anchos [Rouquerol et al., 1994]. Algunas propiedades físicas como densidad, conductividad térmica y resistencia mecánica dependen de la estructura porosa del sólido, siendo de vital importancia el control de la porosidad en el diseño de catalizadores, adsorbentes industriales, materiales cerámicos, etc.

Debido a esta importancia, es necesario realizar una adecuada caracterización textural del sólido, determinando parámetros tales como: área superficial específica, volumen total de poros, tamaño o anchura de poros y distribución de tamaño de poros.

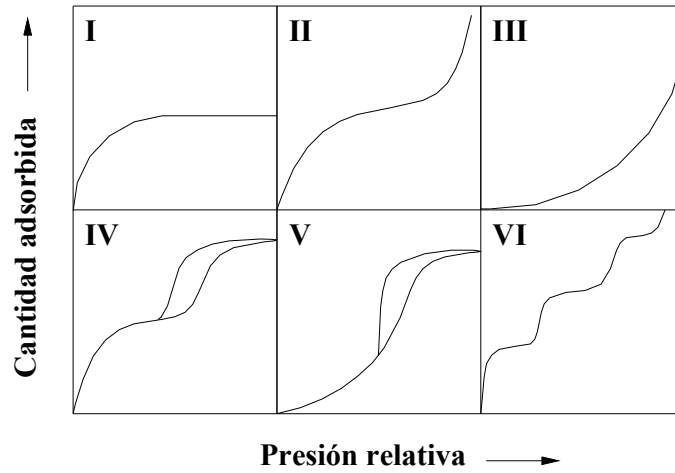
Así, una de las “*herramientas*” que se utilizan para investigar la textura del sólido es la *adsorción física de gases y vapores*.

El proceso de adsorción de gases en sólidos porosos se rige por dos mecanismos, *llenado de microporos* y *recubrimiento superficial*, los cuales dependen de la forma del poro, las propiedades del adsorbible y las interacciones adsorbato-adsorbente. El *llenado de microporos* es un proceso primario de fisisorción, mientras que el *recubrimiento superficial* consta de dos etapas, adsorción en mono-multicapa y condensación capilar.

La cantidad adsorbida en la superficie del sólido es dependiente de la temperatura, de la presión y de la interacción existente entre el gas (*adsorbato*) y el sólido (*adsorbente*). Usualmente la relación, a temperatura constante, entre la cantidad adsorbida y la presión de equilibrio del gas se conoce como *isoterma de adsorción*. En función de las propiedades del adsorbente (estructura porosa, naturaleza química de los grupos superficiales) y del gas pueden presentarse distintos tipos de isotermas de adsorción.

Se han propuesto muchas clasificaciones pero la más aceptada es la propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) [Brunauer et al., 1940], que las agrupa en cinco clases diferentes (Tipos I a V) (*figura 2.17*). La isoterma escalonada, designada como Tipo VI, se ha incluido posteriormente.





**Figura 2.17.-** Clasificación de la isotermas de adsorción.

El análisis de las isotermas de adsorción mediante distintos modelos matemáticos, nos permite conocer la estructura porosa de los sólidos. Distintos adsorbentes, como  $N_2$ ,  $CO_2$ , Ar, He,  $CH_4$ , etc., pueden ser empleados para la determinación de la porosidad, pero son las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77K y de  $CO_2$  a 273K las más utilizadas.

### Modelo Brunauer, Emmett y Teller

Una de las teorías más relevantes, para describir las isotermas de adsorción de gases, ha sido la teoría de adsorción en multicapa de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [Brunauer et al., 1938]. Según esta teoría, la isoterma de adsorción puede ser descrita por la ecuación:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{Cx}{(1-x)(1-x+Cx)} \quad (2.1)$$

donde  $n$  representa la cantidad de gas adsorbido a la presión de equilibrio  $p$ ;  $n_m$  es la cantidad de gas adsorbido cuando la superficie del adsorbente está cubierta con una capa monomolecular completa;  $x$  es la presión relativa ( $p/p^0$ );  $p^0$  es la presión de vapor de saturación del gas adsorbido; y  $C$  es una constante.

El método BET se basa en la transformación a una forma lineal de la ecuación (2.1):

$$\frac{x}{n(1-x)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} x \quad (2.2)$$

De acuerdo con ella, la representación de  $x/[n(1-x)]$  frente a  $x$  debe ser una línea recta, de cuya pendiente y ordenada se puede calcular el valor de las constantes  $n_m$  y  $C$ . Esta representación lineal tiene limitaciones. Los autores del modelo comprobaron que la linealidad de la ecuación se reducía a un rango pequeño ( $p/p^0=0.05-0.3$ ). Estudios posteriores han revelado que para muchos sistemas el intervalo es mucho más reducido.

La representación BET se sigue utilizando hoy en día de la misma forma que la propusieron sus autores. Sin embargo, se han propuesto otras transformaciones de la ecuación original que pueden usarse para aplicar el método BET [Salvador et al., 2002]. Estos autores propusieron tres posibles ecuaciones lineales del modelo:

$$\frac{x}{n(1-x)^2} = \frac{1}{n_m C} + \frac{1}{n_m} \frac{x}{1-x} \quad (2.3)$$

$$\frac{n(1-x)^2}{x} = n_m C - C_n(1-x) \quad (2.4)$$

$$\frac{x}{n(1-x)} \frac{1}{n_m} + \frac{1}{n_m C} \frac{1-x}{x} \quad (2.5)$$

Algunas de ellas presentan ciertas ventajas frente a la representación BET (ecuación 2.2). Así la ecuación (2.3) permite determinar el valor de  $n_m$  directamente de la pendiente, sin necesidad de utilizar la ordenada por lo que la determinación es más simple y precisa al no estar afectada por el error de la ordenada. En este trabajo se ha utilizado esta forma lineal.

Conocida la capacidad de la monocapa, bastará conocer la superficie ocupada por una molécula adsorbida,  $a_m$ , para determinar el área superficial del sólido, mediante la ecuación:

$$A_s = n_m N_A a_m \quad (2.6)$$

siendo  $N_A$  el número de Avogadro

Si esta expresión se refiere a unidad de masa de sólido se tendrá el *área superficial específica* ( $S_{BET}$ )

$$S_{BET} = A_s / m \quad (2.7)$$

donde  $m$  es la masa del sólido.

Actualmente se considera el nitrógeno como uno de los adsorbibles más adecuado para la determinación del área superficial y se supone que la monocapa BET tiene un empaquetamiento compacto, con  $a_m(N_2) = 0.162 \text{ nm}^2$  a 77 K [Gregg and Sing, 1982]. Sin embargo, el uso de  $N_2$  a 77 K en este tipo de materiales microporosos tiene el inconveniente de que para microporos pequeños pueden existir problemas difusionales que limitan su adsorción.

### Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R)

Dubinin en colaboración con Radushkevich y Astakhov, desarrollaron una ecuación para estimar el volumen de microporos a partir de los tramos de baja y media presión de las isothermas de adsorción. Postularon que en los microporos el mecanismo de adsorción es más bien de “llenado de poro” que “recubrimiento superficial” y así definen el grado de llenado de microporos,  $\phi$ , como:

$$\phi = \frac{V}{V_o} \quad (2.8)$$

donde  $V$  es el volumen de adsorbato condensado en los microporos para un valor de temperatura  $T$  y presión relativa,  $p/p^0$  y  $V_o$  es el *volumen total de microporos* accesibles al adsorbato. La teoría se resume de un modo general en la ecuación de Dubinin-Astakhov (D-A):

$$\phi = \frac{V}{V_o} = \exp \left[ - \left( \frac{A}{\beta E_o} \right)^n \right] \quad (2.9)$$

donde  $V$  y  $V_o$  tienen el significado anteriormente expuesto,  $A = RT \ln(p^0/p)$ ;  $n$  es un parámetro que toma valores entre 1 y 4;  $\beta$  es el “factor de afinidad” que en el caso de la adsorción de  $N_2$  toma el valor de 0.33 y para el  $CO_2$  el valor de 0.48 ( $\beta = 1$  para el benceno), y  $E_o$  es la llamada “Energía característica de adsorción”. Para una amplia variedad de

materiales microporosos  $n$  es igual a 2 ( $n=2$  cuando la distribución de tamaño de poro es de tipo gaussiana). Sustituyendo al valor de  $A$  en la *ecuación (2.9)* se obtiene la expresión:

$$\phi = \frac{V}{V_o} = \exp \left[ - \left( \frac{RT \ln \left( \frac{p^o}{p} \right)}{\beta E_o} \right)^n \right] \quad (2.10)$$

Tomando logaritmos en la *ecuación (2.10)* se obtiene:

$$\log V = \log V_o - B \left( \frac{T}{\beta} \right)^2 \log^2 \left( \frac{p^o}{p} \right) \quad (2.11)$$

donde  $B = -2,303(R^2/E_o^2)$ .

La representación gráfica de  $\log V$  frente a  $\log^2(p^o/p)$  es una línea recta, de cuya intersección con el eje de ordenadas es posible obtener el valor de  $V_o$ , y de la pendiente el valor de  $E_o$ .

A partir de la energía caracterísitca determinada por la ecuación, se puede determinar la *anchura media de poro*:

Stoeckli y Ballerini [Stoeckli and Ballerini, 1991] propusieron una ecuación empírica (*ecuación 2.12*).

$$L = \frac{10.8}{E_o - 11.4} \quad (2.12)$$

donde  $L$  se expresa en nm y  $E_o$  en  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Válida para materiales carbonosos con microporosidad comprendida entre 0.35 y 1.5 nm [ $20 \text{ kJ/mol} < E_o < 42 \text{ kJ/mol}$ ]. Para valores de  $E_o < 20 \text{ kJ mol}^{-1}$  se emplea la *ecuación (2.13)*:

$$L = \frac{24}{E_o} \quad (2.13)$$

### Volumen total de poro

Se calcula a partir del volumen adsorbido ( $V$ ) a la presión relativa  $p/p^0=0.95$ , transformándolo en el volumen correspondiente de  $N_2$  líquido mediante la ecuación general de los gases ideales:

$$V_t = \frac{n^{\circ} \text{ moles } Pm(\text{g/mol})}{\rho_{N_2}(\text{g/cm}^3)} \quad (2.14)$$

$$V_t = \frac{\frac{1(\text{atm}) V(\text{dm}^3/\text{g})}{0.082(\text{dm}^3 \text{atm/mol K})} Pm(\text{g/mol})}{\rho_{N_2}(\text{g/cm}^3)} \quad (2.15)$$

donde  $\rho_{N_2}=0.818 \text{ g cm}^{-3}$  y  $Pm(N_2) = 28 \text{ g mol}^{-1}$ .

### Volumen de mesoporo

El volumen de mesoporo ( $V_{meso}$ ) se calcula por diferencia entre el volumen total y el volumen de microporo:

$$V_{meso} = V_t - V_o \quad (2.16)$$

### Teoría de la Densidad Funcional del Campo Medio (DFT)

La adsorción de nitrógeno es un procedimiento estándar para la determinación de la *Distribución de tamaño de Poro* de los sólidos porosos (*Pore Size Distribution, PSD*). Casi todos los métodos para el análisis de las isotermas de nitrógeno hacen uso del hecho de que la presión a la que ocurre la condensación capilar en un determinado poro está relacionada con el tamaño del mismo. Las propiedades de los fluidos en los poros han sido estudiadas por Evans *et al.*, 1986, usando una aproximación mecánica estadística conocida como *Teoría de la Densidad Funcional del Campo Medio* (DFT). En esta aproximación, las propiedades de los fluidos se calculan directamente a partir de las fuerzas de interacción entre las moléculas.

Como esta teoría está basada en una descripción molecular, cuando se aplica al sistema de adsorción es capaz de proporcionar una representación muy realista del

comportamiento del fluido en los poros del adsorbente, mostrando un cambio de comportamiento de llenado de microporo a condensación capilar en un tamaño de poro crítico (2 nm), cuando se pasa de adsorción en microporos a mesoporos.

En el sistema de materiales carbonosos adsorbentes y nitrógeno, las interacciones nitrógeno-nitrógeno se modelan mediante el potencial del par de interacción de Lennard-Jones (LJ) [Evans et al., 1986; Seaton et al., 1989; Olivier et al., 1994]:

$$U_{NN}(r) = 4\epsilon_{NN} \left[ \left( \frac{\sigma_{NN}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{NN}}{r} \right)^6 \right] \quad (2.17)$$

donde  $r$  es la separación internuclear de las moléculas,  $\epsilon_{NN}$  es la profundidad del potencial intermolecular (una energía característica del adsorbible), y  $\sigma_{NN}$  es el diámetro molecular.

El potencial de interacción carbono-nitrógeno en función de la distancia ( $z$ ) para un poro de tipo rendija (*figura 2.18*) viene dado por [Seaton et al., 1989; Balbuena et al., 1993]:

$$U_{CN}(z) = U_1(z) + U_1(w-z) \quad \text{si } 0 < z < w \quad (2.18)$$

$$U_{CN}(z) = \infty \quad \text{en el resto de los casos}$$

donde,

$$U_1(z) = 2\pi\epsilon_{CN}\sigma_{CN}^2\rho_C\Delta \left[ 0.4\left(\frac{\sigma_{CN}}{z}\right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{CN}}{z}\right)^4 - \frac{\sigma_{CN}^4}{3\Delta(z+0,61\Delta)^3} \right] \quad (2.19)$$

donde  $w$  es la anchura de la rendija (distancia internuclear carbono-carbono),  $z$  es la distancia internuclear carbono-nitrógeno,  $\epsilon_{CN}$  y  $\sigma_{CN}$  son la energía y los parámetros de tamaño de la interacción carbono-nitrógeno,  $\rho_C$  es la densidad numérica de átomos de carbono en el grafito y  $\Delta$  es la separación de los planos del grafito. El valor de  $\rho_C$  y  $\Delta$  se obtiene de la estructura del grafito ( $\rho_C = 114 \text{ nm}^{-3}$ ;  $\Delta = 0.335 \text{ nm}$ ).

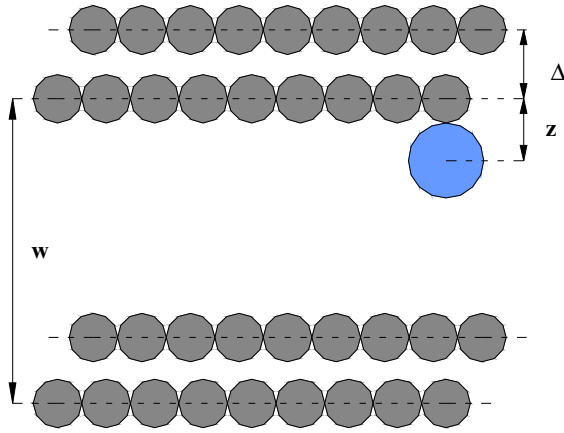


Figura 2.18.- Esquema de un poro en forma de rendija

La adsorción total sobre los poros del carbón se puede expresar (suponiendo que existe independencia mutua de adsorción en los poros de diferentes tamaños) mediante la ecuación [Kruk et al., 1996]:

$$N(p) = \int_{H_{min}}^{H_{max}} f(H) \rho(H, p) dH \quad (2.20)$$

donde  $N(p)$  representa el volumen adsorbido como una función de la presión,  $H_{min}$  y  $H_{max}$  son las anchuras de los poros presentes, menor y mayor respectivamente (donde la anchura del poro es la distancia desde el núcleo de los átomos de carbón a las paredes opuestas del poro), y  $\rho(H, p)$  es la densidad molar del nitrógeno a la presión  $p$  en un poro de anchura  $H$ . La distribución de poro  $f(H)$  es la distribución de los volúmenes de poro como una función de la anchura de poro. En esta aproximación, la isoterma del modelo de poro individual  $\rho(H, p)$  se obtiene del modelo molecular de la adsorción del nitrógeno para la base de una aproximación de la densidad no local o suavizada.

Inicialmente Seaton et al., [Seaton *et al.*, 1989] utilizaron la teoría DFT como la base de un método práctico para determinar la PSD en el rango comprendido entre micro y mesoporos. Estos autores asumieron que la PSD de una muestra se podía describir mediante una función de distribución logarítmica normal bimodal; los seis parámetros de esa distribución se determinan mediante un ajuste de mínimos cuadrados multilineal a los datos de las isotermas. Olivier *et al.*, 1994 extendieron y generalizaron el método mediante deconvoluciones numéricas de los resultados de la distribución desde microporos a macroporos.

En este estudio, la PSD se calcula utilizando el software de DFT de *Micromeritics Instrument Corporation* basado en la generalización de Olivier.

### Equipos de adsorción de gases

Debido a los problemas que se plantean a la hora de hacer la caracterización textural de sólidos microporosos, todas las muestras se han caracterizado con dos gases, nitrógeno y dióxido de carbono.

La adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K se llevó a cabo en un sistema volumétrico, *Micromeritics ASAP 2010*, que utiliza tres sensores de presión, de 0 a 1, de 0 a 10, y de 0 a 1000 mmHg; el equipo consta de un sistema de gasificación y otro de adsorción. En el primero, alrededor de 0.35 g de muestra se desgasifican a 350 °C utilizando una bomba rotatoria de aceite que alcanza vacíos hasta 10<sup>-3</sup> mmHg; una trampa de nitrógeno líquido entre la bomba y el tubo portamuestras protege las muestras de contaminación por el aceite. Concluida la desgasificación, el tubo se cierra automáticamente mediante un tapón especial, y se coloca en el sistema de adsorción, donde se alcanzan vacíos de hasta 10<sup>-7</sup> mmHg mediante la combinación de una bomba rotatoria y una bomba turbomolecular. El sistema de adsorción consta de dos tubos, ambos con camisa isotérmica; uno corresponde al portador de la muestra adsorbente, mientras que el otro tiene como finalidad medir la presión de vapor cada dos horas de experimentación. Para presiones bajas, en las que los valores de  $p/p^0$  son inferiores a 0.00275 se realiza la isoterma mediante inyecciones progresivas de gas al sistema, hasta conseguir que la muestra adsorba alrededor de 5 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>; la adsorción del gas se produce de forma continua hasta el equilibrio que, se considera alcanzado cuando en un intervalo de tiempo de 500 segundos la velocidad de cambio de presión del punto medio no supera el 0.01% de la presión; en ese momento el programa mide la presión media y, al conocer de antemano tanto la presión como el volumen iniciales, determina el volumen exacto de gas adsorbido. Para la adsorción a presiones más altas y para la desorción, el programa tiene predeterminados los valores de las altas presiones de equilibrio, calculando el volumen adsorbido cuando alcanza.

El último punto de desorción se determina a  $p/p^0 = 0.02$  para comprobar si existe retención de gas a bajas presiones. Previamente se realiza el calibrado de la cámara de dosificación con un volumen conocido, así como el volumen libre, que corresponde al espacio del tubo portador de la muestra desde la válvula que lo pone en contacto con el volumen del sistema. El calibrado de los tubos portamuestras se realiza con los tubos vacíos y se corrige el volumen de la muestra a partir de sus valores de masa y densidad real. Este método evita la aparición de fenómenos de atrapamiento de helio a baja presión, que se produce en los materiales carbonosos y algunas zeolitas, cuando se calibra con helio. Los



calibrados se realizan tanto a temperatura ambiente como a 77K para tener en cuenta las correcciones de no idealidad y de transpiración térmica a presión baja.

Las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 273 K se realizaron en un equipo *Tristar 3000* de *Micromeritics*, que permite la obtención de isothermas de tres muestras simultáneamente. El funcionamiento y manejo del equipo es semejante al descrito anteriormente para el *ASAP 2010*, si bien conviene resaltar que su resolución a presiones bajas y su precisión son menores.

### **Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La microscopía electrónica proporciona una valiosa información sobre la morfología y la textura de la superficie de los sólidos.

En este estudio la microscopía electrónica nos ha permitido ver la evolución que experimenta la superficie externa y la porosidad de la fibra carbonizada cuando esta es sometida a la acción de los agentes activantes. Dichas observaciones se realizaron en un microscopio electrónico de barrido *Zeiss mod. DSM 940* del Servicio General de Microscopía Electrónica de la Universidad de Salamanca.

Esta técnica fue también usada para medir directamente el diámetro de las diferentes fibras preparadas. La realización de esas medidas se llevó a cabo en el Departamento de Ciencias de Materiales, Óptica y Tecnología Electrónica del Instituto de Bioingeniería de la Universidad Miguel Hernández de Elche.

### **ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO**

Para determinar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de la fibra carbonizada y las diferentes fibras de carbón activadas se realizaron las isothermas de adsorción de H<sub>2</sub> a 77 K en un rango de presión de 0 a 912 mmHg. Para ello se utilizó el equipo volumétrico *Tristar 3000 de Micromeritics*, siguiendo el mismo protocolo de actuación que para la realización de las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub>, si bien ahora la adsorción se llevó a cabo a 77 K utilizando un baño *devar* con nitrógeno líquido donde se sumergía el portamuestras con las *ACFs* activadas.

### *3. Resultados*



## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. ACTIVACIÓN

Finalizado el proceso de carbonización de la fibra textil *Novoloid*, descrito en el Apartado Experimental, se procedió a su activación con los cuatro agentes activantes a diferentes temperaturas y durante distintos tiempos. De esta forma, se abordó el estudio cinético del proceso de activación, a la vez que se obtuvieron fibras de carbón activadas con diferentes grados de activación.

#### ESTUDIO CINÉTICO Y MECANICISTA

##### Activación con agua supercrítica y con vapor de agua

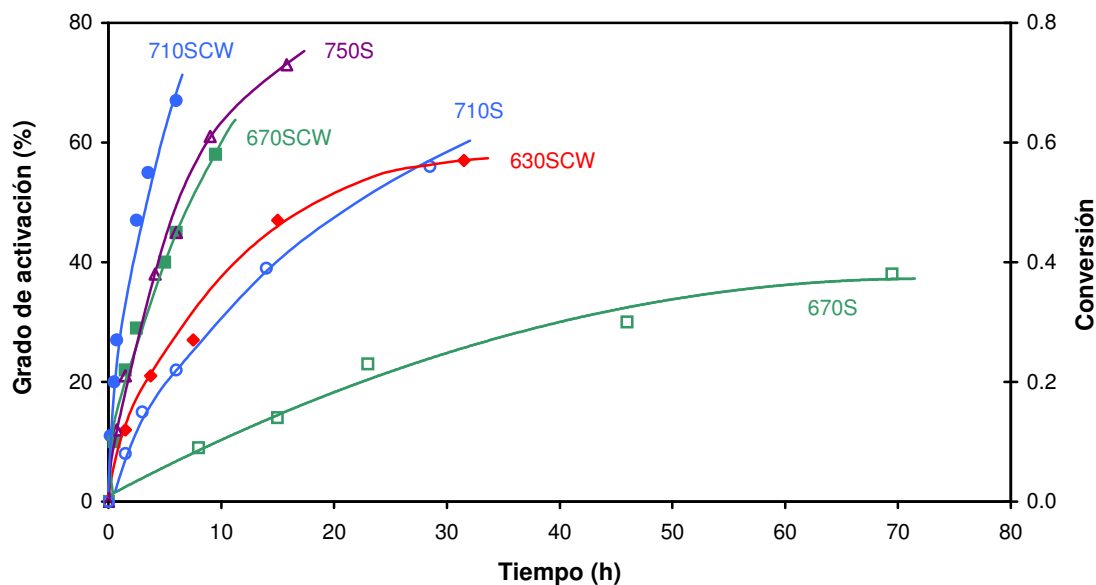
Se realizaron tres series de experimentos de activación a las temperaturas de 630, 670 y 710 °C utilizando en todas ellas como agente activante una corriente de agua supercrítica de 4 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, a 290±2 bar, durante diferentes tiempos.

Otras tres series de experimentos similares, se realizaron con una corriente de agua de 4 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, ahora a presión atmosférica y temperaturas de 670, 710 y 750 °C.

El grado de activación se determinó contabilizando la pérdida de masa de la fibra carbonizada, expresada en %, durante los distintos periodos de activación.

Las *ACFs* obtenidas se designaron atendiendo al siguiente criterio: un número que indica la temperatura del proceso, seguido de tres o una letra para designar el tipo de agente activante (SCW: agua supercrítica, S: vapor de agua) y finalmente un número que indica el grado de activación. Por ejemplo una fibra activada a 630 °C con agua supercrítica y con un grado de activación del 20% sería 630SCW20.

En la *figura 3.1* se recogen las curvas cinéticas de proceso de activación con agua supercrítica y vapor de agua para diferentes temperaturas, al representarse el porcentaje de fibra carbonizada gastado y la conversión, frente al tiempo.



**Figura 3.1.-** Curvas cinéticas del proceso de activación de la fibra carbonizada con agua supercrítica y vapor de agua a diferentes temperaturas.

Se observa que la activación es significativamente rápida a partir de 710 °C, comprobándose como pequeñas modificaciones en la temperatura producen notables alteraciones en la velocidad de activación.

Por otro lado, para una misma temperatura, la velocidad de activación con agua supercrítica es muy superior a la del vapor, de tal modo que, la velocidad de activación con agua supercrítica a 670 °C prácticamente coincide con la de vapor a 750 °C.

La activación con vapor a 670 °C es lenta, no permitiendo obtener grados de activación altos y a 630 °C la reactividad es ya despreciable. Por otro lado, la activación con agua supercrítica a 750 °C es tan rápida que no resulta fácil controlar el proceso.

En todas las series preparadas se observa que al inicio de la activación la velocidad es alta, disminuyendo a medida que progresa el grado de activación. Esta disminución es más acusada para temperaturas de activación bajas y también cuando se emplea vapor de agua.

La cinética de la reacción heterogénea de gasificación de una fibra carbonizada, habitualmente se determina de forma global a partir de la medida de la reactividad:

$$R = -\frac{1}{m_c} \frac{dm_c}{dt} \quad (3.1)$$

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

donde  $m_c$  es la masa de la fibra carbonizada a tiempo  $t$ .

Definiendo la conversión de la fibra  $X_c$  en términos convencionales:

$$X_c \equiv \frac{m_{c,o} - m_c}{m_{c,o}} \quad (3.2)$$

donde  $m_{c,o}$  es la masa inicial de la fibra carbonizada, la *ecuación (3.1)* se convierte en:

$$R = \frac{1}{1 - X_c} \frac{dX_c}{dt} \quad (3.3)$$

A temperatura constante y en ausencia de catalizadores, la velocidad de reacción es función de la concentración de los reactivos. Asumiendo un orden uno con relación a la concentración de centros activos en la fibra carbonizada y un pseudo-orden cero con relación a la concentración del agente activante (sistema en flujo con exceso de gas activante) se obtiene:

$$R = \frac{1}{1 - X_c} \frac{dX_c}{dt} = kC_c \quad (3.4)$$

donde  $k$  es la constante de velocidad, la cuál no dependerá de la presión si la velocidad es de orden cero con relación al gas activante;  $C_c$  es la concentración de centros activos en la fibra carbonizada.

Despejando:

$$\frac{dX_c}{dt} = kC_c (1 - X_c) \quad (3.5)$$

El término  $dX_c/dt$  corresponde a la pendiente de la representación de la conversión frente al tiempo. En la mayoría de las ocasiones  $C_c$  es función de la conversión  $X_c$ . La naturaleza de esta función es desconocida por lo que la *ecuación 3.5* no puede integrarse, y así determinar la constante de velocidad,  $k$ . No obstante, esta constante puede calcularse particularizando la ecuación para **condiciones iniciales de reacción**:

$$k = \frac{\left(\frac{dX_c}{dt}\right)_0}{C_{c,0}} = \frac{R_0}{C_{c,0}} \quad (3.6)$$

Teniendo en cuenta que la ecuación de Arrhenius recoge la dependencia de la reactividad con la temperatura, se obtiene:

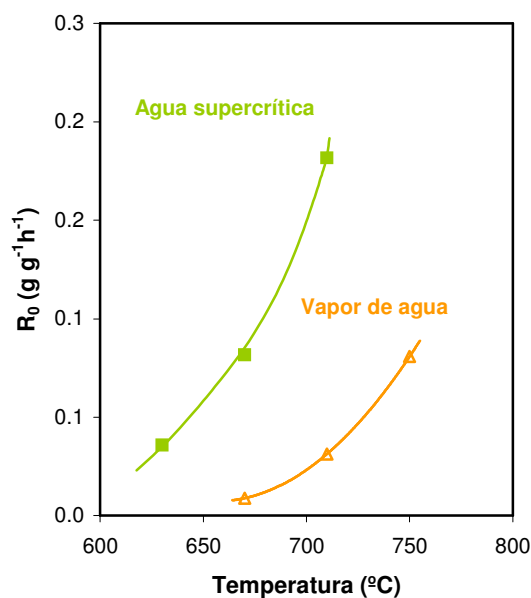
$$\left(\frac{dX_c}{dt}\right)_0 = C_{c,0} A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.7)$$

donde  $A$  y  $E_a$  son los parámetros de activación: factor preexponencial y energía de activación, respectivamente.

Tomando logaritmos neperianos:

$$\ln\left(\frac{dX_c}{dt}\right)_0 = \ln(C_{c,0} A) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (3.8)$$

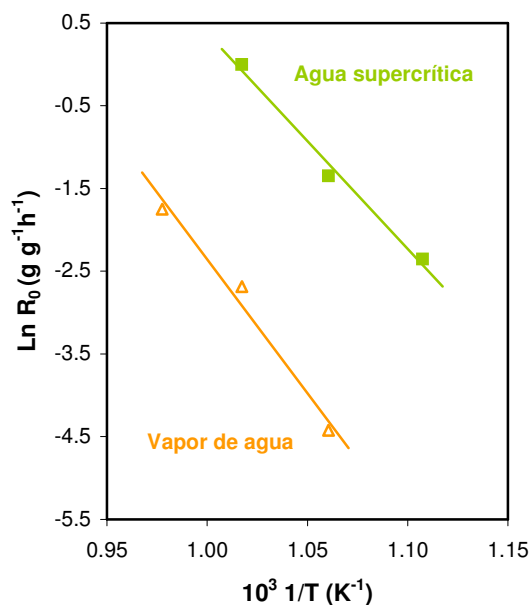
La representación de la *figura 3.1* ha servido para determinar la reactividad inicial,  $R_0$ , como de la pendiente de la tangente a la curva cinética a  $t=0$ . En la *figura 3.2* se representa dicha reactividad frente a la temperatura.



**Figura 3.2.-** Reactividad inicial frente a la temperatura para la fibra activada con agua supercrítica y vapor de agua.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La reactividad inicial con agua supercrítica es muy superior a la reactividad con vapor y aumenta con la temperatura. Esa dependencia se determina a partir de la correlación de los datos experimentales de acuerdo con la ecuación de Arrhenius, *figura 3.3*.



**Figura 3.3.-** Representación de la ecuación de Arrhenius.

En la *tabla 3.1* se recogen los valores de la energía de activación y del factor preexponencial obtenidos para la gasificación con agua supercrítica y con vapor.

**Tabla 3.1.-** Valores de los parámetros de activación para la fibra carbonizada con los dos agentes activantes.

Muestra	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$C_0A$ (g g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )
Fibra carbonizada/Agua supercrítica	216	$1.0 \cdot 10^{11}$
Fibra carbonizada/Vapor de agua	269	$3.0 \cdot 10^{13}$

Los valores de las energías de activación para los dos agentes activantes son altos, sugiriendo que la gasificación estaría controlada fundamentalmente por la reacción química.



El menor valor de la energía de activación para la gasificación con agua supercrítica explicaría la mayor reactividad observada al usar este agente activante y sugiere un posible cambio en el mecanismo de reacción, con relación al vapor.

No obstante, si asumimos que el mecanismo de la reacción con agua supercrítica es el mismo que con vapor, el aumento de la reactividad con la presión se podría justificar por:

i) Una mayor penetración del agua supercrítica en la estructura porosa de la fibra carbonizada, estando en contacto con mayor número de sitios activos.

ii) Un posible orden de reacción con respecto al agente activante distinto de cero. La hipótesis realizada de que la reacción es de orden cero con relación al agente activante es comúnmente aceptada, cuando el carbonizado se activa con vapor [Binford and Eyring, 1956; Radovic et al., 1983]. Sin embargo, en los escasos trabajos realizados a presiones superiores a la atmosférica, la velocidad de activación aumenta con la presión [Blackwood and McGrory, 1958; Klaus and Wolfgang, 1992]. Así Blackwood and McGrory, 1958, en su estudio de activación con vapor hasta 50 bar, encontraron que la velocidad crece progresivamente con la presión parcial del vapor, con una aparente tendencia a orden cero para presiones superiores.

iii) Una modificación de la constante de velocidad de reacción con la presión. El efecto de la presión en la velocidad de la reacción química ha sido descrito principalmente en el contexto de la *Teoría del Estado de Transición*, usada para interpretar la cinética de las reacciones elementales. De acuerdo con esta teoría, la magnitud y dirección de la constante de velocidad, en términos de fracción molar, depende de la magnitud y el signo del volumen de activación,  $\Delta V^\ddagger$ , el cuál es definido como la diferencia entre el volumen molar parcial del complejo activado y la suma de los volúmenes parciales molares de los reactivos.

$$\left( \frac{d \ln K_x}{dP} \right) = - \frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad (3.9)$$

De esta ecuación se deduce que un valor negativo de  $\Delta V^\ddagger$  conduciría en un aumento de la velocidad cuando se incrementa la presión, mientras que si el valor de  $\Delta V^\ddagger$  es positivo, la reacción disminuiría su velocidad. En reacciones en disolución (fase líquida) realizadas a alta presión los valores típicos de  $\Delta V^\ddagger$  están en el intervalo de -30 a 30 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>, que representan aproximadamente la misma contribución de los cambios en la estructura y de la solvatación. Sin embargo, cuando las reacciones se realizan en las proximidades del punto crítico, los valores de  $\Delta V^\ddagger$  son negativos y muy altos, del orden de litros por mol, como consecuencia de una mayor contribución de la solvatación.

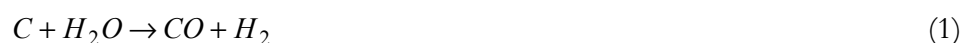
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

También cabe la posibilidad de que la activación con agua supercrítica transcurra por un mecanismo de activación diferente. En este sentido una de las características más peculiares de los fluidos supercríticos es la distribución espacial no uniforme de las moléculas de disolvente alrededor de las moléculas de soluto formando clusters o agregados que provocan un aumento de la densidad local. Este fenómeno, denominado *carisma molecular*, también puede ocurrir en la interfase sólido/fluido supercrítico como consecuencia de la diferente fuerza de interacción (Entalpía de adsorción) del soluto y del disolvente con la superficie del sólido.

La formación de clusters de mayor densidad alrededor de un soluto o en la superficie de un sólido en reacciones supercríticas, puede afectar a la velocidad de reacción química a través de diferentes mecanismos. Por ejemplo, moléculas adicionales de disolvente se incorporan directamente a la estructura del estado de transición o estabilizan dicho complejo a través de fuerzas electrostáticas de solvatación. Ambos supuestos introducirían modificaciones en el mecanismo de reacción.

En el caso concreto de la activación con vapor, la reacción global puede ser expresada por:



Aunque se han hecho muchos estudios con objeto de explicar el mecanismo de esta reacción, actualmente se considera que son los trabajos de Gasby et al., 1946; Long and Sykes, 1948; Strickland-Constable, 1950 y Ergun, 1962, los que mejor describen esta reacción cuando se trabaja con vapor a presión atmosférica. Se han propuesto dos mecanismos equivalentes:

1º Mecanismo: *Modelo del intercambio de oxígeno*



2º Mecanismo: *Modelo de la inhibición por hidrógeno*





donde  $C_f$  representa los centros activos libres del carbón,  $C(O)$  es un complejo oxigenado superficial y  $C(H_2)$  el hidrógeno adsorbido en un centro activo.

Ambos mecanismos implican una primera etapa de adsorción-disociación del agua en los sitios activos de la superficie del carbón, seguida por la evolución de CO e  $H_2$ . Los complejos de  $C(O)$  formados, son energéticamente difíciles de eliminar desde la superficie. De acuerdo con Strickland-Constable, 1950 se puede asumir que la etapa de desorción de estos complejos es el paso determinante de la velocidad de la reacción (*ecuación 3*).

También ambos mecanismos conducen a la misma ecuación de velocidad [Klaus and Wolfgang, 1992].

$$R = \frac{ap_{H_2O}}{1 + bp_{H_2} + cp_{H_2O}} \quad (3.10)$$

De acuerdo con el primer modelo, la inhibición del hidrógeno se atribuye al equilibrio de la reacción de disociación (*reacción 2*), mientras que en el segundo modelo, la inhibición está asociada a la adsorción de hidrógeno en la superficie del carbón (*reacción 4*). Algunos autores consideran que esta adsorción puede ser disociativa.

Generalmente durante la activación con vapor a presión atmosférica, se obtienen como productos principales  $H_2$  y CO, sin embargo a veces aparecen pequeñas cantidades de  $CO_2$  y  $CH_4$ .

La mayor parte de los investigadores asumen que el  $CO_2$  no es producto primario de la reacción C/vapor de agua,  $C/H_2O$ , sino que procede de la *reacción de intercambio gas-agua*:



En esta reacción, el equilibrio está desplazado a la formación de  $CO_2$  cuando se lleva a cabo a temperaturas muy elevadas, superiores a 1200 °C.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

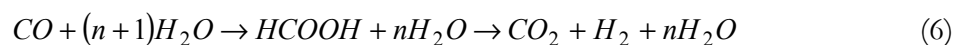
Hasta ahora los estudios a elevadas presiones son escasos, [Blackwood and McGrory, 1958 (1-50 bar); Klaus and Wolfgang, 1992 (1-10 bar); Matsumura et al., 1997 (255-345 bar)]. En estas condiciones, la reactividad es mayor que a presión atmosférica, y se forman cantidades apreciables de otros productos de reacción, como CO<sub>2</sub> y algo de CH<sub>4</sub>, a pesar de trabajar a temperaturas muy por debajo de 1200 °C.

Blackwood and McGrory, 1958, investigaron la reacción C/H<sub>2</sub>O en un intervalo de presiones entre 1 y 50 bar y temperaturas comprendidas entre 750-830 °C, observando que existe un incremento de la reactividad con la presión, formándose además cantidades apreciables de CH<sub>4</sub>. Asumen que las elevadas presiones promueven la conversión del H<sub>2</sub> adsorbido a CH<sub>4</sub>, favoreciendo así la formación del complejo C(O), que provoca un aumento en la velocidad global de la reacción. La formación de CH<sub>4</sub> la justifican por un posible cambio del mecanismo de inhibición.

Klaus and Wolfgang, 1992 estudiaron la reacción C/H<sub>2</sub>O a 1000 °C, a la presión total de 10 bar y varias presiones parciales de agua, centrandó su atención en los gases formados. Según estos autores el CO<sub>2</sub> no se forma en la superficie, sino que es un producto consecutivo del CO (*reacción de intercambio gas-agua*). Por el contrario, el CH<sub>4</sub> se forma en la superficie del carbón, pero no a través del hidrógeno adsorbido (C(H<sub>2</sub>)) como proponían Blackwood and McGrory, 1958.

Matsumura et al., 1997, estudiaron la gasificación de un carbón activado con agua supercrítica a 600-650 °C y 255-345 bar, señalando que la composición del gas resultante contenía una gran cantidad de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, y pequeñas cantidades de CH<sub>4</sub> y CO (64% de H<sub>2</sub>, 33% de CO<sub>2</sub>, 2% de CH<sub>4</sub> y 1% de CO). Resultados similares fueron encontrados por nuestro Grupo de Investigación en la activación de un carbonizado de encina y otro de antracita [Salvador et al., 2007], confirmando la idea de que durante la activación con agua supercrítica la *reacción de intercambio gas-agua* debe tener gran importancia.

Melius et al., 1991, han investigado el mecanismo de esta reacción en condiciones supercríticas, sugiriendo que transcurre a través de dos etapas que engloban la formación de ácido fórmico, y su posterior descomposición en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.



Los autores realizaron cálculos cuánticos para determinar la energía de activación de ambas etapas, comprobando que en ausencia de moléculas de agua adicionales (n=0), la energía de activación para la primera etapa de la reacción es 61.7 kcal mol<sup>-1</sup> y para la segunda etapa 64.9 kcal mol<sup>-1</sup>. La adición de una molécula de agua en la primera etapa da

lugar a una estructura del complejo activado que requiere la mitad de la energía de activación, 35.6 kcal mol<sup>-1</sup>. Si se adiciona una molécula a la segunda etapa, la energía de activación de esta también se ve reducida un 40%, 37.3 kcal mol<sup>-1</sup>. Si participan dos moléculas adicionales de agua en la reacción, la energía de activación se ve reducida aún más.

En estos estudios, las moléculas de agua actúan como catalizador de la reacción al rebajar la energía de activación. Este efecto catalítico es más habitual en las reacciones en estado supercrítico, debido a que la elevada compresibilidad promueve la formación de clusters soluto-disolvente.

Los efectos del incremento de la densidad del agua (incremento de presión) en la cinética de la *reacción de intercambio gas-agua* fueron investigados por Stevens et al., 1998, al estudiar la reacción con agua supercrítica a 410-520 °C y 200-600 bar. Los resultados de este trabajo experimental mostraron un notable incremento en la velocidad de reacción con el aumento de la presión. Esto estaría de acuerdo con la predicción teórica de la existencia de un estado de transición formado por un complejo polar con un volumen de activación muy negativo, como consecuencia del cambio brusco de la densidad local en agua supercrítica.

Aunque las condiciones supercríticas proporcionan un gran desplazamiento del equilibrio de la reacción de intercambio hacia la formación de CO<sub>2</sub>, aumentando su velocidad de reacción, existen serias dudas de que todo el CO desprendido de la superficie del carbón durante la activación (*reacción 3*) se convierta en CO<sub>2</sub> en el corto tiempo de residencia en el reactor de activación en flujo.

Por este motivo y teniendo en cuenta el cambio del mecanismo de la reacción de intercambio, propiciado por las condiciones supercríticas, podría considerarse una reacción alternativa a la *reacción 3*, que sería la responsable de la mayor reactividad de la fibra carbonizada en agua supercrítica:

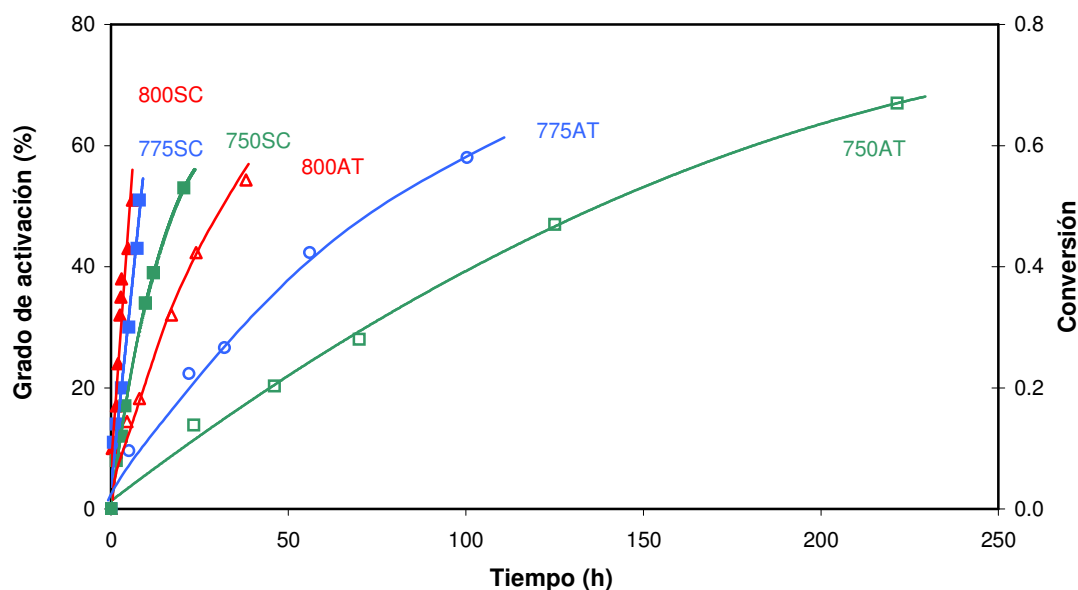


Esta reacción estaría favorecida por la formación de clusters o agregados sobre los complejos C(O) de la superficie. De acuerdo con ella el CO<sub>2</sub> sería ahora un producto primario en el proceso de activación.

#### Activación con CO<sub>2</sub> en estado supercrítico y a presión atmosférica

La fibra carbonizada también se sometió a un proceso de activación utilizando como agente activante CO<sub>2</sub> en estado supercrítico a la presión de 105±2 bar y CO<sub>2</sub> a presión atmosférica. En ambos casos los experimentos se realizaron con un caudal de CO<sub>2</sub> líquido de 1.5 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> a las temperaturas de 750, 775 y 800 °C, hasta obtener diferentes grados de activación (8-67%). El criterio seguido para designar las diferentes ACFs ha sido el mismo que el utilizado para el agua supercrítica y el vapor siendo ahora, SC: CO<sub>2</sub> supercrítico y AT: CO<sub>2</sub> a presión atmosférica.

En la *figura 3.4* se representa la evolución del grado de activación y la conversión frente al tiempo para las seis series de fibras activadas preparadas.

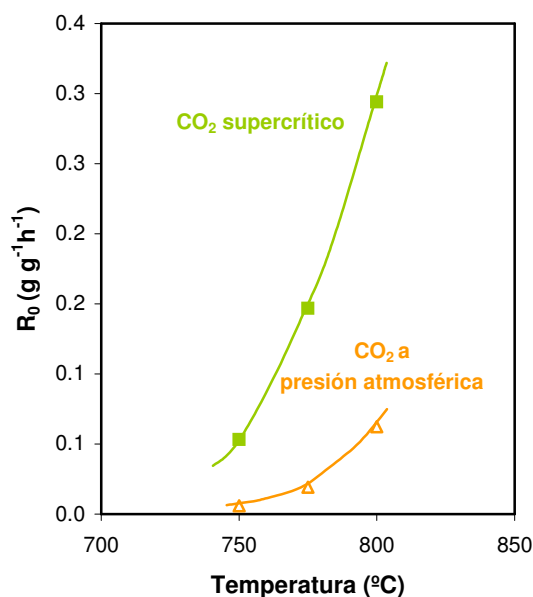


**Figura 3.4.-** Representación de las curvas cinéticas de activación de la fibra carbonizada con CO<sub>2</sub> supercrítico y CO<sub>2</sub> a presión atmosférica a diferentes temperaturas.

En las series activadas con CO<sub>2</sub> supercrítico, la velocidad de activación es constante en todo el intervalo de grados de activación estudiado. Sin embargo, cuando la activación se realiza a presión atmosférica, la velocidad sólo se puede considerar constante en los primeros momentos de la reacción (grados de activación menores del 20%), tendiendo a decaer a grados de activación altos, siendo esta tendencia más marcada cuando la temperatura de activación es baja. Además, la activación a 750 °C es muy lenta, siendo necesarios tiempos de tratamiento muy largos para conseguir grados de activación altos, si bien pequeños aumentos en la temperatura reducen notablemente el tiempo de tratamiento.

Para una misma temperatura, la velocidad de activación de la fibra carbonizada con  $\text{CO}_2$  supercrítico es significativamente mayor que con  $\text{CO}_2$  a presión atmosférica, mostrando una clara dependencia de la velocidad de activación con la presión.

Al igual que en la activación con agua supercrítica y con vapor, la reactividad inicial del proceso,  $R_0$ , a cada temperatura ha sido calculada a partir de la pendiente de la tangente a la curva cinética a  $t = 0$ . (figura 3.5).

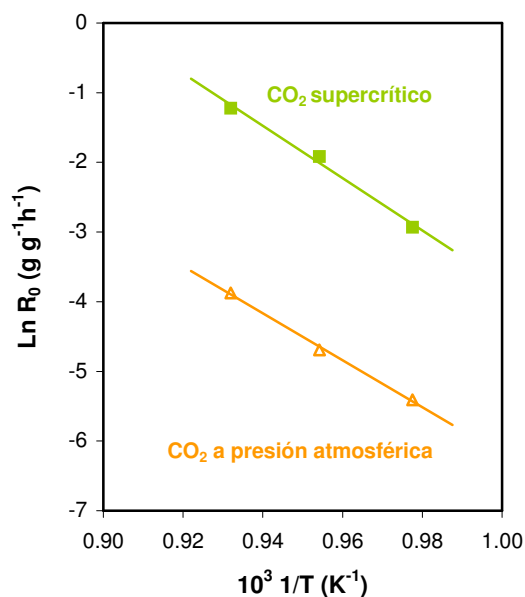


**Figura 3.5.-** Reactividad de la fibra carbonizada con los dos agentes activantes frente a la temperatura de activación.

Se observan claras diferencias en la reactividad de ambos agentes activantes, siendo más acusadas a medida que aumenta la temperatura de activación. En todo momento la reactividad del  $\text{CO}_2$  supercrítico es muy superior a la del  $\text{CO}_2$  a presión atmosférica.

La dependencia de la reactividad con la temperatura viene dada por la ecuación de Arrhenius (ecuación 3.8), representada en la figura 3.6 para ambos agentes activantes.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 3.6.-** Ecuación de Arrhenius.

La representación permite determinar la energía de activación y el factor preexponencial, *tabla 3.2*.

**Tabla 3.2.-** Parámetros cinéticos de la activación de la fibra carbonizada con CO<sub>2</sub> supercrítico y CO<sub>2</sub> a presión atmosférica.

Muestra	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$C_0A$ (g g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )
Fibra carbonizada/CO <sub>2</sub> supercrítico	312	4.8 10 <sup>14</sup>
Fibra carbonizada/CO <sub>2</sub> a presión atmosférica	279	8.4 10 <sup>11</sup>

Estos valores son muy elevados, y se corresponden con los pocos datos existentes en la bibliografía sobre la activación con CO<sub>2</sub> a presión atmosférica. Laurendeau, 1978 indicó que los valores de la energía de activación de esta reacción oscilan entre 230 y 370 kJ mol<sup>-1</sup>. Señala además que el orden cinético de la reacción respecto al CO<sub>2</sub> está comprendido entre uno y cero. 1 a bajas presiones (menores de 1 atm), y 0 para presiones más elevadas (presiones superiores a 15 atm).

La energía de activación de 312 kJ mol<sup>-1</sup> hallada en este estudio para la activación con CO<sub>2</sub> supercrítico es muy elevada, aproximándose a los valores obtenidos para estudios



realizados sobre carbones ultrapuros ( $370 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [Blackwod and Ingeme, 1960; Scott et al., 2005]. La energía de activación de  $279 \text{ kJ mol}^{-1}$  para la activación con  $\text{CO}_2$  a presión atmosférica también es alta, permitiendo afirmar que la reacción no está controlada por difusión. Sin embargo, los valores son diferentes y sugieren que la activación podría transcurrir por mecanismos de reacción distintos. Por otro lado, también los valores de  $C_0A$  son diferentes, siendo mayor para la activación con  $\text{CO}_2$  supercrítico, lo que explicaría ahora la mayor reactividad con este agente activante. Teniendo en cuenta que el factor A está asociado a la frecuencia de colisiones entre las moléculas de gas activante y los sitios activos, la diferencia en el valor de  $C_0A$  podría ser debida a que los centros activos implicados en la activación con  $\text{CO}_2$  supercrítico son más numerosos que los implicados en la activación con  $\text{CO}_2$  a presión atmosférica. También como en el caso del agua supercrítica sería posible un cambio del mecanismo de reacción a alta presión.

En el caso concreto de la activación con  $\text{CO}_2$ , la reacción global puede ser expresada por:

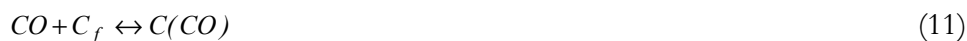


Dos mecanismos equivalentes han sido propuestos para describir la reacción C/ $\text{CO}_2$  a presión atmosférica y subatmosférica: *mecanismo de intercambio de oxígeno* y *mecanismo de inhibición por adsorción de CO*. Aunque ambos mecanismos conducen a la misma ecuación de velocidad, existe una fuerte evidencia a favor del primero [Menster and Ergun, 1973].

*Mecanismo de intercambio de oxígeno:* [Ergun, 1956]



*Mecanismo de inhibición por adsorción de CO:*



donde  $C_f$  representa el número de centros activos libres,  $C(\text{O})$  los centros ocupados por un átomo de oxígeno y  $C(\text{CO})$  los centros ocupados por una molécula de CO.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

La etapa determinante de la velocidad es la lenta desorción del  $CO$  desde la superficie (*reacción 10*) y conduce a la siguiente ecuación de velocidad:

$$r = \frac{a p_{CO_2}}{p_{CO_2} + bp_{CO} + c} \quad (3.11)$$

donde:  $a = C_f k_2$ ;  $b = k_{-1}/k_1$  y  $c = k_3/k_1$

Esta expresión proporciona un orden cinético de reacción 1 para bajas presiones y 0 para altas presiones.

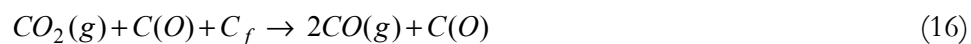
Aunque el *mecanismo de intercambio de oxígeno* permite predecir el orden 0 observado para altas presiones, Blackwood and Ingeme, 1960 encontraron en los experimentos realizados, entre 4 y 36 bar, que la reactividad es mayor que la atribuida por el *mecanismo de intercambio de oxígeno*. Estos autores proponen una expresión para la reactividad de la forma:

$$r = \frac{a' p_{CO_2} + b' p_{CO}}{1 + c' p_{CO} + d' p_{CO_2}} \quad (3.12)$$

con una dependencia de segundo orden con relación a la presión de  $CO_2$ , sugiriendo el siguiente mecanismo:



Este mecanismo de Blackwood and Ingeme, 1960, resulta bastante complejo para explicar el incremento de la reactividad con la presión, por lo que posteriormente se ha propuesto otro modelo más simple y realista, consistente con el *mecanismo de intercambio de oxígeno* [Shaw, 1977]:



En este mecanismo las reacciones (9') y (10'') son las mismas que (9) y (10) del *mecanismo de intercambio de oxígeno*.

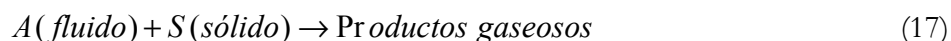
En la *reacción (16)* una molécula de  $CO_2$  interacciona con un complejo oxigenado de la superficie, que se descompone liberando una molécula de CO. Simultáneamente el  $CO_2$  se reduce dando origen a una segunda molécula de CO y formando un nuevo complejo oxigenado superficial. Ahora, con este mecanismo, la velocidad de activación vendrá determinada por la contribución de la *reacción (10'')* y la *reacción (16)*, explicando así el aumento de la velocidad de reacción con el incremento de la presión. Una vez más la *reacción (16)* estaría favorecida con el incremento de presión, sobre todo cuando el  $CO_2$  se encuentra en condiciones supercríticas debido a la formación de clusters o agregados, en torno a los centros oxigenados C(O) de la superficie de la fibra.

### 3.2. MODELO MACROSCÓPICO DE GASIFICACIÓN

El estudio cinético y mecanicista descrito en el apartado anterior pone de relieve la complejidad del proceso de activación y la diferente forma de gasificar de los agentes activantes en función de que se encuentren en estado supercrítico o en estado gas o vapor. Como consecuencia de ello, la activación no sólo nos va a conducir a fibras con características texturales distintas, sino también a fibras con características macroscópicas (grosor, resistencia mecánica, fragmentación, aspecto de la superficie externa e interna, etc.) diferentes.

Desde ese punto de vista macroscópico, la gasificación puede ser abordada como el estudio de un sistema heterogéneo en el que están implicados procesos físicos y químicos.

De esta forma, la activación o gasificación de un sólido carbonizado puede describirse como la reacción entre un sólido poroso y un fluido oxidante:



Al tratarse de una reacción heterogénea, su análisis guarda bastante semejanza con el de las reacciones catalíticas heterogéneas. Como en aquellas, habrá que considerar no sólo la reacción propiamente dicha, sino también las etapas de transferencia de materia de los reactivos y productos entre la corriente fluida y la superficie del sólido. De esta forma, la velocidad de la reacción global será la resultante de todas las etapas que se consideren en el mecanismo.

Para el caso concreto de la activación de la fibra carbonizada, en la que se utiliza un agente oxidante puro y la superficie externa de la fibra puede considerarse despreciable frente a su superficie interna, el mecanismo puede describirse por las siguientes etapas:

- 1ª. Difusión del agente activante en el interior de la estructura porosa de la fibra.
- 2ª. Reacción con la superficie interna.
- 3ª. Difusión, en sentido contrario, de los productos de gasificación hasta alcanzar la fase fluida.

Con este mecanismo dos situaciones distintas pueden ocurrir:

- a) Que la reacción sea más lenta que la difusión de reactivos y productos. En esta situación la gasificación estaría controlada por la reacción con la superficie (*control químico*).

- b) Que la difusión de reactivos y/o productos sean las etapas más lentas, entonces la gasificación estaría controlada por la difusión en la estructura porosa (*control por difusión*).

Estas dos formas distintas por las que puede transcurrir la gasificación tienen importantes implicaciones en el desarrollo de la porosidad, y por consiguiente en las propiedades y características texturales de las fibras activadas: así, bajo condiciones de gasificación con *control químico*, la concentración del agente activante será uniforme en toda la estructura porosa, por lo que la gasificación transcurrirá en ella homogéneamente y la velocidad de ensanchamiento de los poros será independiente de la posición radial. En estas condiciones, el desarrollo de la porosidad será muy homogéneo y el diámetro de la fibra carbonizada permanecerá constante ya que toda la masa perdida procederá del interior de la misma.

Por el contrario, bajo condiciones de *control por difusión*, habrá un gradiente de concentración del agente activante a lo largo de la estructura porosa, de tal forma que este gradiente irá disminuyendo desde la parte más externa de la fibra carbonizada hasta el centro de la misma. Ese gradiente hará que la velocidad de gasificación sea mayor en la parte más externa que en la interna. Como consecuencia, el desarrollo de la porosidad no será homogéneo y el ensanchamiento de los poros disminuirá a medida que se avance hacia el centro. Si las limitaciones difusionales son importantes la porosidad de la parte interna de la fibra carbonizada tardará en desarrollarse, mientras que en la parte más externa la gasificación será tan grande que la fibra empezará a perder masa externa y por consiguiente a disminuir su diámetro.

En la práctica es difícil que desaparezcan totalmente las limitaciones difusionales aunque es posible disminuirlas seleccionando unas condiciones experimentales para la gasificación que hagan que la velocidad de reacción química sea lo más pequeña posible (baja temperatura y pequeña presión parcial del agente oxidante). No obstante, también hay que tener presente que durante la gasificación el *control por difusión* o el *control químico* pueden cambiar como consecuencia de la evolución que experimenta la estructura porosa de la fibra carbonizada o de la disminución de su diámetro.

#### **GASIFICACIÓN INTERNA Y EXTERNA**

Desde el punto de vista de la preparación de materiales carbonosos adsorbentes uno de los objetivos más importantes de la etapa de activación, es conseguir el máximo desarrollo de la porosidad incipiente del carbonizado, minimizando la pérdida de masa externa. Por eso, la gasificación de átomos de carbono de la superficie externa del carbonizado es un proceso no productivo, ya que no contribuye a la creación de porosidad

y por consiguiente no es deseado. Por todo ello, la eficacia de la activación será máxima en una situación ideal en la que la gasificación transcurra a tamaño de carbonizado constante.

Como hemos comentado, la *gasificación externa* es consecuencia de las limitaciones difusionales y en parte puede ser controlada actuando sobre las condiciones experimentales, no obstante, también depende de otros factores, como la naturaleza del carbonizado y el tipo de agente activante usado.

La porosidad inicial del carbonizado tiene especial relevancia ya que a partir de esa estructura porosa, y como consecuencia del proceso de gasificación, el carbonizado va a empezar a consumirse, a la vez que se producen cambios en la porosidad, el área superficial, el volumen de poro, el tamaño y reactividad y, en muchos casos, puede llegarse al colapso de la estructura porosa y a su fragmentación.

En la bibliografía existen abundantes modelos en los que a partir de una determinada geometría del poro y de una red de interconectividad de los mismos, es posible describir de forma aproximada las complejas interacciones físicas y químicas que ocurren durante la reacción sólido-gas, y así predecir las observaciones experimentales para una gran variedad de situaciones.

Uno de los primeros modelos es el de Petersen [Petersen, 1957] basado en una red de poros cilíndricos, inicialmente del mismo tamaño y distribuidos al azar. Este modelo capilar de Petersen ha sido posteriormente mejorado por otros autores [Gavalas, 1980; Bhatia and Perlmutter, 1980 y 1981; Tseng and Edgard, 1982], permitiendo predecir muy satisfactoriamente las observaciones experimentales. Otros autores [Dutta et al., 1977a; Dutta and Wen, 1977b] han propuesto modelos que se han basado en una función estadística de distribución de poros incluyendo combinaciones de poros y poros ramificados.

Posteriormente, Reyes and Jensen, 1986a y 1986b han aplicado la *Teoría de Percolación* para describir la gasificación de un carbonizado bajo *control químico* y *por difusión*. El modelo propuesto hace hincapié en la importancia que tiene el fenómeno de fragmentación que experimenta el carbonizado durante la gasificación para describir el proceso global de gasificación. Así, cuando la gasificación transcurre bajo *control químico*, el desarrollo de la porosidad es homogéneo en toda la estructura porosa del carbonizado hasta que a altos grados de conversión se alcanza una porosidad crítica y el sólido se desintegra. En el otro lado, cuando los efectos difusionales son importantes el desarrollo de la porosidad no es homogéneo y la porosidad crítica se alcanza en la parte más externa del carbonizado, produciéndose una fragmentación perimetral, disminuyendo de esta forma el tamaño del carbonizado (*gasificación externa*).

La presencia de *gasificación externa* no sólo repercute en la eficacia del proceso de activación, sino que como hemos dicho tiene una gran influencia en las propiedades y características texturales de los materiales adsorbentes preparados.

Aunque se han realizado numerosísimos estudios sobre la evolución de la porosidad del carbonizado durante su *gasificación*, son pocos los que describen una eventual disminución del tamaño de partícula y muchos menos los que se detienen a analizar y cuantificar esta disminución.

La principal dificultad para realizar esos estudios reside en como cuantificar, en el total del material carbonizado, cuanto procede de la *gasificación externa* y cuanto de la interna. Estos cálculos exigen el conocimiento preciso del tamaño de la partícula. Para ello algunos investigadores han optado por medidas directas de las dimensiones de las partículas *gasificadas*, bien por Microscopía Electrónica, [Ryu et al., 1996, Hurt et al., 1988] o bien por tamizado. Otros han optado por seguir la variación del volumen total del lecho durante la *gasificación* [Figueiredo et al., 1996] e incluso hay quién ha empleado procedimientos indirectos, usando correlaciones más o menos empíricas para cuantificar la *gasificación externa* [Czechowski and Kidawa, 1991].

De una manera general, como hemos comentado, la reducción del tamaño de partícula es consecuencia de que la *gasificación* transcurre bajo *régimen difusional*. No obstante, algunos autores como Hurt et al., 1988, han encontrado una reducción significativa del tamaño de la partícula en *gasificaciones* que “*a priori*” podrían considerarse controladas químicamente (temperatura baja). Según esos autores, la explicación podría estar en un encogimiento o densificación de la partícula, como consecuencia de un reordenamiento de los átomos de carbono inducido por el proceso de *gasificación*. Esta hipótesis no ha sido confirmada y se considera poco realista, existiendo otras posibles explicaciones para la reducción del tamaño de partícula. Así, es posible que la reacción de *gasificación* a pesar de reunir los requisitos para no estar controlada difusionalmente (baja temperatura), podría transcurrir de modo no uniforme como consecuencia de: i) La heterogeneidad del carbonizado. Es bien conocido que la reactividad de los átomos de carbono situados en los vértices de la estructura es mucho mayor que la de los átomos situados en los planos basales. ii) El efecto inhibitor que pueden causar los productos de la *gasificación* como el  $H_2$  y  $CO$ . Así, Austin and Walter, 1963, han indicado que la inhibición del  $CO$  puede hacer que la *gasificación* no sea uniforme.

Hay muy pocos estudios recogidos en bibliografía que se detengan a cuantificar la *gasificación externa* e *interna*. Figueiredo et al., 1996, han analizado estos tipos de *gasificación*, evaluando la eficacia del proceso de activación de un carbonizado de cáscara de coco con  $CO_2$ , encontrando que esta disminuye muy significativamente con el grado de activación.

También Ryu et al., 1996, en una comunicación corta, han informado que en la activación de una fibra de carbón con vapor de agua, la gasificación externa no empieza hasta que no se alcanza un grado de activación superior al 40%. Por otro lado, Alcañiz-Monge et al., 1994 al estudiar el efecto del agente activante (vapor de agua y CO<sub>2</sub>) en la resistencia mecánica y en la estructura porosa de una fibra activada, encuentran que el diámetro de las fibras activadas con vapor de agua, decrece considerablemente, mientras que el de las activadas con CO<sub>2</sub> permanece prácticamente constante. Este comportamiento tan opuesto de los dos agentes activantes es asumido por la mayoría de los investigadores, aunque existen algunos como Czechowski and Kidawa, 1991 que han encontrado un comportamiento contrario.

Más recientemente Lozano-Castelló, et al., 2002b, han estudiado la distribución de poros en una fibra de carbón usando la técnica de SAXS (*Small Angle X-ray Scattering*). Los resultados indican que la activación con CO<sub>2</sub> genera un desarrollo bastante homogéneo de la porosidad, mientras que el vapor concentra la activación preferentemente en la zona más externa, confirmando de este modo, la disminución observada del diámetro de las fibras.

#### **Evolución del diámetro de la fibra**

Una forma de investigar la manera en que los cuatro agentes activantes realizan la gasificación de la fibra carbonizada es estudiando la variación que experimenta su diámetro durante el proceso de activación.

Desde un punto de vista práctico para la realización de este estudio hemos partido de una muestra de fibra trenzada en forma de cordón, de aproximadamente 1 m de longitud, que se sometió al proceso de gasificación en diferentes condiciones experimentales. Periódicamente y a medida que progresaba la gasificación, se cortaban del mismo extremo del cordón pequeños trozos, de aproximadamente 5 mm, para su análisis. De esta manera se intentaba garantizar una mayor homogeneidad de las fibras utilizadas en el estudio.

El diámetro de las diferentes ACFs, junto con el de la fibra carbonizada, se calculó promediando 400 medidas de cada muestra, usando para ello un microscopio electrónico. La *figura 3.7* muestra una imagen de cómo se realizaron estas medidas.



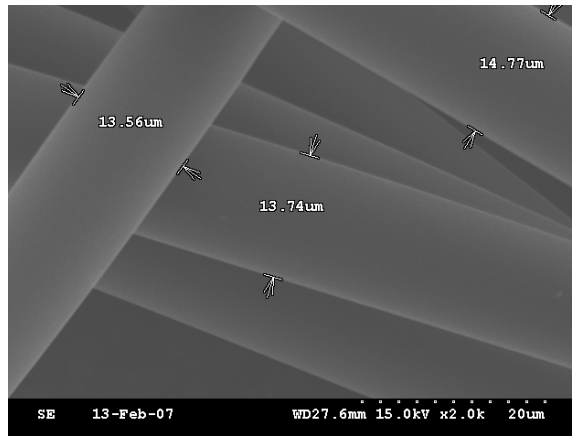


Figura 3.7- Imágenes SEM para la medida de diámetros.

En la figura 3.8 se ha representado el valor del diámetro de las fibras frente a la frecuencia relativa de su ocurrencia, agrupando los diámetros en intervalos crecientes de 0.5  $\mu\text{m}$ . La distribución de estas medidas responde a la curva de Gauss o de distribución normal que se muestran en la figura 3.8.

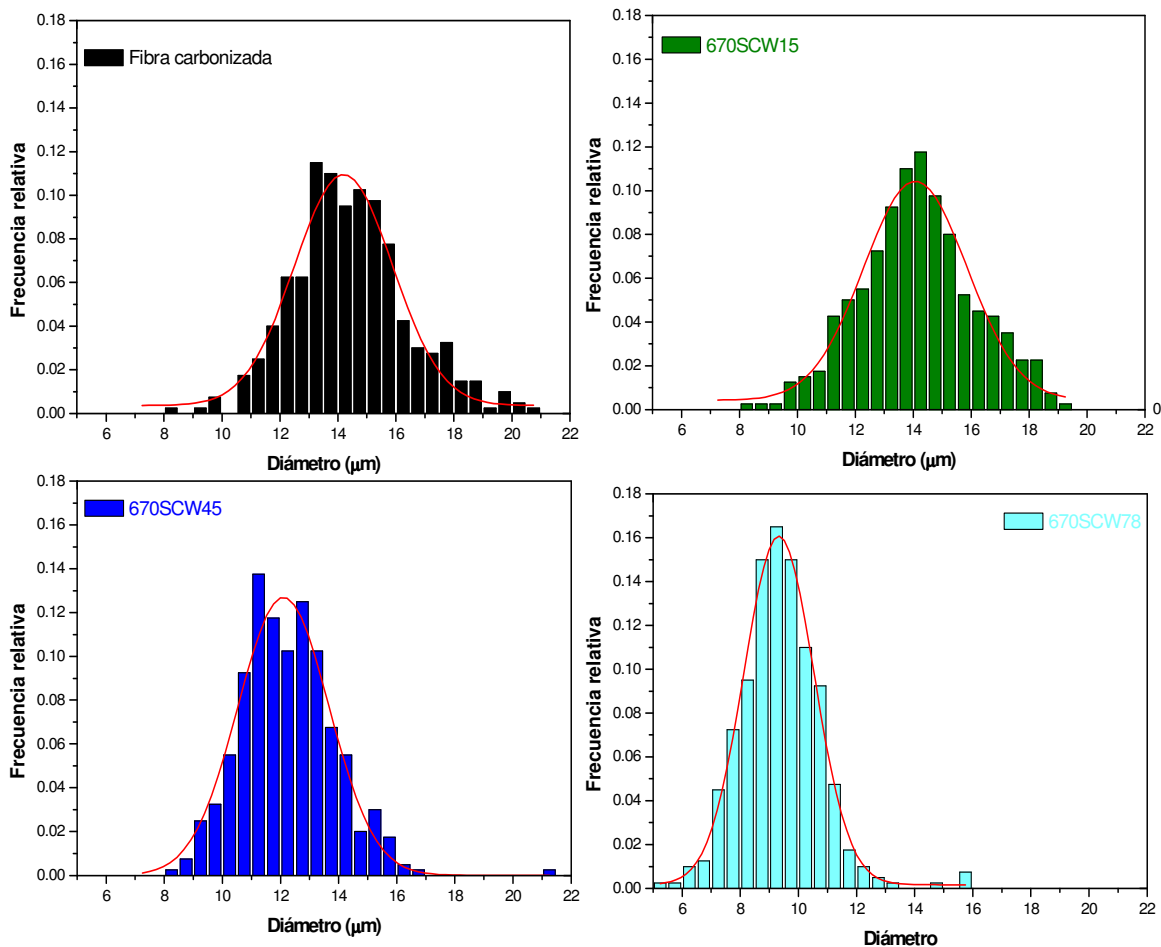
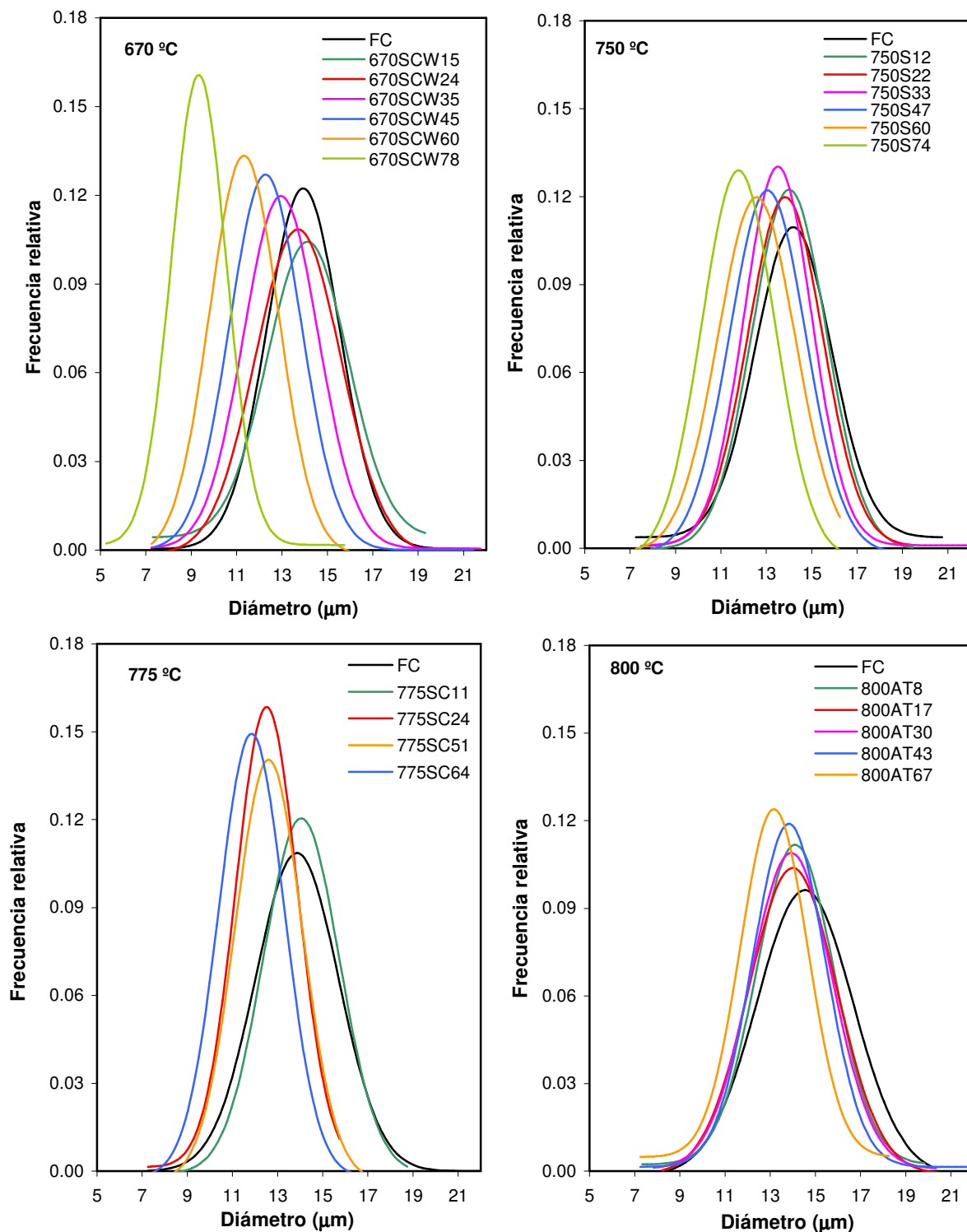


Figura 3.8.- Evolución del diámetro frente a su frecuencia relativa y distribución normal de algunas de las ACFs preparadas junto con la fibra carbonizada.

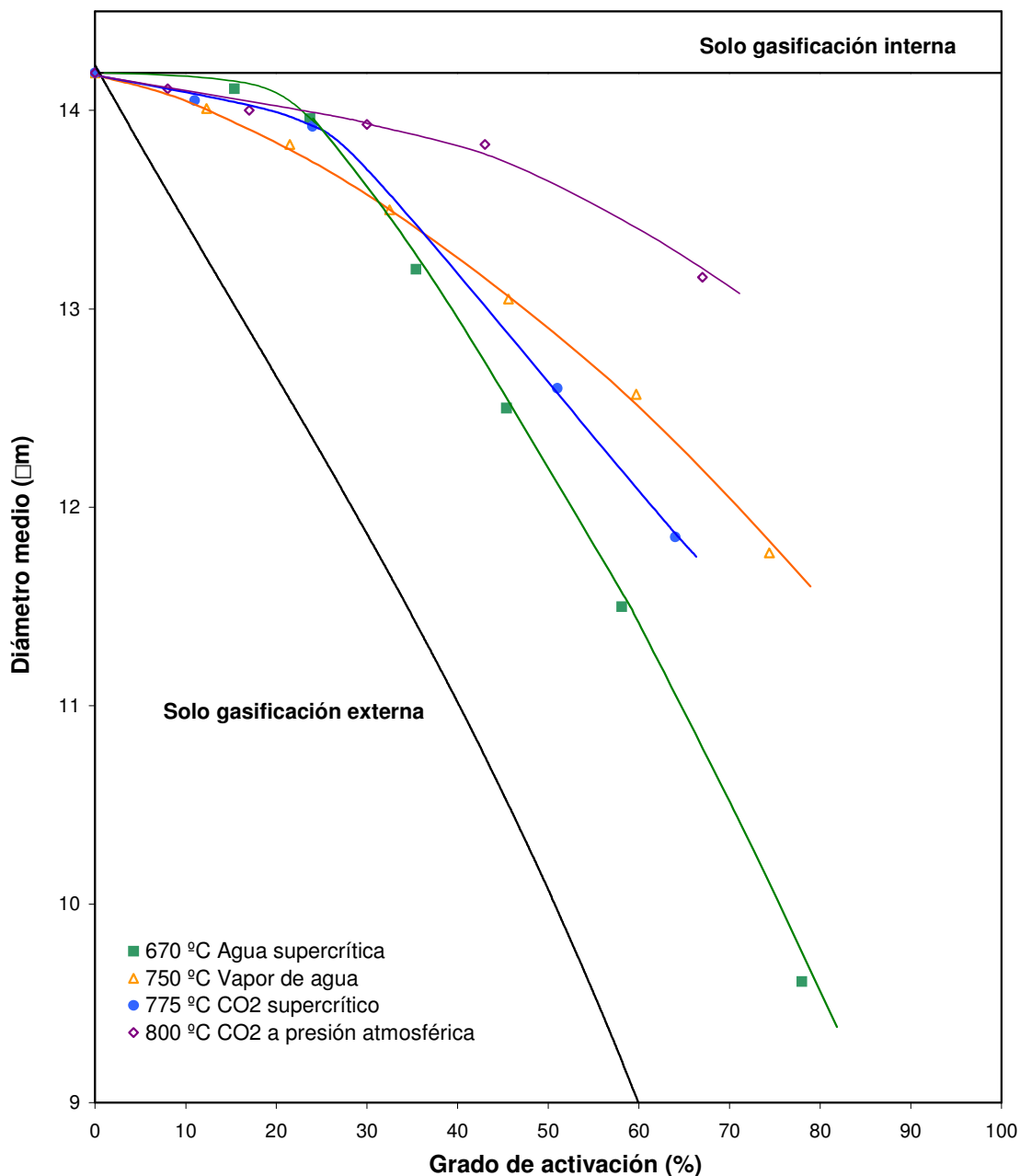
Todas las distribuciones de las ACFs preparadas con los cuatro agentes activantes junto con la de la fibra carbonizada, se recogen en la *figura 3.9*.



**Figura 3.9.-** Distribuciones del diámetro medio para las ACFs preparadas con los cuatro agentes activantes.

Puede verse como a medida que progresa la activación el valor medio del diámetro disminuye y las distribuciones se desplazan hacia diámetros más pequeños, a la vez que se hacen más estrechas. Ambos efectos son muy acusados cuando se usa agua supercrítica, y algo menos en el caso del CO<sub>2</sub> supercrítico y el vapor de agua, y mucho menos para el CO<sub>2</sub> a presión atmosférica. Todo ello indica claramente que la activación con agua supercrítica reduce significativamente el diámetro de la fibra (predominio de la *gasificación externa*) sugiriendo un *control por difusión*; mientras que la activación con CO<sub>2</sub> a presión atmosférica mantiene casi intacto el diámetro de la fibra, por lo que la gasificación transcurre prácticamente en el interior (*gasificación interna*) de forma homogénea bajo *control químico*. En el caso de la activación con CO<sub>2</sub> supercrítico y vapor de agua la situación es intermedia, de tal forma que la gasificación tiene lugar tanto internamente como en el exterior de la fibra.

La evolución del diámetro medio con el grado de activación para las *ACFs* preparadas con los cuatro agentes activantes se muestra en la *figura 3.10*. También en dicha figura se han dibujado dos líneas que recogen la evolución del diámetro en dos situaciones ideales: una en la que la fibra sólo se gasificaría externamente y otra en la que la fibra sólo lo haría internamente. De esta manera, la mayor proximidad de una *ACF* a una de estas líneas ideales indica el predominio de la *gasificación externa* o *interna*.



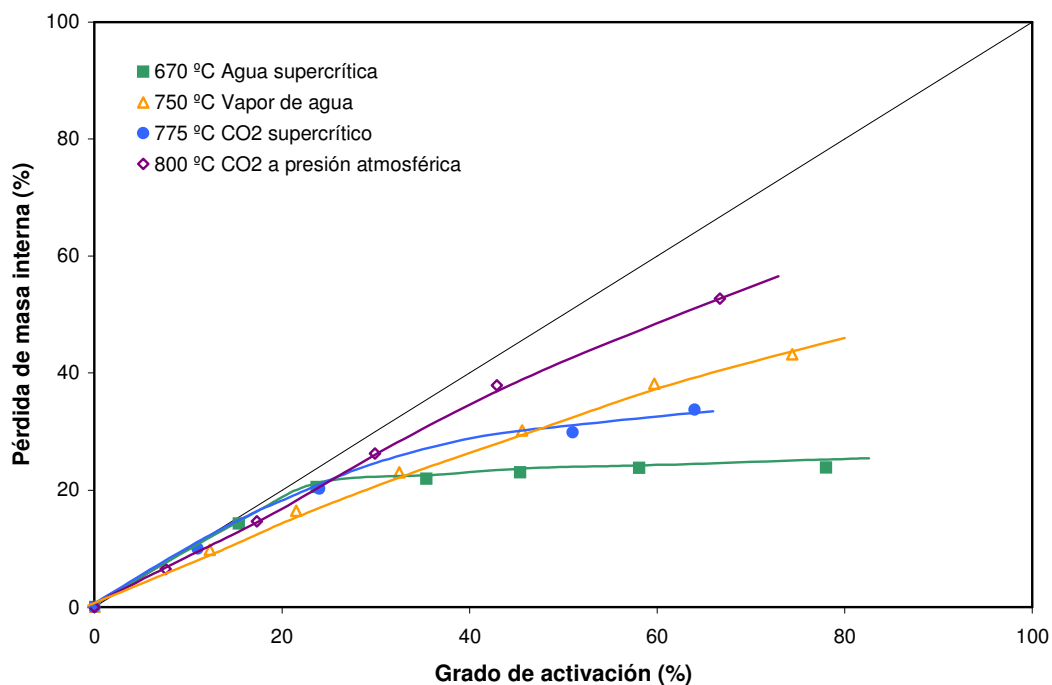
**Figura 3.10.-** Evolución del diámetro medio con el grado de activación para las ACFs preparadas con los cuatro agentes activantes.

De acuerdo con esto puede verse como para grados de activación bajos, inferiores al 25%, la gasificación interna predomina de acuerdo con el siguiente orden: agua supercrítica, CO<sub>2</sub> supercrítico, CO<sub>2</sub> a presión atmosférica y vapor de agua. Mientras que a grados de activación superiores, el orden se invierte, siendo el siguiente: CO<sub>2</sub> a presión atmosférica, vapor de agua, CO<sub>2</sub> supercrítico y agua supercrítica. Estos resultados parecen sugerir que la

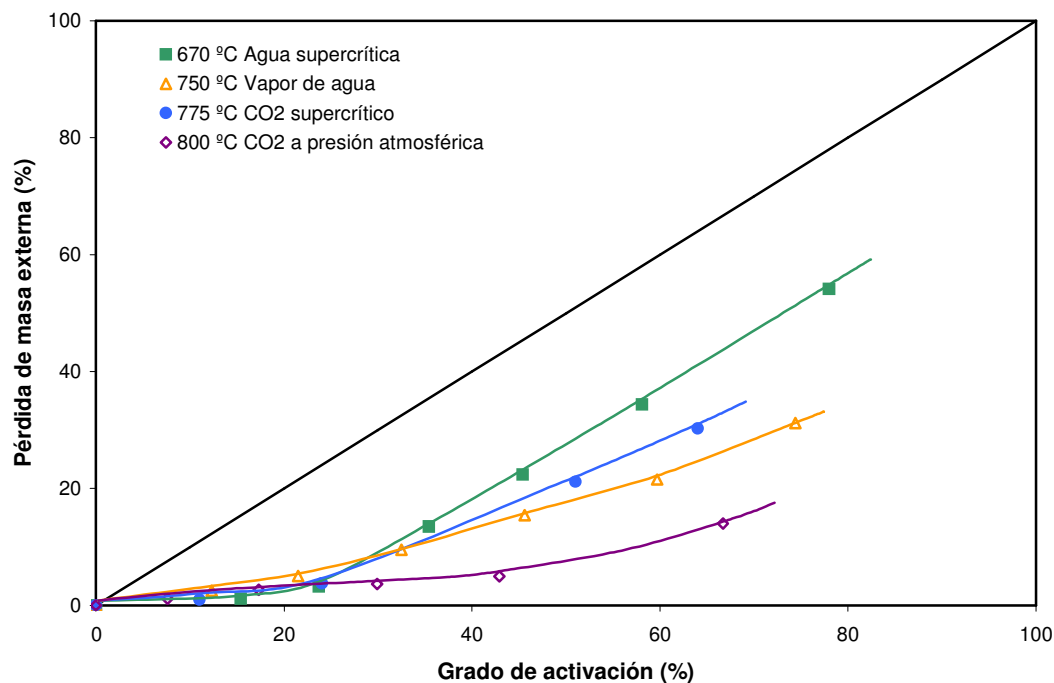
gasificación con los fluidos supercríticos en los primeros momentos de la activación (grados de activación <25%) transcurre de forma homogénea en toda la estructura porosa de la fibra. Sin embargo a medida que progresa la activación, la gasificación se vuelve externa indicando un posible *control por difusión*. Cabría pensar que en los primeros momentos de la activación el fluido supercrítico, gracias a la elevada presión, consigue penetrar en toda la estructura porosa de la fibra carbonizada, realizando la gasificación en toda ella de forma homogénea. Sin embargo, a medida que progresa la activación, los poros se llenan con los productos de la gasificación y estos se ven obligados a difundir desde la parte más interna de la estructura porosa a la fase fluida, dificultando la entrada del agente activante. Por otro lado, cabría también la posibilidad de que la alta concentración de productos de gasificación ( $H_2$  y  $CO$ ) que han ido apareciendo en la estructura porosa más interna, causaran un efecto inhibitor al adsorberse en centros activos de la superficie, impidiendo la gasificación por parte del agente activante.

Aunque el gráfico anterior muestra claramente la diferente forma de gasificar de los cuatro agentes activantes, resulta más conveniente estudiarla no en términos de disminución de diámetro de la partícula, sino de la pérdida de masa.

En las *figuras 3.11 y 3.12* se muestran la pérdida de masa interna y externa expresada en % frente al grado de activación.



**Figura 3.11.-** Pérdida de masa interna frente al grado de activación para todas las ACFs preparadas con los cuatro agentes activantes.



**Figura 3.12.-** Pérdida de masa externa frente al grado de activación para todas las ACFs preparadas con los cuatro agentes activantes.

Lógicamente la variación de la pérdida de masa sigue el mismo orden que la variación del diámetro. Se observa claramente que en las fibras preparadas con agua supercrítica para grados de activación superiores al 30%, la pérdida de masa transcurre mayoritariamente por gasificación externa. En el extremo contrario se encuentran las ACFs activadas con CO<sub>2</sub> a presión atmosférica. Para estas fibras la gasificación tiene lugar prácticamente en el interior y sólo a grados de activación muy altos, la contribución de la gasificación externa empieza a ponerse de manifiesto.

Otra forma de analizar los resultados es estudiar la evolución de la pérdida de masa interna y externa con el tiempo. En las figuras 3.13 a 3.16 se han representado las pérdidas de masa interna y externa, expresada en %, frente al tiempo de gasificación, es decir las curvas cinéticas de gasificación interna y externa, para cada uno de los agentes activantes junto con la curva de gasificación total.

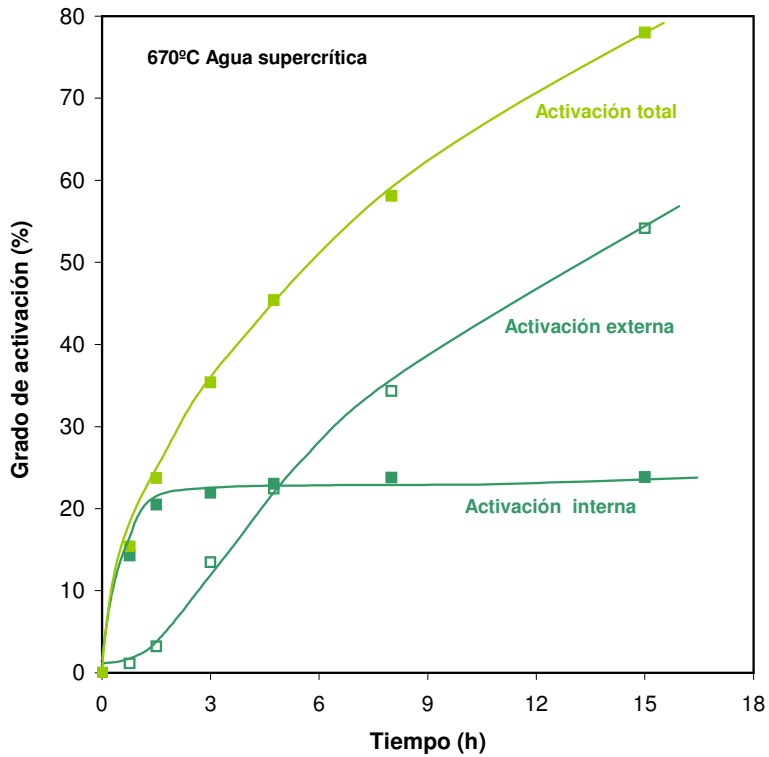


Figura 3.13.- Pérdida de masa interna, externa y total frente al tiempo para las ACFs preparadas con agua supercrítica a 670 °C.

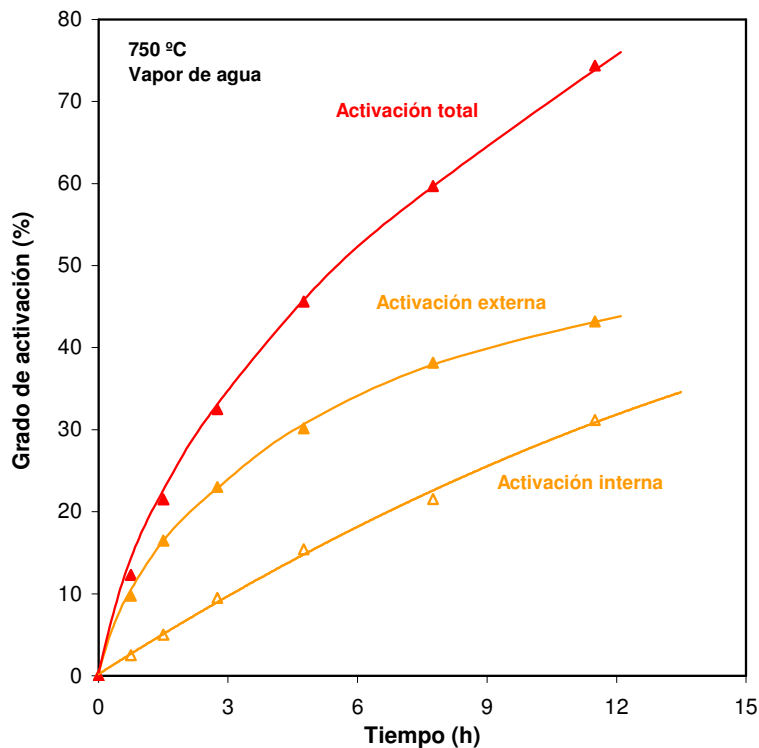
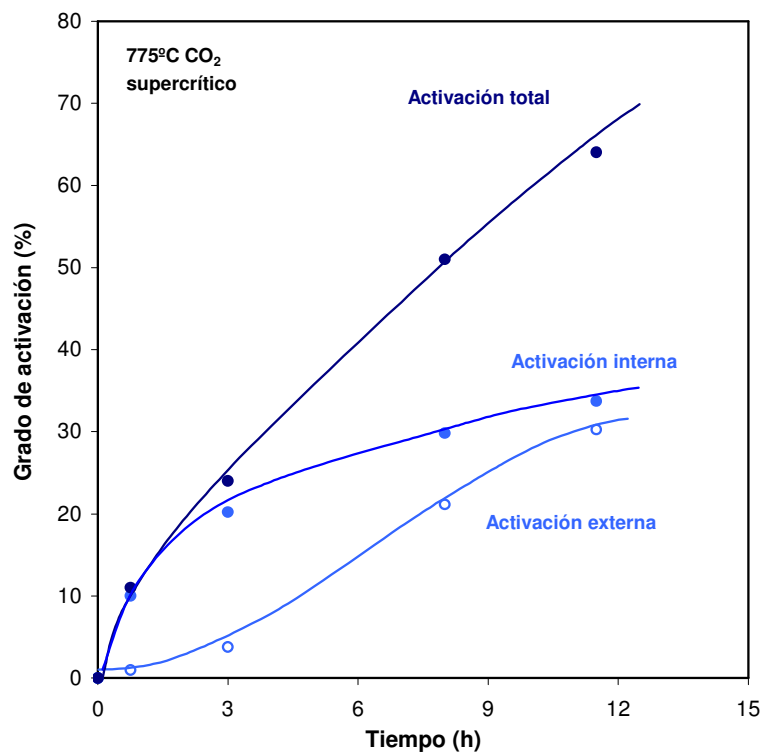
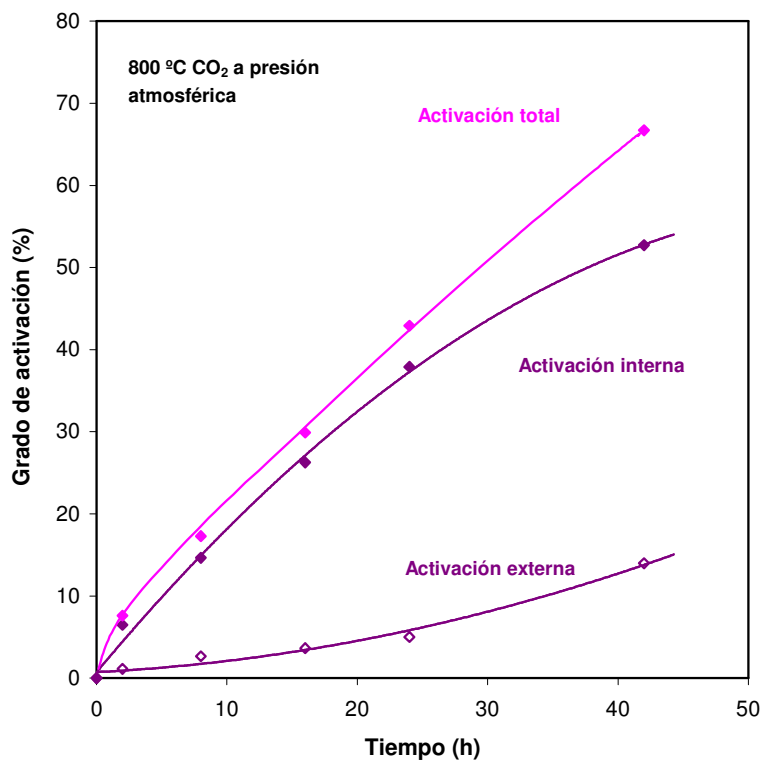


Figura 3.14.- Pérdida de masa interna, externa y total frente al tiempo para las ACFs preparadas con vapor de agua a 750 °C.



**Figura 3.15.-** Pérdida de masa interna, externa y total frente al tiempo para las ACFs preparadas con CO<sub>2</sub> supercrítico a 775 °C.



**Figura 3.16.-** Pérdida de masa interna, externa y total frente al tiempo para las ACFs preparadas con CO<sub>2</sub> a presión atmosférica a 800 °C.



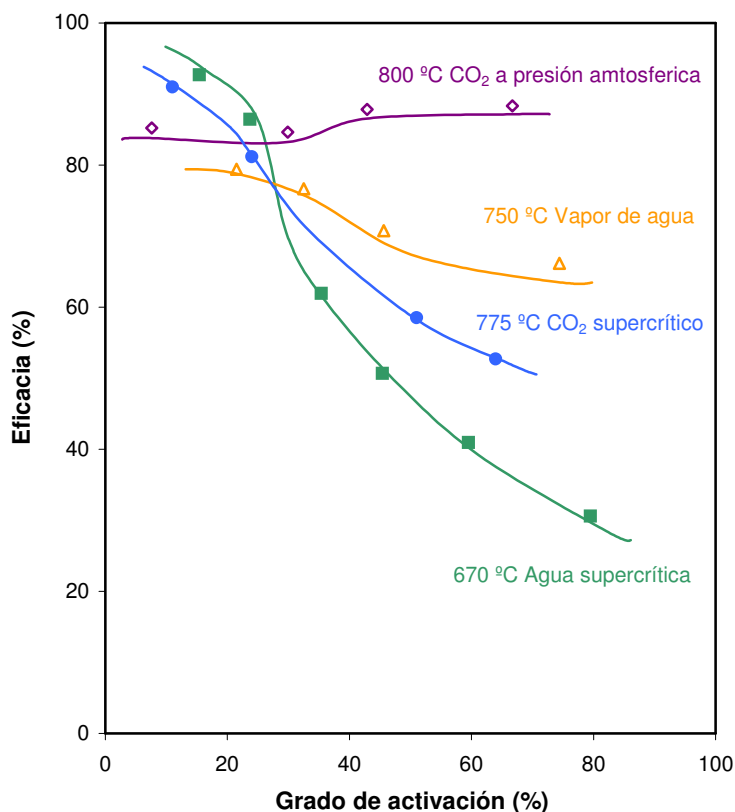
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

Para las fibras activadas con los dos agentes en estado supercrítico, se observa en la figura precedente que la forma de las curvas es muy semejante. La curva correspondiente a la gasificación externa presenta inicialmente un “aparente” periodo de inducción, estando muy por debajo de la curva de gasificación interna. Posteriormente ambas curvas se van aproximando, de tal forma que para el caso del agua supercrítica llegan a cruzarse porque la gasificación interna se hace muy lenta.

Para el caso de los dos agentes activantes a presión atmosférica, la forma de las curvas también es semejante entre sí. Si bien, ahora no se observa ningún aparente periodo de inducción y en todo momento la curva de gasificación externa está por debajo de la interna. En el caso concreto del CO<sub>2</sub> a presión atmosférica la separación entre las dos curvas es tan acusada que puede decirse que la gasificación transcurre sólo en el interior de la fibra.

Desde un punto de vista práctico, la *eficacia* de cada agente activante puede ser evaluada a partir de la pérdida de masa interna y externa, de tal forma que para un mismo grado de activación los agentes activantes serán más eficaces cuanto mayor sea la diferencia entre ambas masas. En la *figura 3.17* se ha representado la eficacia, expresada en %, frente al grado de activación, comprobándose que los agentes activantes en estado supercrítico son más eficaces para grados de activación bajos (hasta aproximadamente el 25%), sin embargo, para grados de activación superiores, el orden decreciente de eficacia es: CO<sub>2</sub> a presión atmosférica, vapor de agua, CO<sub>2</sub> supercrítico y agua supercrítica.



**Figura 3.17.-** Representación de la eficacia frente al grado de activación para los distintos agentes activantes.

### Densidad aparente y porosidad crítica

Otros parámetros importantes a tener en cuenta a la hora de estudiar la forma en la que gasifican los cuatro agentes activantes son la densidad aparente y la porosidad.

La densidad aparente de las ACFs fue determinada a partir de la relación entre su masa y su volumen geométrico, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\rho_{aparente} = \frac{m}{V} = \frac{m}{\pi r^2 l} \quad (3.13)$$

donde  $m$  es la masa;  $r$  es el radio de la ACF y  $l$  la longitud.

Suponiendo que la longitud de la fibra permanece constante durante la gasificación el valor de  $l$  para una muestra de 100 g la hemos calculado a partir de la expresión anterior

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

para el caso concreto de la fibra carbonizada ( $r = 7.1 \mu m$ ) y una densidad aparente de  $1.40 \text{ g cm}^{-3}$ , la cuál se determinó por *picnometría de mercurio*.

La densidad aparente de cada fibra se utilizó para determinar la porosidad de las ACFs a partir de la siguiente expresión:

$$\varepsilon = 1 - \left( \frac{\rho_{\text{aparente}}}{\rho_{\text{real}}} \right) \quad (3.14)$$

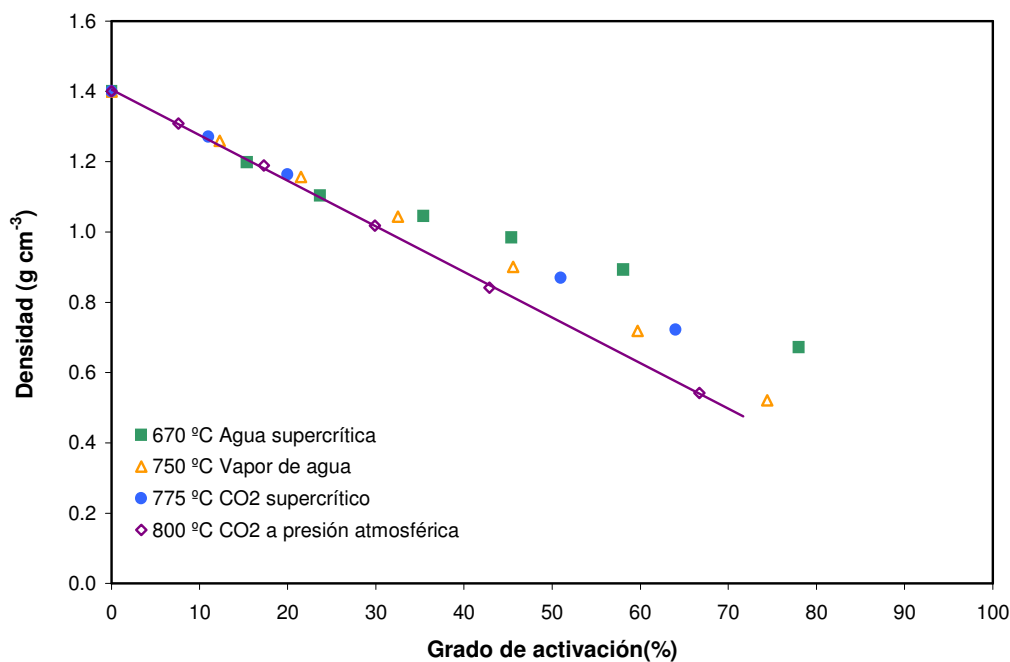
donde  $\rho_{\text{real}}$  es la densidad real de la fibra, que para este estudio se ha tomado la del gráfico,  $2.23 \text{ g cm}^{-3}$ .

En la *tabla 3.3* se recogen los valores de densidad aparente y porosidad para las ACFs preparadas y la fibra carbonizada.

**Tabla 3.3.-** Valor de la densidad aparente y porosidad para la fibra carbonizada y las ACFs preparadas.

<i>Muestra</i>	$\rho_{\text{aparente}} \text{ (g cm}^{-3}\text{)}$	<i>Porosidad</i>
Fibra carbonizada	1.40	0.372
<b>Agua supercrítica</b>		
670SCW15	1.20	0.463
670SCW24	1.10	0.505
670SCW35	1.04	0.531
670SCW45	0.98	0.558
670SCW60	0.86	0.599
670SCW78	0.64	0.698
<b>Vapor de agua</b>		
750S12	1.26	0.435
750S22	1.16	0.481
750S33	1.04	0.532
750S47	0.90	0.596
750S60	0.72	0.678
750S74	0.52	0.766
<b>CO<sub>2</sub> Supercrítico</b>		
775SC11	1.27	0.430
775SC24	1.16	0.478
775SC51	0.87	0.610
775SC64	0.72	0.676
<b>CO<sub>2</sub> a presión atmosférica</b>		
800AT08	1.31	0.413
800AT17	1.19	0.467
800AT30	1.02	0.543
800AT43	0.84	0.623
800AT67	0.54	0.757

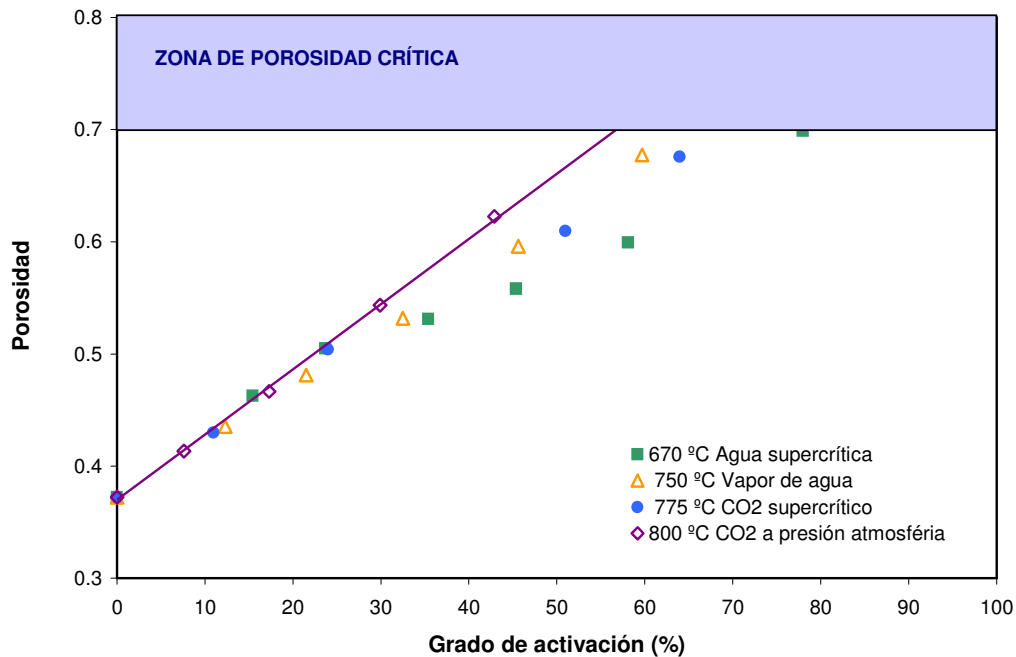
La *figura 3.18* muestra la evolución de la densidad con el grado de activación para las *ACFs* preparadas con los cuatro agentes activantes y la fibra carbonizada.



**Figura 3.18.-** Evolución de la densidad con la activación para las *ACFs* preparadas con los distintos agentes activantes.

Hasta grados de activación del 25% la densidad aparente de las *ACFs* disminuye de manera lineal independientemente del tipo de agente activante. Para grados de activación superiores esta evolución lineal se mantiene para las *ACFs* preparadas con CO<sub>2</sub> a presión atmosférica, mientras que para las preparadas con los otros agentes activantes la disminución de la densidad se hace más lentamente.

Lógicamente la evolución de la porosidad con el grado de activación sigue un comportamiento semejante aunque opuesto al de la densidad aparente. En la *figura 3.19* se muestra dicha evolución.



**Figura 3.19.-** Evolución de la porosidad de las ACFs preparadas con los cuatro agentes activantes con el grado de activación

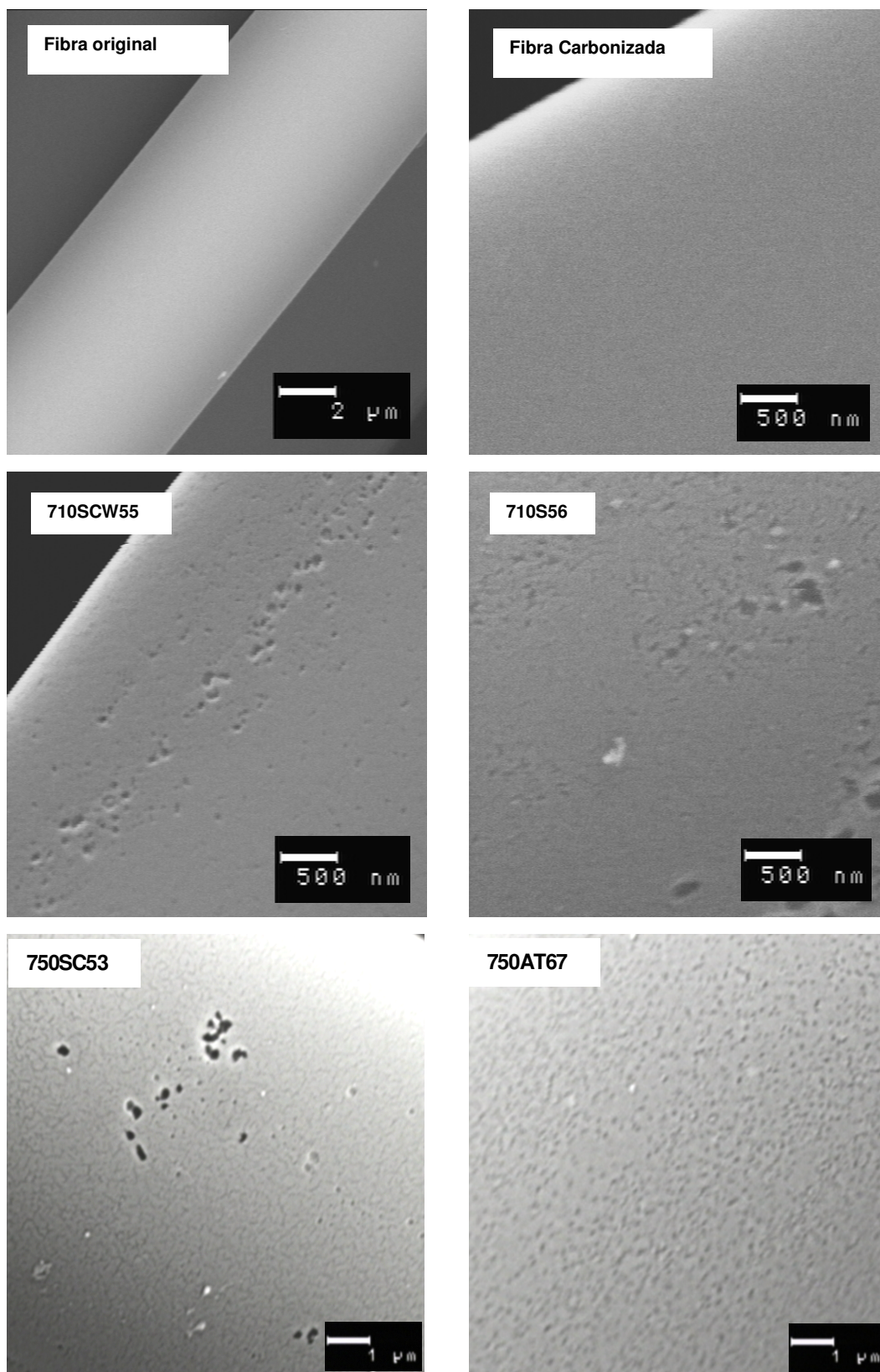
En la gráfica se ha subrayado la zona de porosidad crítica que según diferentes autores [Fuertes et al., 1996] podría ocurrir a valores de porosidad superior a 0.7-0.8.

Puede verse como las ACFs preparadas con CO<sub>2</sub> a presión atmosférica alcanzan la porosidad crítica a grados de activación más bajos que las preparadas con vapor de agua y a su vez que las preparadas con CO<sub>2</sub> supercrítico y agua supercrítica. De tal forma que la fibra 670SCW78, con un grado de activación del 78% no ha alcanzado aún la porosidad crítica, mientras que las ACFs preparadas con CO<sub>2</sub> a presión atmosférica la alcanzan con un grado de activación del 57%.

#### Microscopía y fotografía digital

La microscopía electrónica de barrido (*scanning electron microscopy, SEM*) nos ha permitido ver la evolución que experimenta la superficie externa de la fibra carbonizada a medida que progresa la activación, proporcionando una valiosa información sobre la morfología y la textura de las ACFs.

En la *figura 3.20* se muestran las imágenes SEM de la superficie de la fibra original, carbonizada y cuatro *ACFs* con grados de activación altos, preparadas con cada uno de los agentes activantes.



**Figura 3.20.-** Microscopía electrónica de barrido de la fibra original, fibra carbonizada y cuatro ACFs preparadas con los distintos agentes activantes.

La fibra original, *Novoloid*, es una fibra cilíndrica, de 17  $\mu\text{m}$  de diámetro medio, con una superficie completamente lisa y uniforme. Después del proceso de carbonización conserva su forma cilíndrica, con un diámetro ligeramente menor, 14.2  $\mu\text{m}$ , y su superficie sigue siendo muy uniforme aunque algo rugosa.

Tras los sucesivos tratamientos con los cuatro agentes activantes las fibras activadas mantienen la forma cilíndrica pero la superficie se altera de forma diferente. Con los dos agentes activantes en estado supercrítico, la superficie de las *ACFs* se vuelve algo más rugosa, a la vez que aparecen zonas fuertemente erosionadas. Por el contrario, en las *ACFs* preparadas con vapor de agua y  $\text{CO}_2$  a presión atmosférica, la rugosidad de la superficie es mayor, estando uniformemente distribuida en las *ACFs* activadas con  $\text{CO}_2$ .

El carácter diferenciador de los agentes activantes también queda patente en el distinto aspecto del cordón de fibra carbonizada después de ser sometido al proceso de activación y que aparece recogido en las fotografías digitales de la *figura 3.21*.



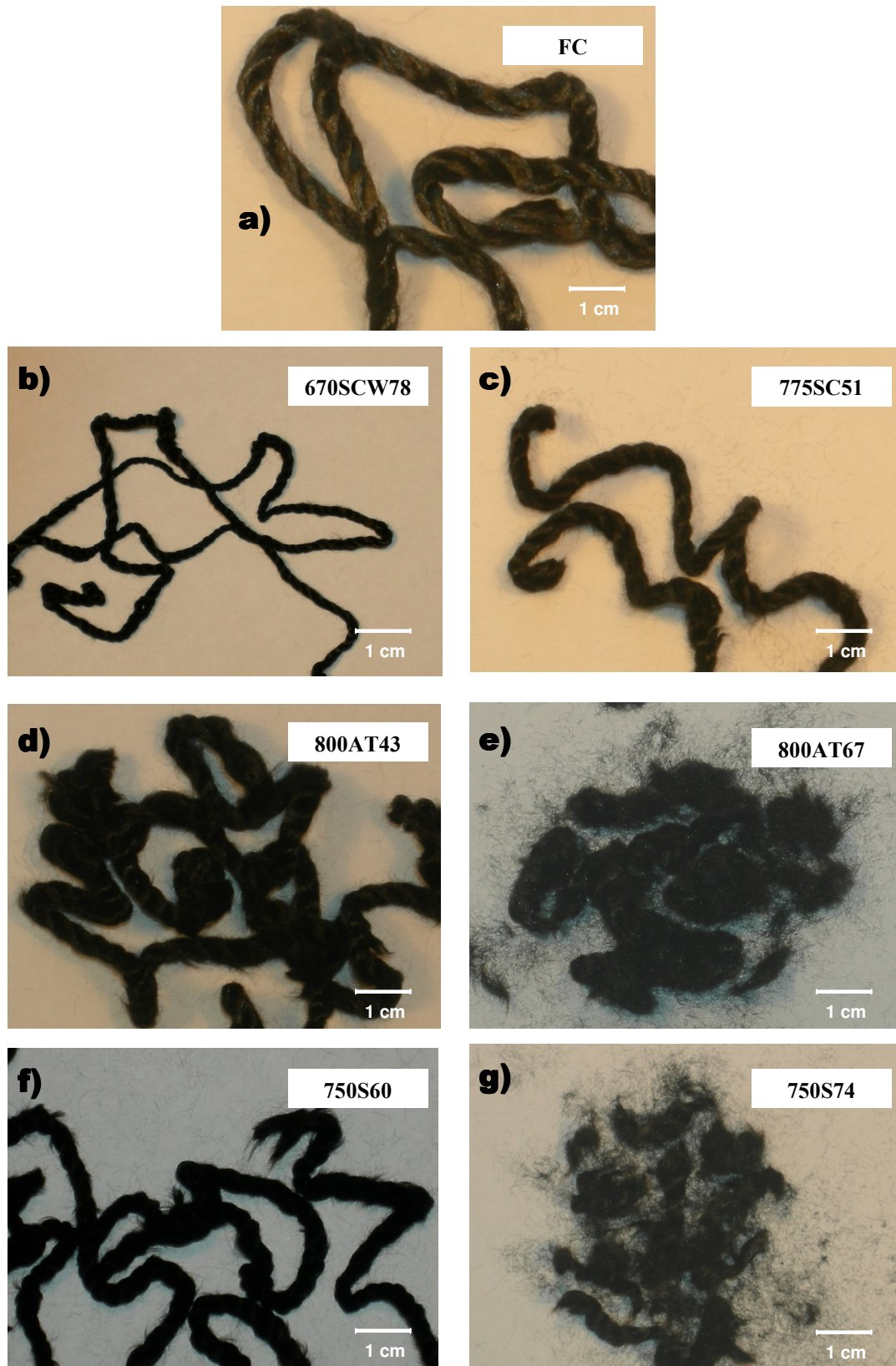


Figura 3.21.- Fotografía digital de la FC y seis ACFs preparadas activantes.

En ellas puede verse como, cuando la activación se realiza con agua y CO<sub>2</sub> supercríticos, *fotografías b y c*, el cordón permanece entero, pero experimenta un enorme adelgazamiento con agua supercrítica y menor cuando el agente activante es CO<sub>2</sub>.

Cuando se utiliza CO<sub>2</sub> a presión atmosférica, *fotografías d y e*, se observa que para grados de activación bajos o moderados, *fotografía d*, el cordón permanece entero y prácticamente no cambia de grosor. Sin embargo, cuando el grado de activación es alto, *fotografía e*, el cordón se rompe y aparece una gran cantidad de fibras fragmentadas. Una situación parecida ocurre con las fibras activadas con vapor de agua, *fotografías f y g*. Si bien en este caso, el cordón si parece experimentar un ligero adelgazamiento con la activación apareciendo también una gran cantidad de fragmentos a grados de activación altos.

Una información aún más valiosa, para esclarecer el modo en que gasifican los agentes activantes, la proporciona el análisis de las imágenes SEM de los extremos de las fibras fracturadas. Estas imágenes nos permiten ver como ha ido evolucionando la estructura interna de la fibra durante la activación con cada uno de los agentes activantes.

La fibra carbonizada, *figura 3.22*, muestra una estructura interna muy sólida y compacta. Cuando esta es atacada intensamente con agua supercrítica, *figura 3.23*, experimenta un gran deterioro, presentando un aspecto macroscópicamente muy poroso. Internamente los poros mayores se distribuyen perimetralmente en *forma de corona* y los más pequeños se concentran en el corazón de la fibra.

La fibra gasificada con CO<sub>2</sub> supercrítico, *figura 3.24*, también es macroscópicamente porosa, si bien ahora el grado de porosidad es menor, presentando poros muy grandes y prácticamente nada de poros pequeños. Esto hace que la fibra conserve algo del aspecto sólido y compacto que tenía antes de la gasificación. Ahora se puede ver como la porosidad es también mayor en la parte externa adoptando los poros una *distribución radial*, con la zona central menos erosionada.

Las fibras activadas con vapor de agua y CO<sub>2</sub> a presión atmosférica muestran una estructura interna muy distinta a la de las fibras activadas con los fluidos supercríticos, *figura 3.25 y 3.26*. Ahora la estructura es más esponjosa y ligera. Sorprende enormemente como a pesar del gran deterioro interno que experimenta la fibra, su superficie externa permanece prácticamente inalterada, sobre todo en el caso de la fibra activada con CO<sub>2</sub>. De tal forma que de la sola observación de la superficie externa resulta imposible de imaginar lo que ha ocurrido en el interior. También sorprende que después del alto grado de activación y del enorme deterioro sufrido por las fibras estas conserven la forma cilíndrica.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

Por último, en la *figura 3.27*, se muestran las imágenes de varios fragmentos de fibras recogidas después de una prolongada activación (67%) a 800 °C con CO<sub>2</sub> a presión atmosférica. Las imágenes sugieren que en las fibras altamente activadas aparecen zonas con porosidad crítica, que si son lo suficientemente extensas conducen a la fractura de las mismas y si son más reducidas al desprendimiento de pequeños fragmentos.

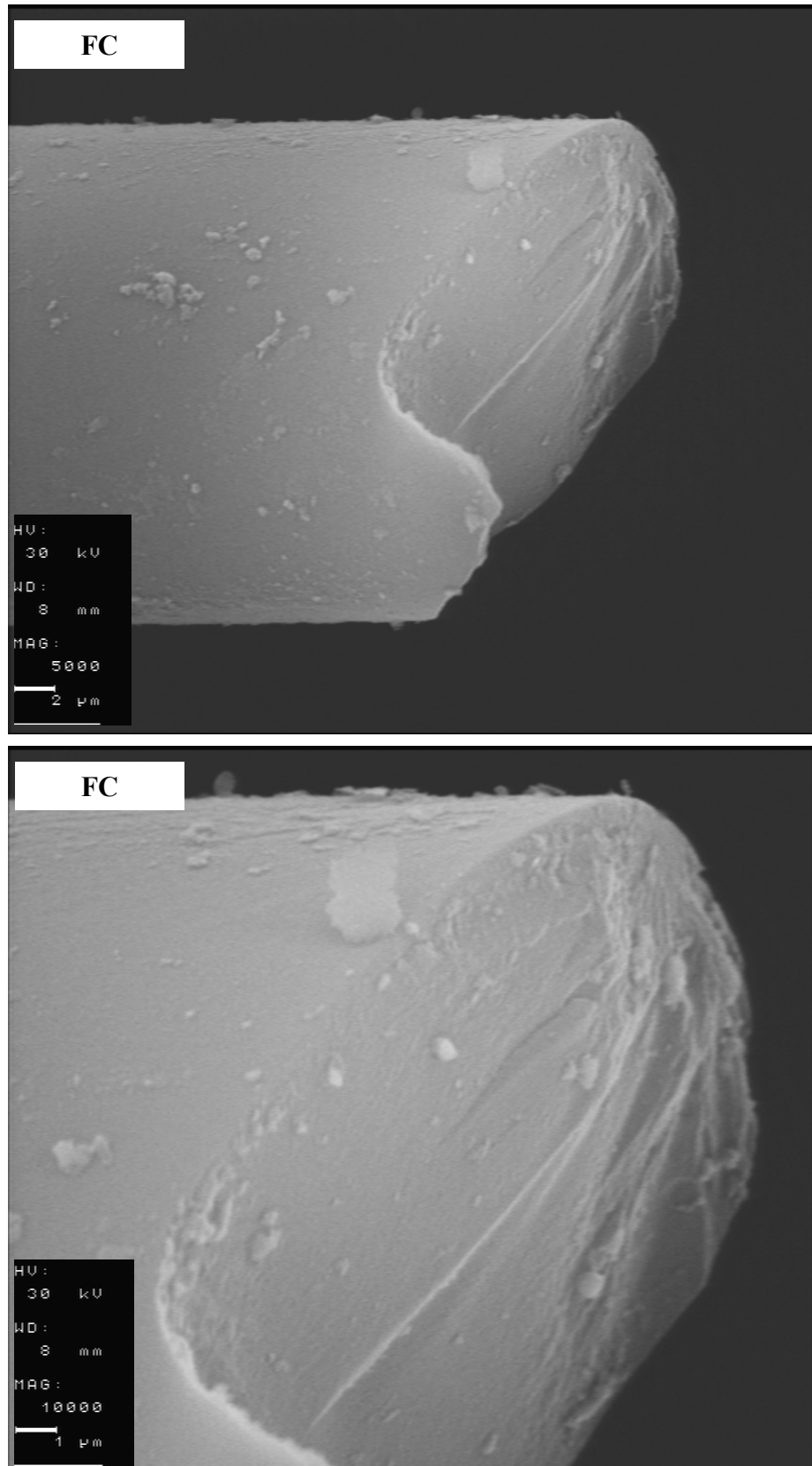


Figura 3.22.- Microscopía electrónica del extremo de la fibra carbonizada.

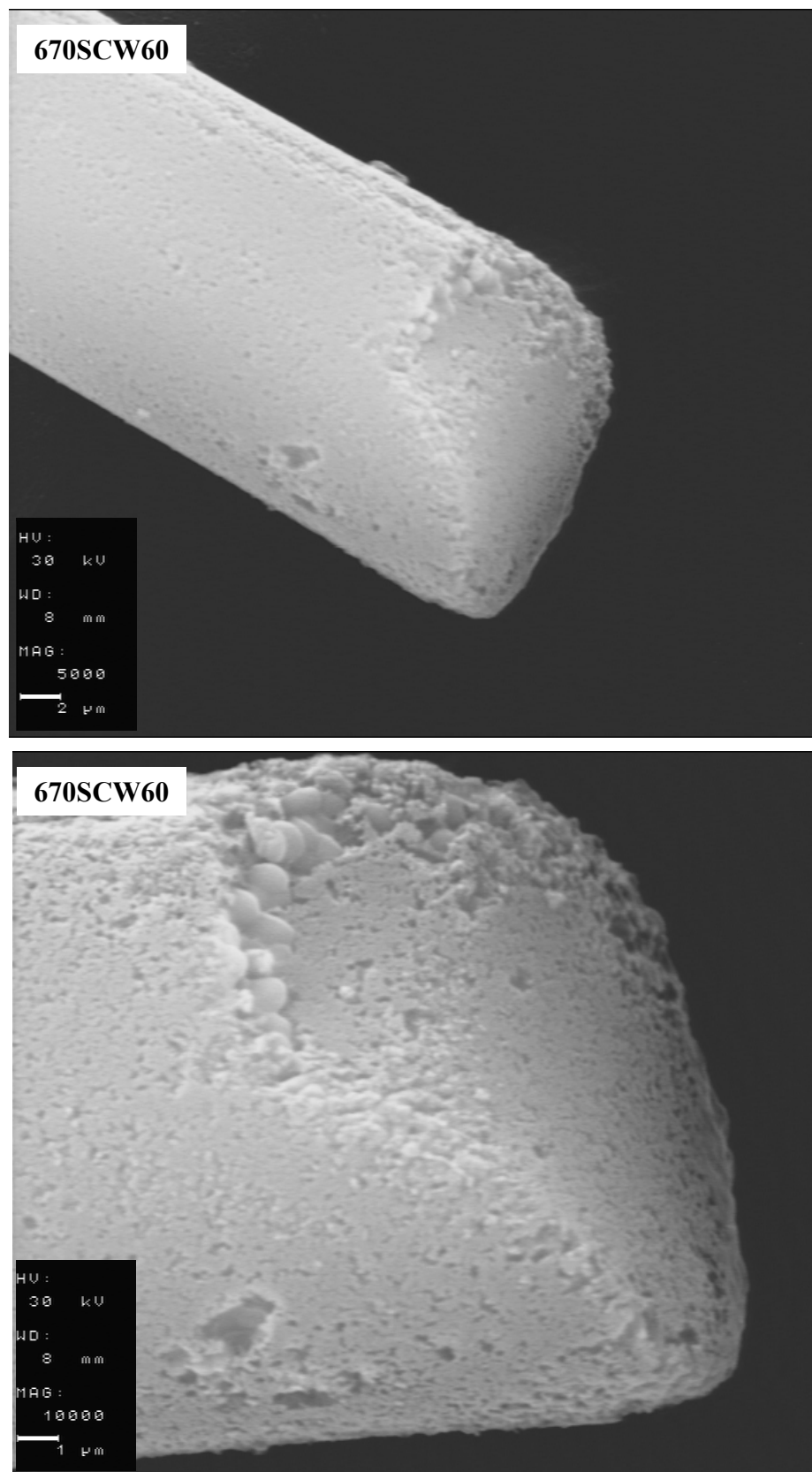


Figura 3.23.- Microscopia electrónica del extremo de la ACF 670 SCW60.



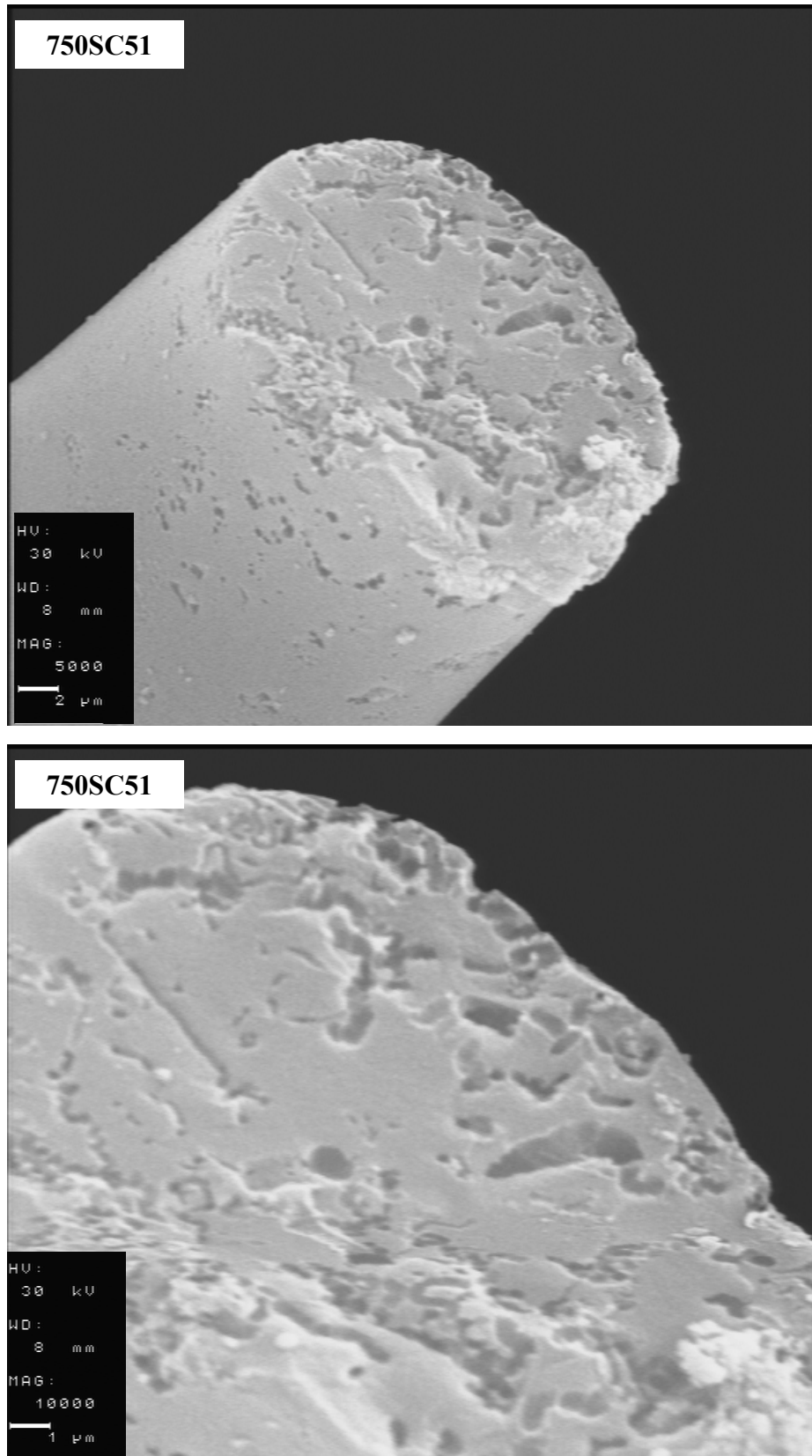


Figura 3.24.- Microscopía electrónica del extremo de la ACF 750SC51.

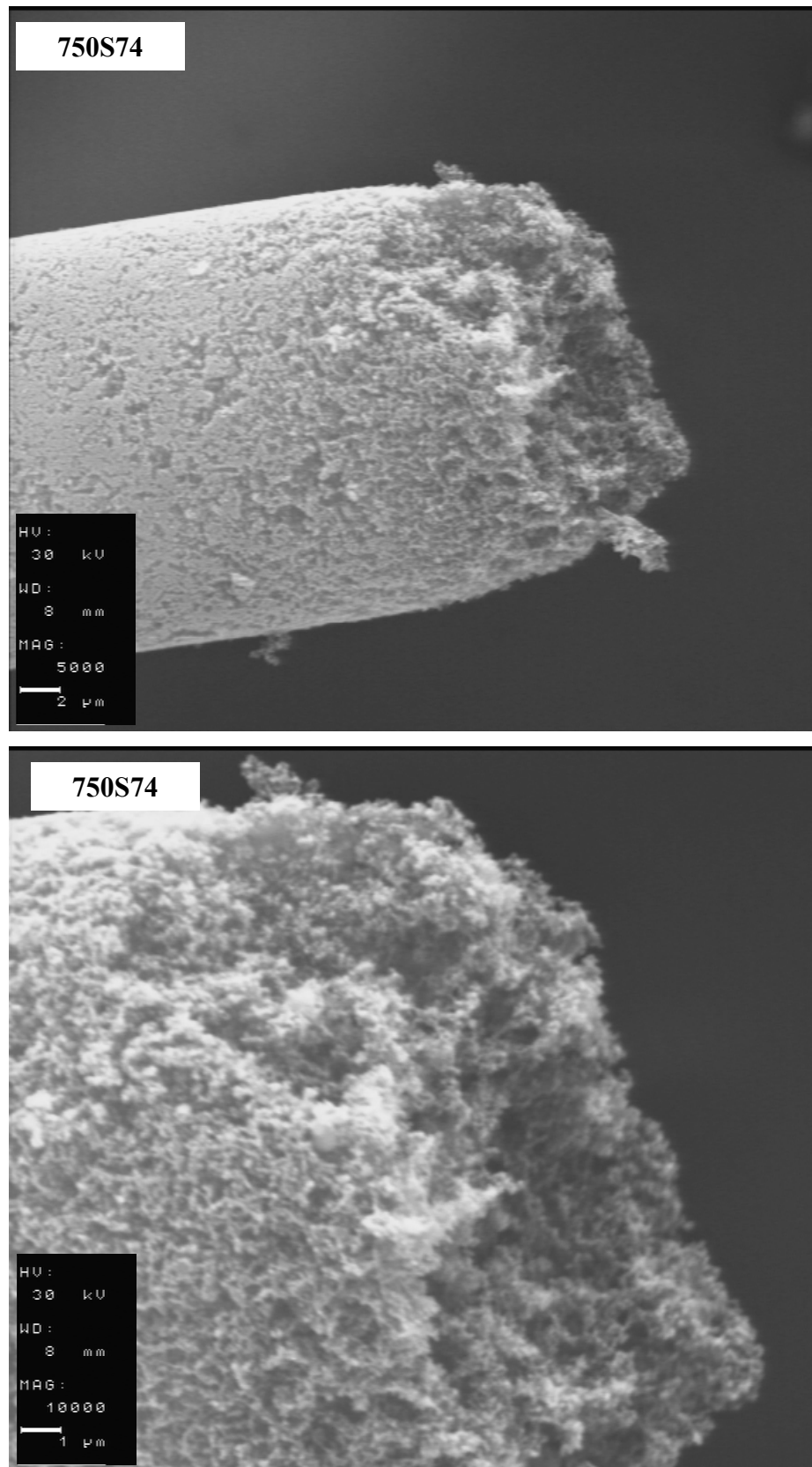


Figura 3.25.- Microscopía electrónica del extremo de la ACF de la 750S74.

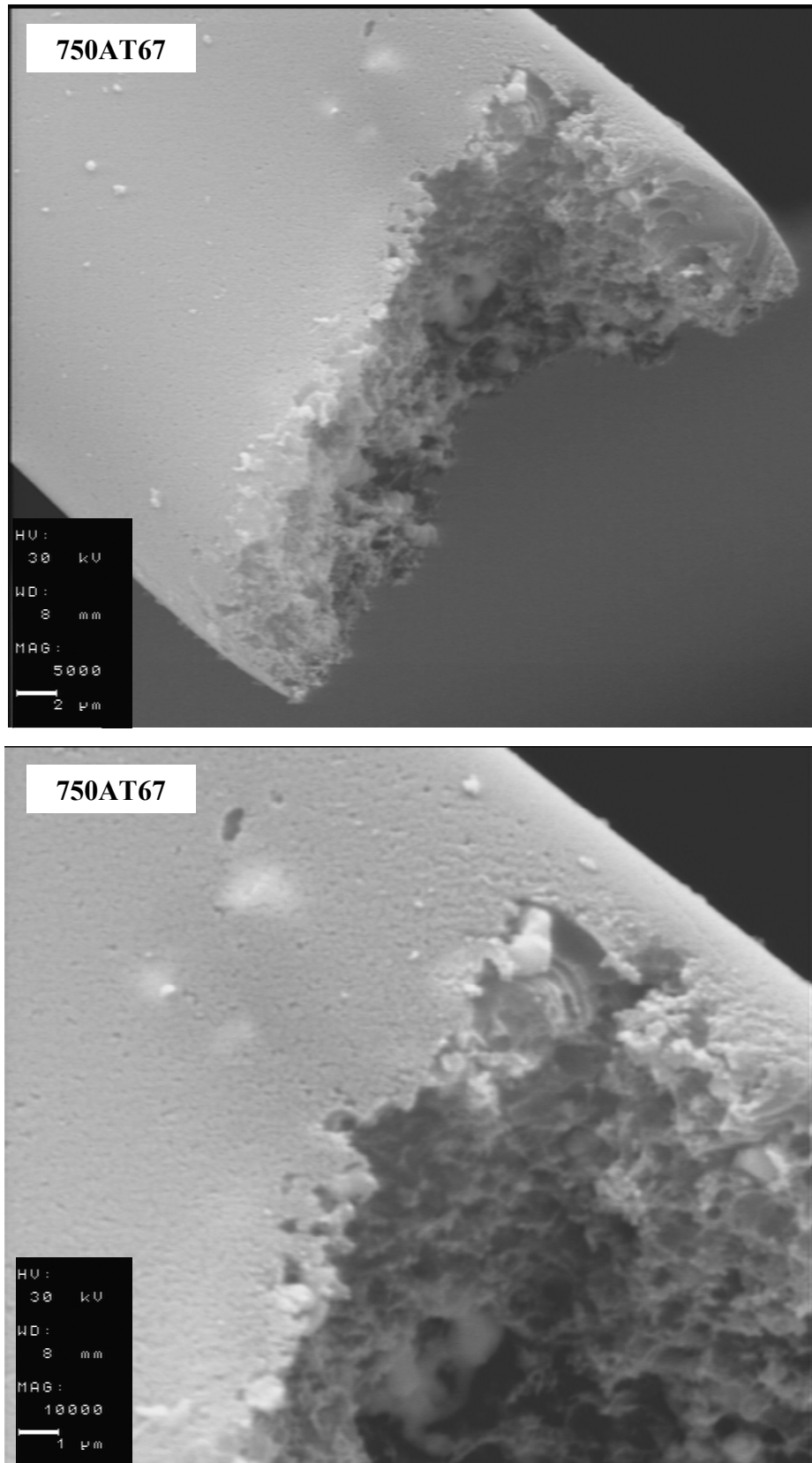


Figura 3.26.- Microscopía electrónica del extremo de la ACF 750AT67.



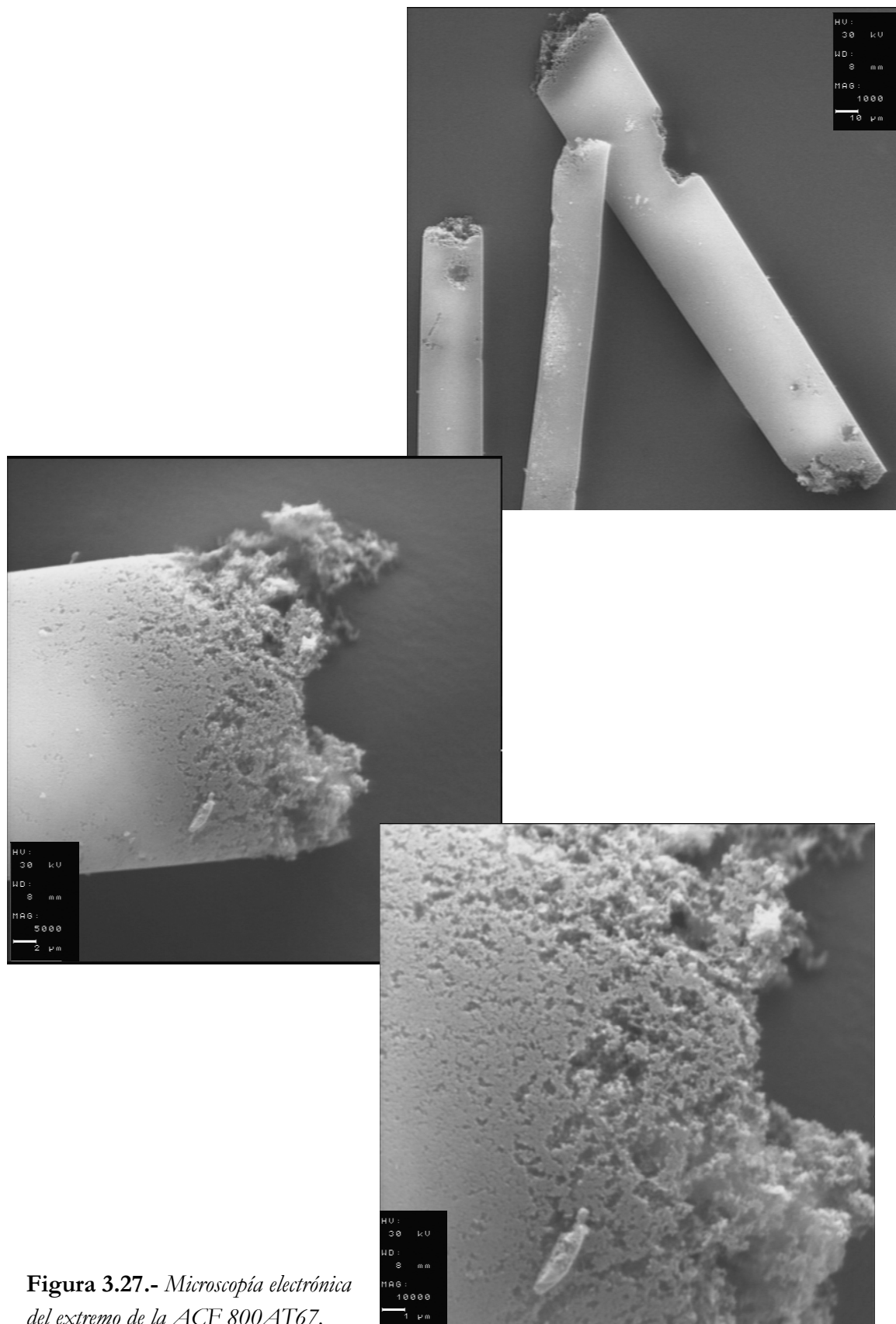


Figura 3.27.- Microscopía electrónica del extremo de la ACF 800 AT67.

Todos los resultados y las observaciones recogidos a lo largo de este Apartado nos conducen a la proposición de un modelo macroscópico de gasificación, capaz de explicar la diferente forma de gasificar de los cuatro agentes activantes utilizados.

El modelo inspirado en la *Teoría de Percolación*, concede un papel determinante a la porosidad crítica y a la forma de alcanzarla.

Como ya hemos comentado, cuando la velocidad de reacción es muy grande (caso de la gasificación con agua supercrítica y algo menos con CO<sub>2</sub> supercrítico), existirá un gradiente de concentración del agente activante en el interior de la fibra, que hará que la velocidad de reacción sea más elevada en la zona externa. De esta forma, la gasificación ocurrirá en un frente, más o menos ancho, que se desplazará en el tiempo desde la corteza de la fibra hasta su núcleo. En esa zona de máxima reactividad se alcanzará pronto la porosidad crítica y la fibra empezará a perder masa externa por fragmentación perimetral, disminuyendo así su diámetro (*gasificación externa*). Como hemos podido comprobar experimentalmente, esta disminución es mayor en las fibras activadas con agua supercrítica que con CO<sub>2</sub> supercrítico, al ser el agua supercrítica más reactiva.

A la vez que la fibra disminuye su diámetro, también aumenta lentamente su porosidad en la parte más interna, de tal forma que cuando la porosidad alcanza la porosidad crítica, se fractura. Esto explicaría el hecho de que no hayamos encontrado fibras activadas con diámetros muy pequeños, ya que antes de alcanzar estos diámetros la porosidad de la fibra llega a los niveles críticos y se fractura. De esta forma, se explica el estrechamiento de las distribuciones muestrales de los diámetros de las fibras encontradas en la activación con agua supercrítica y con CO<sub>2</sub> supercrítico (*figura 3.9*).

Cuando la velocidad de reacción es muy lenta, caso de la gasificación con CO<sub>2</sub> a presión atmosférica, la concentración del agente activante será la misma en cualquier parte del interior de la fibra. De esta forma, la gasificación se realizará de forma homogénea desarrollando una porosidad uniforme (*gasificación interna*). Este desarrollo de la porosidad continuará hasta que alcance el valor crítico y entonces la fibra se romperá. En estas condiciones prácticamente no hay *gasificación externa* y la fibra mantiene constante su diámetro durante toda a activación.

Una situación intermedia ocurre en la gasificación con vapor de agua a presión atmosférica. Al ser la velocidad de gasificación algo mayor que con CO<sub>2</sub> a presión atmosférica, la gasificación no es totalmente homogénea, gasificándose algo más rápida la parte externa, por lo que habrá algo de gasificación externa y por consiguiente una ligera disminución del diámetro de la fibra durante la activación.

### 3.3.-CARACTERIZACIÓN TEXTURAL

Como ya se ha comentado, la adsorción física de gases es la técnica más empleada para la caracterización de sólidos porosos [Gregg and Sing, 1982], habiéndose propuesto el uso de diferentes adsorbibles tales como N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar, He, CH<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, etc. De todos ellos, el N<sub>2</sub> a 77 K es el más empleado, siendo también el más recomendado [Rouquerol et al., 1999]. La ventaja de este adsorbible es que cubre un amplio intervalo de presiones relativas, desde 10<sup>-8</sup> hasta 1, lo que permite investigar un margen de porosidad muy grande. Sin embargo, tiene la desventaja que cuando se emplea con sólidos microporosos, aparecen limitaciones difusionales en poros inferiores a 0.7 nm [Rodríguez-Reinoso and Linares-Solano, 1998].

Para solucionar este problema se recomienda el uso de otros adsorbibles como el CO<sub>2</sub> a 273 K. Aunque el tamaño de la molécula de CO<sub>2</sub>, 0.330 nm, es semejante al de la molécula de N<sub>2</sub>, 0.364 nm, la adsorción de CO<sub>2</sub> tiene lugar a una temperatura muy superior, 273 K, por lo que posee una energía cinética mayor que le permite penetrar en poros más estrechos que la molécula de N<sub>2</sub> a 77 K [Sing, 1989]. De modo que la adsorción de estos dos gases proporciona información complementaria, mientras que el N<sub>2</sub> se adsorbe en poros mayores a 0.7 nm, la adsorción de CO<sub>2</sub> tiene lugar en microporos menores de 0.7 nm [Cazorla-Amorós et al., 1996; 1998].

Por todo ello, para hacer un estudio riguroso de las características texturales de las fibras de carbón activadas obtenidas se realizaron las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K y de adsorción CO<sub>2</sub> a 273 K.

### FIBRAS ACTIVADAS CON AGUA SUPERCRÍTICA Y VAPOR DE AGUA

#### Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K

La *figura 3.28* muestra algunas de las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K (medidas en condiciones estándar: 273 K y 760 mmHg) para las series de ACFs preparadas con agua supercrítica y vapor junto con la fibra carbonizada (FC). En las dos primeras gráficas se comparan las isothermas de las fibras preparadas con los dos agentes activantes y la misma temperatura, 670 y 710 °C, mientras que las dos últimas gráficas recogen las isothermas de las fibras activadas con agua supercrítica a 630 °C y vapor a 750 °C, respectivamente. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC [Sing et al., 1985], todas ellas son del tipo I, representativas de los sólidos microporosos.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

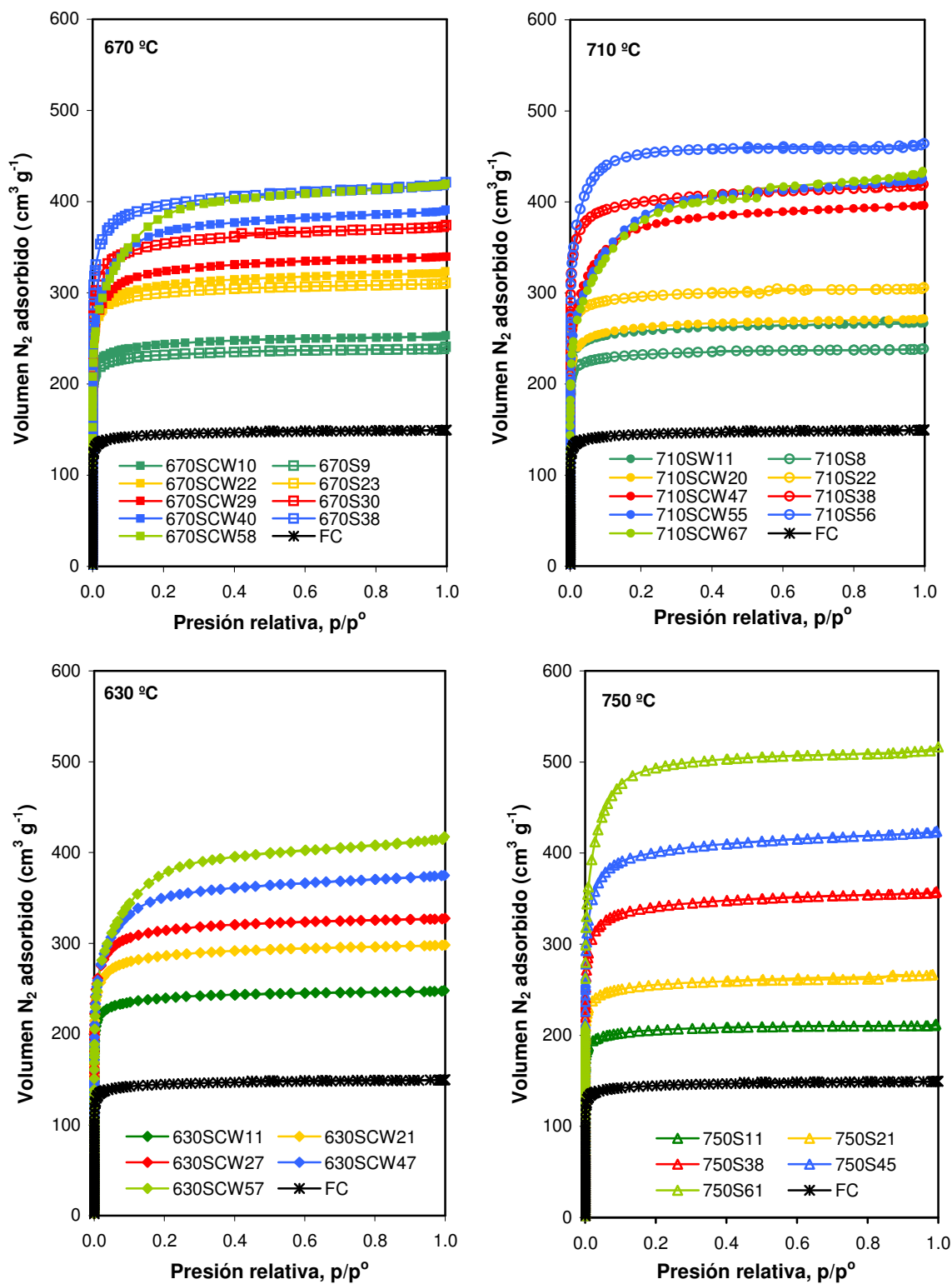


Figura 3.28.- Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de las ACFs preparadas con agua supercrítica y con vapor de agua.

En todas las series la capacidad de adsorción de  $N_2$  aumenta progresivamente con el grado de activación en todo el rango investigado. Desde los primeros momentos de la activación hasta grados de activación próximos al 25%, las ACFs preparadas con agua supercrítica adsorben mayor cantidad de  $N_2$ . A partir de ese grado de activación son las ACFs preparadas con vapor las que adsorben mayor cantidad. Esa diferencia se hace más acusada al aumentar el grado de activación.

En todas las isothermas se observa una subida muy rápida a presiones relativas muy bajas y un codo muy pronunciado, aunque se pueden hacer distinciones en función del agente activante. En la activación con agua supercrítica el codo se abre y la meseta se hace más pronunciada al aumentar el grado de activación, indicando un ensanchamiento de la microporosidad.

Sin embargo, en la activación con vapor este cambio de la isoterma es menos pronunciado y se atribuye a un menor ensanchamiento de la microporosidad. Un comportamiento similar ha sido observado por numerosos autores en la preparación de materiales carbonosos adsorbentes [Muñoz-Guillena et al., 1992; Alcañiz-Monge et al., 1994; Blanco-López et al., 2000; Carrott et al., 2001].

#### **Parámetros texturales**

El análisis de las isothermas de acuerdo con los modelos BET, DR y DFT nos ha permitido caracterizar texturalmente las diferentes fibras.

El modelo de Brunauer, Emmet y Teller, es el procedimiento más empleado en la determinación del área superficial de sólidos. En la *figura 3.29* se representa el área superficial ( $S_{BET}$ ) frente al grado de activación para las seis series preparadas a las distintas temperaturas de activación.

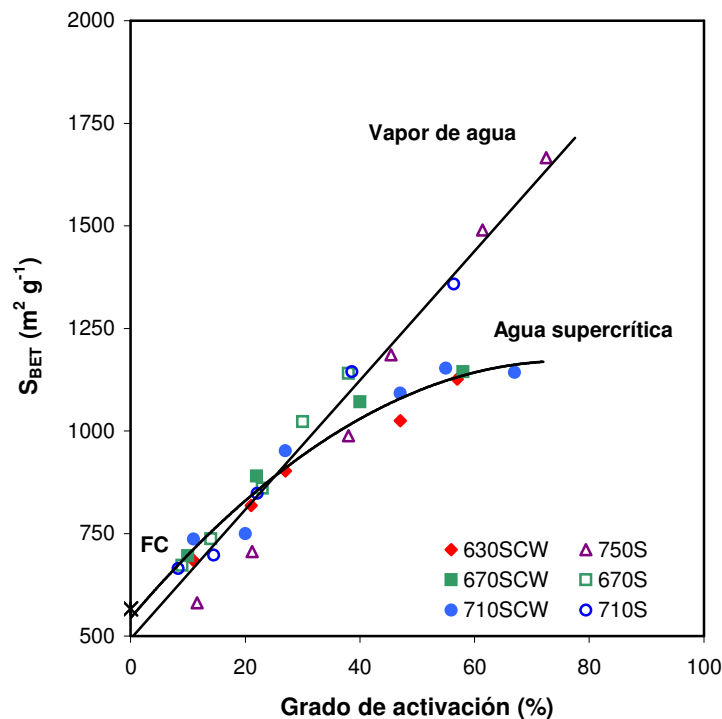


Figura 3.29.- Representación de la  $S_{BET}$  frente al grado de activación.

Cuando la activación se lleva a cabo con agua supercrítica el área superficial específica crece rápidamente en los primeros momentos de la activación, alcanzando un valor máximo entorno al 55-60% y después tiende a estabilizarse.

Por el contrario, en las series preparadas con vapor el área superficial específica aumenta con el grado de activación de manera lineal. El mismo comportamiento fue observado por Gaur et al., 2006, en la preparación de fibras de carbón activadas empleando vapor de agua, sugiriendo que la activación ocurre principalmente en el interior de las ACFs provocando un incremento en el área superficial.

Cuando se comparan los valores de la  $S_{BET}$  de las ACFs preparadas con los dos agentes activantes se comprueba que hasta grados de activación entorno al 40% las fibras preparadas con agua supercrítica presentan valores ligeramente superiores o iguales a las fibras preparadas con vapor. Para grados de activación superiores, en las fibras activadas con vapor, la  $S_{BET}$  continúa aumentando de manera lineal mientras que en las preparadas con agua supercrítica el aumento es mucho menor. Cai et al., 2004, en su trabajo de preparación de carbones activados en forma de microesferas con estos dos agentes activantes encontraron resultados similares a los obtenidos en este Trabajo.

Sin embargo, hay que tener en cuenta que ese decaimiento no es del todo real, si tenemos en cuenta que con agua supercrítica, a partir del 25% de gasificación, la gasificación externa aumenta rápidamente.

En la *tabla 3.4* se dan los valores de los parámetros  $-S_{BET}$ , obtenida a partir de la ecuación linealizada BET (*ecuación 2.5*),  $-V_o$ ,  $E_o$ - obtenidos a partir de la ecuación de DR (*ecuación 2.11*), junto con los valores de anchura media de poro  $-L-$  (*ecuación 2.13 y 2.14*), el volumen total de poro  $-V_t-$ , (*ecuación 2.16*) y el volumen de mesoporo  $-V_{meso}-$  (*ecuación 2.17*). Estos valores han sido calculados empleando un valor de la densidad de  $N_2= 0.818 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  y un factor  $\beta= 0.34$ .

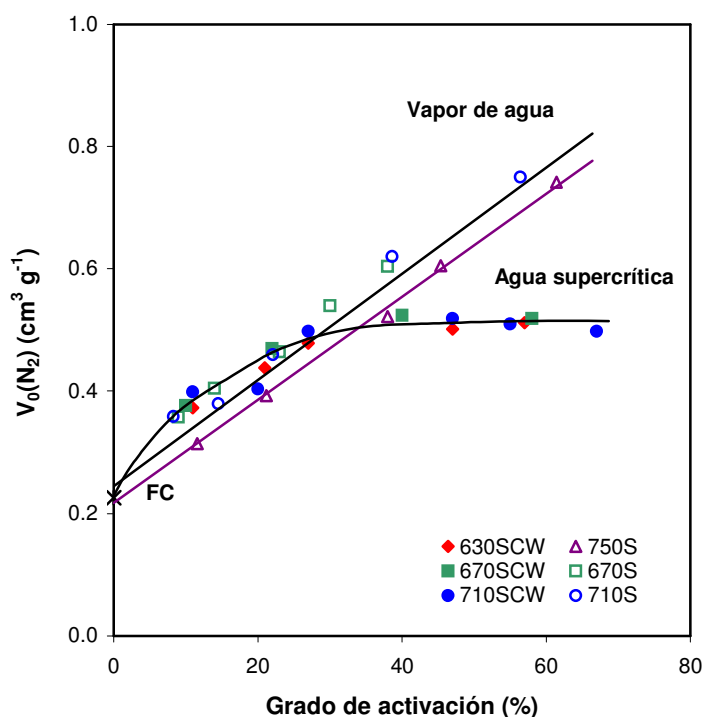
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 3.4.-** Parámetros texturales de las ACFs preparadas con agua supercrítica y vapor de agua.

Muestra	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_0(N_2)$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$V_{T(0.95)}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$V_{meso}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$E_0$ ( $kJ mol^{-1}$ )	$L_{(S-B)}$ (nm)
Fibra carbonizada	566	0.226	0.228	0.002	27.77	0.66
<b>Agua Supercrítica</b>						
630SCW11	684	0.372	0.377	0.005	27.00	0.69
630SCW21	818	0.439	0.454	0.015	24.07	0.85
630SCW27	903	0.479	0.499	0.020	22.12	1.01
630SCW47	1025	0.502	0.571	0.069	19.49	1.23
630SCW57	1126	0.512	0.630	0.118	18.44	1.30
670SCW10	696	0.376	0.385	0.009	27.03	0.69
670SCW22	890	0.470	0.490	0.020	23.04	0.93
670SCW29	932	0.488	0.517	0.029	21.56	1.06
670SCW40	1071	0.524	0.593	0.069	19.66	1.22
670SCW45	1111	0.512	0.596	0.084	19.29	1.24
670SCW58	1145	0.519	0.636	0.117	18.81	1.28
710SCW11	736	0.398	0.407	0.009	27.32	0.68
710SCW20	749	0.403	0.414	0.011	25.03	0.79
710SCW27	952	0.498	0.528	0.030	25.03	0.79
710SCW47	1092	0.519	0.604	0.085	19.42	1.24
710SCW55	1153	0.510	0.647	0.137	18.42	1.30
710SCW67	1143	0.498	0.654	0.204	18.16	1.32
<b>Vapor de Agua</b>						
670S09	672	0.357	0.364	0.007	27.60	0.67
670S14	737	0.404	0.408	0.004	26.90	0.69
670S23	860	0.465	0.473	0.008	25.85	0.75
670S30	1023	0.540	0.568	0.028	24.34	0.84
670S38	1140	0.604	0.637	0.033	22.85	0.94
710S08	664	0.358	0.363	0.005	27.68	0.66
710S15	697	0.379	0.382	0.003	26.40	0.74
710S22	841	0.460	0.465	0.005	25.83	0.75
710S39	1144	0.618	0.638	0.02	23.72	0.88
710S56	1356	0.672	0.706	0.034	20.54	1.18
750S12	581	0.315	0.321	0.006	27.57	0.67
750S21	706	0.392	0.406	0.014	26.36	0.72
750S38	988	0.522	0.545	0.023	24.07	0.85
750S45	1186	0.606	0.644	0.038	22.22	0.99
750S61	1490	0.715	0.782	0.067	19.54	1.23

La dependencia del volumen de microporo determinado por  $N_2$ ,  $V_0(N_2)$ , con el grado de activación para las ACFs preparadas con los dos agentes activantes se muestra en la figura 3.30.





**Figura 3.30.-** Evolución del volumen de microporo determinado por adsorción de  $N_2$  frente al grado de activación.

En las series preparadas con agua supercrítica  $V_0(N_2)$  crece rápidamente en los primeros momentos de la activación, menores al 30%, presentando valores ligeramente superiores o iguales a las fibras activadas con vapor. Para grados de activación mayores, en las fibras preparadas con agua supercrítica los valores de  $V_0(N_2)$  crecen lentamente, llegando a estabilizarse a grados altos de activación, mientras que en las fibras preparadas con vapor el aumento continúa siendo lineal, incluso a grados de activación altos.

Esta evolución de la microporosidad puede ser debida a que al principio de la activación el aumento de  $V_0(N_2)$  se debe a la eliminación de los átomos de carbono que restringen la entrada del adsorbible en el interior de la porosidad incipiente de la fibra carbonizada. A medida que progresa la activación se produce la apertura de los poros, llegando a ser el ensanchamiento de los poros, el mecanismo predominante a grados de activación elevados [Rodríguez-Reinoso, 1991].

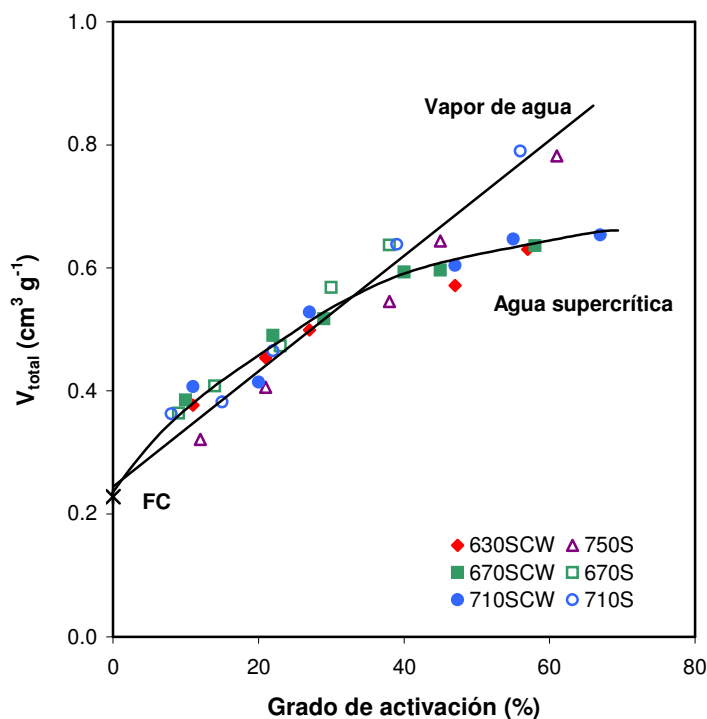
Villar-Rodil et al., 2002 y Alcañiz-Monge et al., 1994, en sus estudios de activación de ACFs con vapor de agua encontraron resultados similares a los de este trabajo.

El efecto de la temperatura de activación sobre el volumen de microporo es poco significativo, únicamente en las fibras preparadas con vapor se observa que la serie

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

preparada a 750 °C presenta valores de  $V_0(N_2)$  ligeramente inferiores a las otras dos series. Este efecto se hace menos acusado a grados de activación altos. Esto puede ser atribuido a que cuando se emplean temperaturas bajas, la activación tiene lugar de forma más lenta y uniforme con un menor gradiente de concentración del reactivo en el interior del poro, lo cuál se traduce en volúmenes de microporo mayores [Rodríguez-Reinoso, 2000].

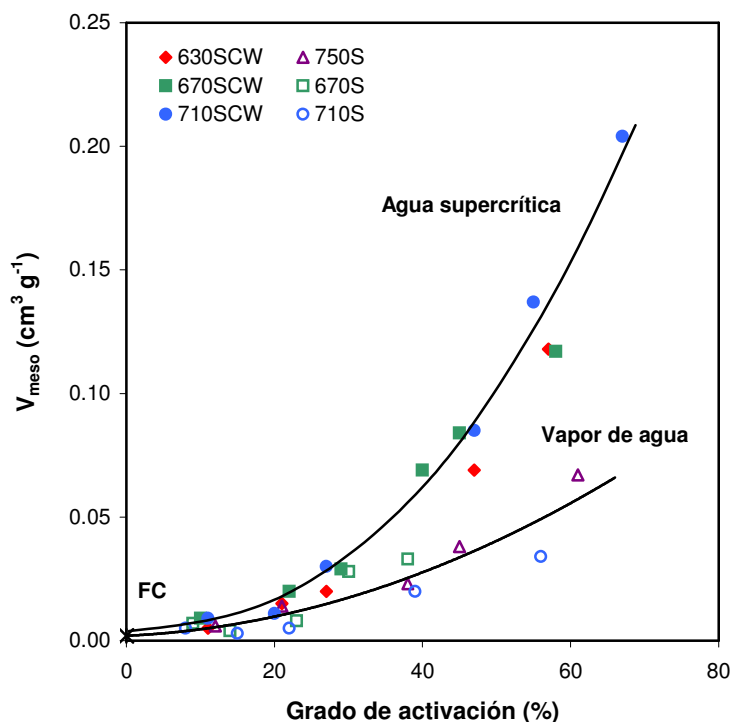
La *figura 3.31* recoge la dependencia del volumen total de poro,  $V_t$ , con el grado de activación.



**Figura 3.31.-** Evolución del  $V_t$  frente al grado de activación para las ACFs preparadas con agua supercrítica y vapor.

Las ACFs preparadas con agua supercrítica muestran un crecimiento progresivo con la activación, hasta grados de activación entorno al 30%, con valores ligeramente superiores o iguales a las preparadas con vapor. Para grados de activación mayores este crecimiento es menos acusado. Sin embargo, en las fibras preparadas con vapor  $V_t$  continúa aumentando de manera prácticamente lineal.

Durante el proceso de activación además de la microporosidad también se desarrolla algo de mesoporosidad. En la *figura 3.32* se recoge la variación del volumen de mesoporo,  $V_{meso}$ , con el grado de activación para las ACFs preparadas con los dos agentes activantes.



**Figura 3.32.-** Evolución de  $V_{meso}$  frente al grado de activación para las ACFs preparadas con los dos agentes activantes.

El desarrollo de mesoporosidad a medida que avanza la activación es muy diferente en función del agente activante. Las fibras preparadas con agua supercrítica experimentan un aumento del  $V_{meso}$  con el grado de activación, siendo más significativo a partir de aproximadamente el 40% de activación. Por el contrario, en las fibras preparadas con vapor, el desarrollo de mesoporosidad es muy escaso incluso a altos grados de activación, donde se llega a un valor de  $0.067 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Para la serie preparada con agua supercrítica se alcanzan valores muy superiores,  $0.156 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .

La energía característica de adsorción,  $E_0$ , nos informa sobre la fuerza de interacción entre las moléculas de adsorbato y las paredes del adsorbente, por lo que valores elevados corresponden a los poros más estrechos [Gregg and Sing, 1982]. En la *Tabla 3.4* se recogen los valores de este parámetro para todas las series de ACFs preparadas. Independientemente del agente activante y de la temperatura de activación, a medida que aumenta el grado de activación disminuye el valor de  $E_0$ , lo que indica una disminución de la fuerza de interacción adsorbente-adsorbato.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

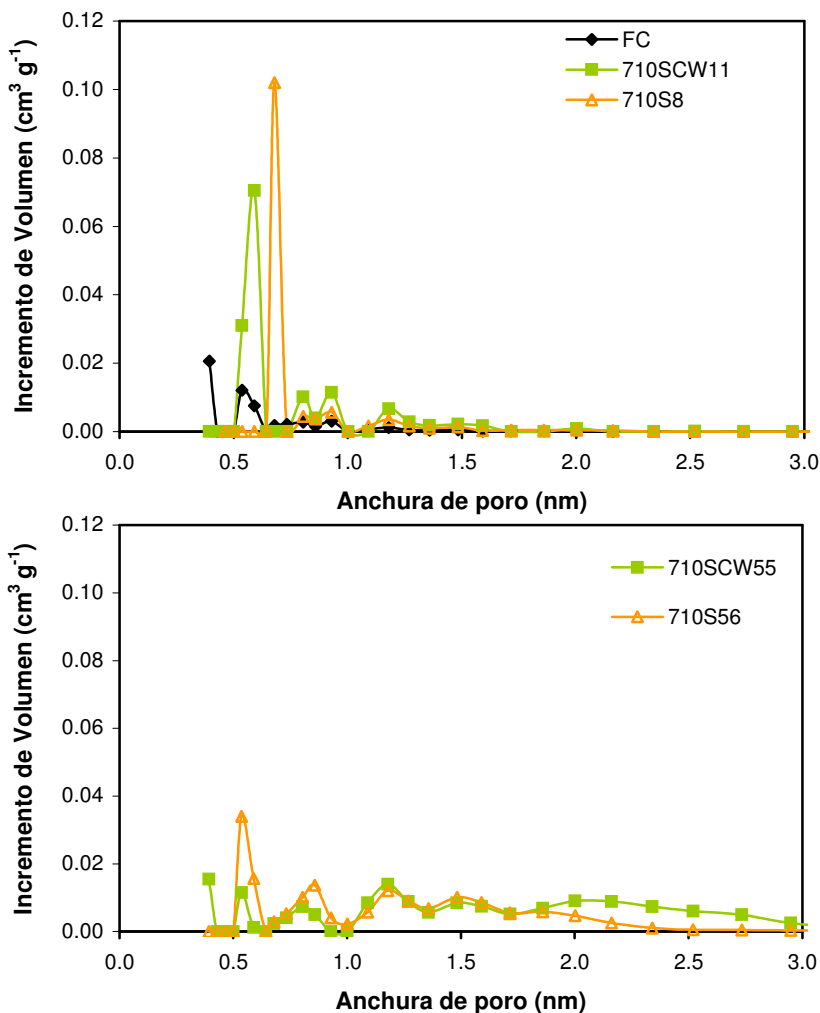
Las fibras preparadas con vapor presentan valores de  $E_0$  superiores a las preparadas con agua supercrítica hasta grados de activación altos donde el valor prácticamente coincide.

A partir del valor de la energía característica se ha determinado la anchura media de microporo,  $L$ . (Tabla 3.4)

Cuando la preparación se llevó a cabo con vapor, se observa un aumento uniforme de  $L$  a medida que progresa la activación. Por el contrario, en las ACFs preparadas con agua supercrítica el aumento es más acusado al comienzo de la activación y después prácticamente permanece constante.

#### Distribución de tamaño de poro por DFT

La teoría de la DFT se ha convertido en un elemento clave en la caracterización de sólidos porosos, permitiendo el análisis tanto de la microporosidad como de la mesoporosidad. A continuación se muestran las distribuciones de tamaño de poro de ACFs preparadas con los dos agentes activantes y grados de activación semejantes, figura 3.33



**Figura 3.33.**-*Distribución de tamaño de poro según la teoría DFT para las ACFs preparadas con agua supercrítica y vapor.*

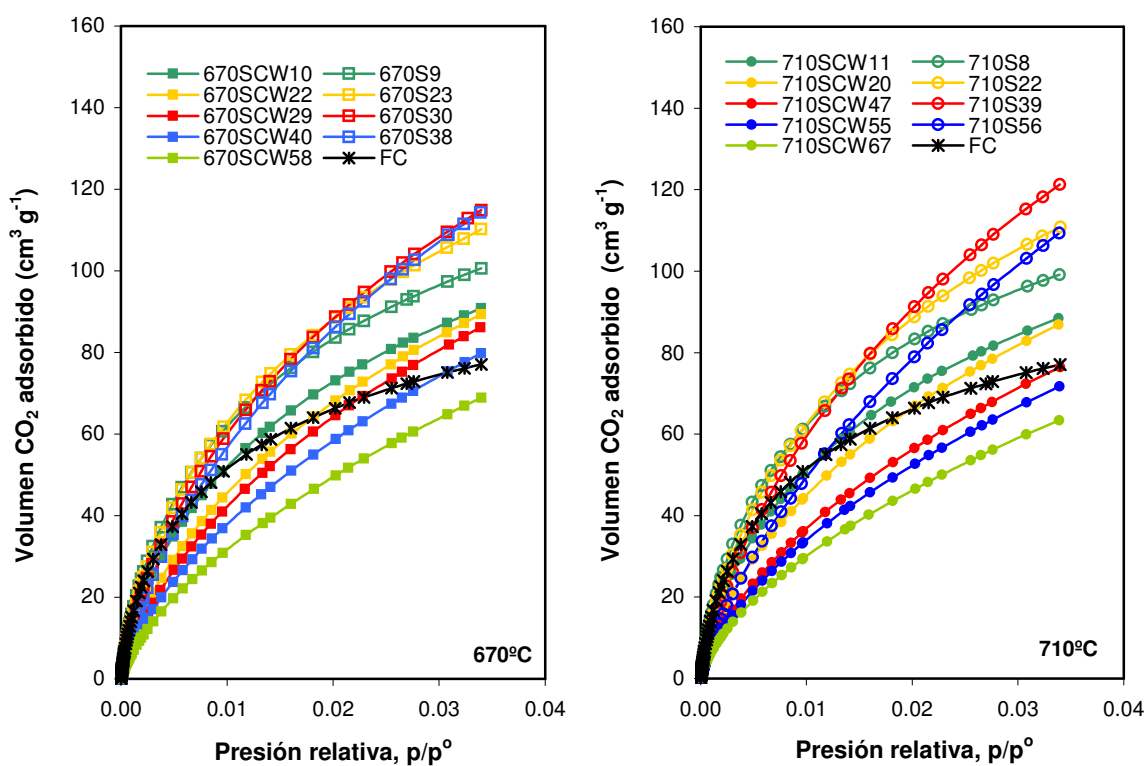
La distribución de tamaño de poro para las fibras activadas con vapor es estrecha (0.5-2.0 nm) con predominio de los microporos más pequeños (0.5-1.0 nm). Sin embargo, para la fibra activada con agua supercrítica, la distribución es ligeramente más ancha (0.5-3.0 nm), con predominio de los poros de mayor tamaño. El comportamiento experimentado por el resto las series queda reflejado en el *Anexo I*.

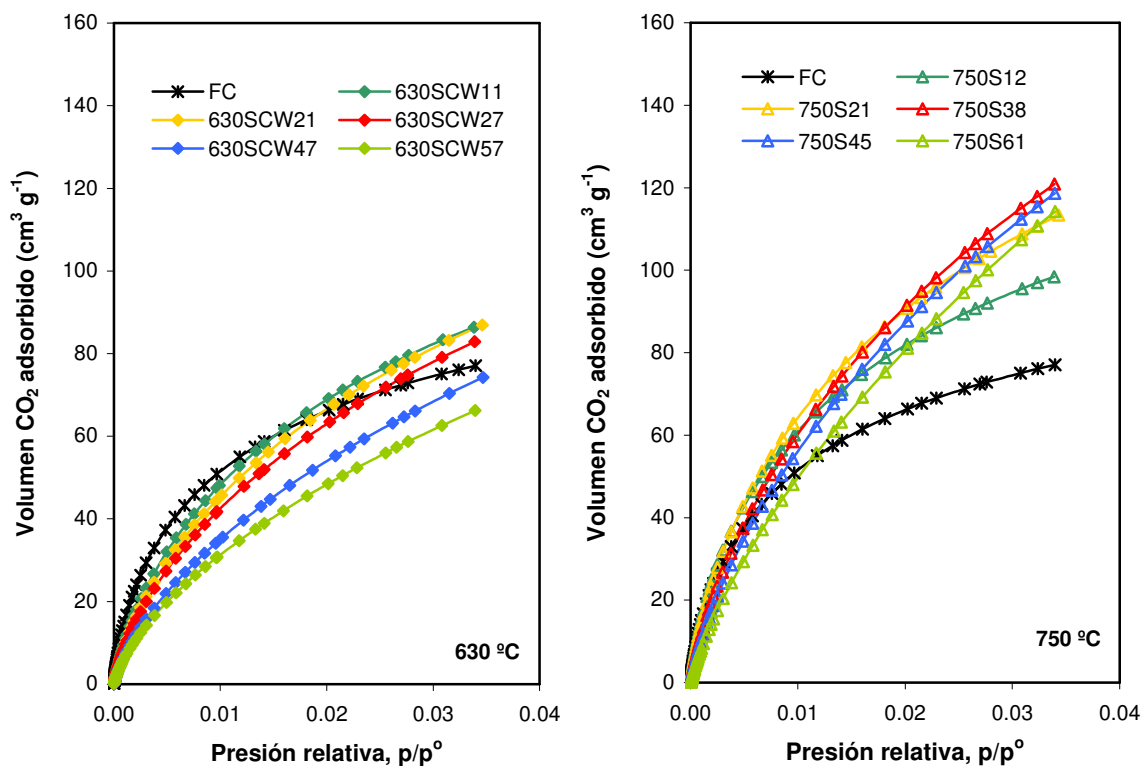
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 273 K

El mecanismo de adsorción de CO<sub>2</sub> en sólidos microporosos no está totalmente esclarecido. Se admite que cuando el microporo es de tamaño muy pequeño, próximo a la molécula de CO<sub>2</sub>, la adsorción no es de tipo superficial, sino más bien transcurre por llenado de microporos, y se asocia a una isoterma totalmente curvada. Por el contrario, cuando el tamaño del microporo es superior a dos veces el tamaño de la molécula de CO<sub>2</sub>, probablemente ocurre una adsorción de tipo superficial que se traduce en la existencia de una isoterma más rectilínea [Martín-Martínez et al., 1995]. Como ya se ha comentado estas isotermas sirven para determinar los microporos más pequeños (< a 0.7 nm).

En la *figura 3.34* se muestran las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 273 K (medidas en condiciones estándar: 273 K y 760 mmHg) para algunas de las ACFs preparadas con agua supercrítica y vapor a las distintas temperaturas, junto con la fibra carbonizada.





**Figura 3.34.-** *Isotermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  a 273 K de las ACFs preparadas con agua supercrítica y vapor.*

La fibra carbonizada adsorbe gran cantidad de  $\text{CO}_2$  mostrando una isoterma con gran curvatura, es decir con microporos muy pequeños que van a evolucionar y a desarrollarse progresivamente con la activación. En las series preparadas con agua supercrítica la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  y la curvatura de la isoterma disminuyen progresivamente con la activación. Esta evolución de la microporosidad sugiere una disminución de los microporos menores de 0.7 nm como consecuencia de un ensanchamiento rápido y uniforme de los mismos, gracias a la gran penetración del agua supercrítica en la estructura porosa de la fibra carbonizada desde los primeros momentos de la activación.

Por el contrario, para las series preparadas con vapor, aunque la curvatura de las isotermas también disminuye progresivamente con el grado de activación. La capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  aumenta con la activación hasta valores, próximos al 40% y luego tiende a disminuir.

En la *tabla 3.5* se hace una recopilación de los parámetros texturales  $-V_{\text{or}}$ ,  $E_0$ ,  $S_{\text{DR}}$  obtenidos a partir de la teoría de DR (*ecuación 2.11 y 2.12*), a las isotermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  de la fibra carbonizada y de las ACFs preparadas con agua supercrítica y vapor. En el

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

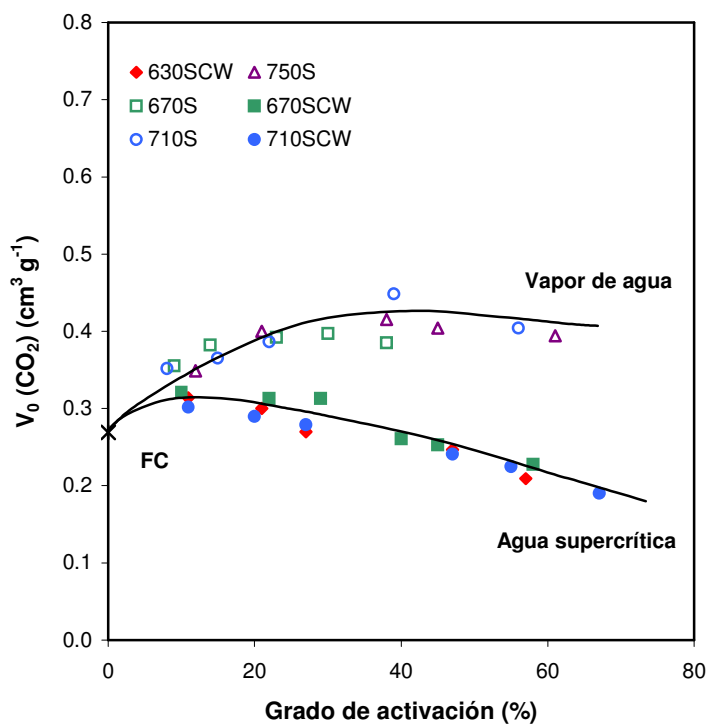
calculo de estos parámetros se ha considerado la densidad del  $\text{CO}_2=1.023 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  y factor  $\beta=0.48$ .

**Tabla 3.5.-** *Parámetros texturales determinados por  $\text{CO}_2$  para las ACFs preparadas con agua supercrítico y vapor de agua.*

Muestra	$V_0(\text{CO}_2)$ ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )	$E_0$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	Muestra	$V_0(\text{CO}_2)$ ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )	$E_0$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
Fibra Carbonizada	0.269	21.66	Fibra Carbonizada	0.269	21.66
<b>Agua supercrítica</b>			<b>Vapor de agua</b>		
630SCW11	0.314	20.52	670S09	0.355	21.64
630SCW21	0.300	20.43	670S14	0.382	20.80
630SCW27	0.270	20.83	670S23	0.392	20.95
630SCW47	0.247	20.08	670S30	0.397	20.52
630SCW57	0.209	20.49	670S38	0.385	20.32
670SCW10	0.321	20.97	710S08	0.352	21.72
670SCW22	0.313	20.22	710S15	0.365	21.32
670SCW29	0.313	19.65	710S22	0.386	20.98
670SCW40	0.261	20.29	710S39	0.448	19.58
670SCW45	0.253	19.93	710S56	0.376	19.54
670SCW58	0.228	19.99	750S12	0.349	21.65
710SCW11	0.302	21.35	750S21	0.400	20.90
710SCW20	0.290	20.70	750S38	0.415	20.17
710SCW27	0.279	20.67	750S45	0.404	19.86
710SCW47	0.241	20.61	750S61	0.394	19.25
710SCW55	0.225	20.58			
710SCW67	0.190	20.96			

La figura 3.37 muestra la evolución del volumen de microporo más pequeño,  $V_0(\text{CO}_2)$ , durante la activación con agua supercrítica y vapor a diferentes temperaturas junto con el valor correspondiente a la fibra carbonizada.





**Figura 3.35.-** Evolución de  $V_0(\text{CO}_2)$  frente al grado de activación para las ACFs preparadas con los dos agentes activantes.

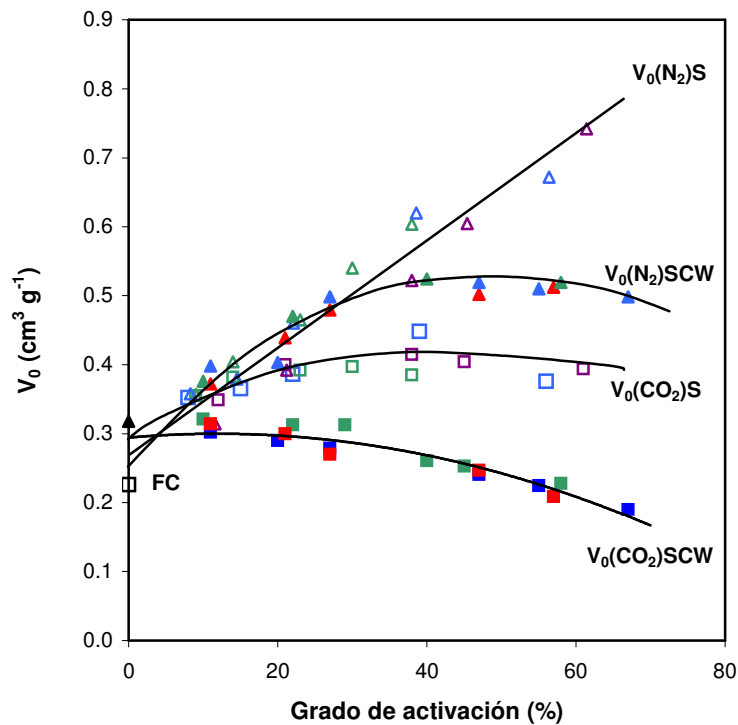
Para las fibras preparadas con agua supercrítica, se observa que el valor de  $V_0(\text{CO}_2)$  experimenta un pequeño crecimiento a grados de activación bajos para pasar a disminuir de forma lenta e ininterrumpidamente conforme progresa la activación. Esto indica que el proceso de activación ensancha los ultramicroporos existentes desde el inicio de la activación, de modo que la porosidad detectable por  $\text{CO}_2$  es inferior a la que presenta la fibra carbonizada.

Por el contrario, cuando la activación se llevó a cabo con vapor se observa que  $V_0(\text{CO}_2)$  crece ligeramente hasta grados de activación próximos al 40%. A partir de ahí tiende a estabilizarse, llegando incluso a decaer a grados de activación altos. En todos los casos estos valores son superiores al de la fibra carbonizada y a los de las ACFs activadas con agua supercrítica.

A modo de resumen, en la *figura 3.36* se recoge la evolución de  $V_0(\text{CO}_2)$  y  $V_0(\text{N}_2)$  para las ACFs activadas con agua supercrítica y vapor, comprobando como el agente activante empleado en la preparación de las ACFs influye notablemente en las características texturales de las mismas.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mientras que en la activación con agua supercrítica se produce un ensanchamiento de la microporosidad desde el comienzo de la activación, disminuyendo  $V_0(\text{CO}_2)$ , en las ACFs preparadas con vapor se desarrolla microporosidad estrecha hasta grados de activación medios, aumentando  $V_0(\text{CO}_2)$ . Por otro lado, en las ACFs preparadas con agua supercrítica a grados de activación superiores a aproximadamente el 50%, el  $V_0(\text{N}_2)$  se estabiliza, indicando que la activación no está desarrollando porosidad, mientras que en las ACFs activadas con vapor,  $V_0(\text{N}_2)$  aumenta progresivamente con la activación.



**Figura 3.36.-** Comparación de los volúmenes de microporo determinados por adsorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$  frente al grado de activación para las seis series preparadas con los dos agentes activantes.

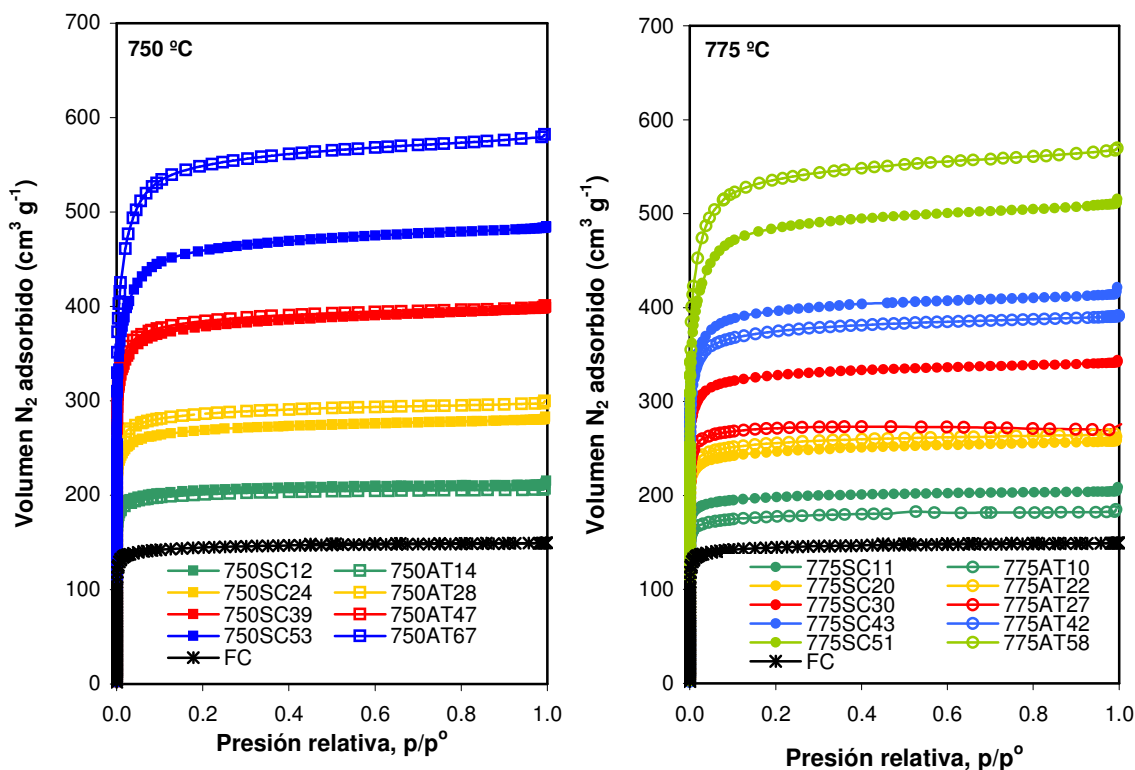
Las diferencias en los valores del volumen de microporo ponen de manifiesto que la activación con agua supercrítica es más útil en el desarrollo de la porosidad más ancha, siendo menos beneficiosa en el desarrollo de la microporosidad, cuando se compara con el vapor.

### FIBRAS ACTIVADAS CON CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO Y CO<sub>2</sub> A PRESIÓN ATMOSFÉRICA

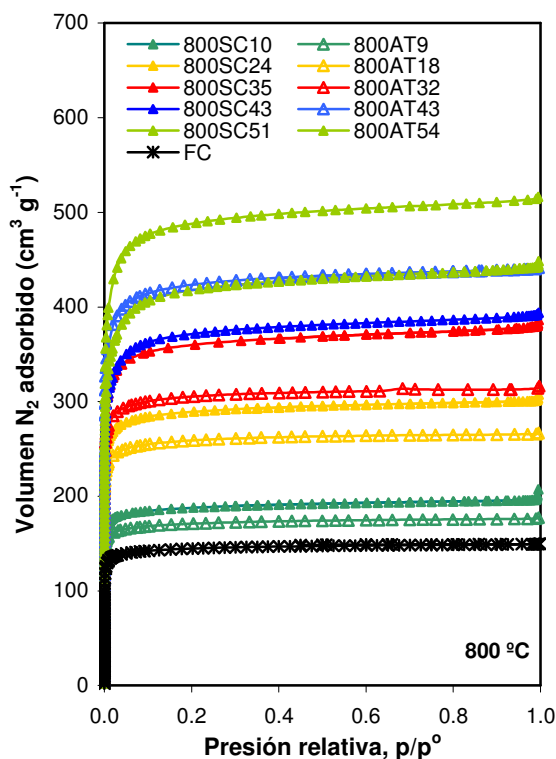
#### Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77K

La *figura 3.37* muestra algunas de las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K (medidas en condiciones estándar: 273 K y 760 mmHg) de las series activadas con CO<sub>2</sub> supercrítico y CO<sub>2</sub> a presión atmosférica a las diferentes temperaturas, junto con la fibra carbonizada. Todas ellas son del tipo I, características de sólidos microporosos, presentando una forma similar, aunque conforme aumenta el grado de activación se observan diferencias en el ensanchamiento del codo. Mientras que las isotermas de las ACFs con bajo grado de activación presentan un codo pronunciado, indicando el predominio de la microporosidad estrecha, las correspondientes a grados de activación altos, presentan un codo más redondeado, debido a un ensanchamiento de la microporosidad. Todas las isotermas son reversibles, sin bucle de histéresis, lo que confirma la inexistencia de mesoporosidad. En todas las series la cantidad de N<sub>2</sub> adsorbido aumenta con el grado de activación en todo el rango investigado, siendo la fibra carbonizada la que posee menor capacidad.

En las series preparadas a 750 y 775 °C para el mismo grado de activación, las fibras activadas con CO<sub>2</sub> supercrítico adsorben una cantidad de N<sub>2</sub> ligeramente superior a las activadas con CO<sub>2</sub> a presión atmosférica. Sin embargo, a 800 °C y altos grados de activación son las fibras activadas con CO<sub>2</sub> a presión atmosférica las que adsorben mayor cantidad de N<sub>2</sub>.

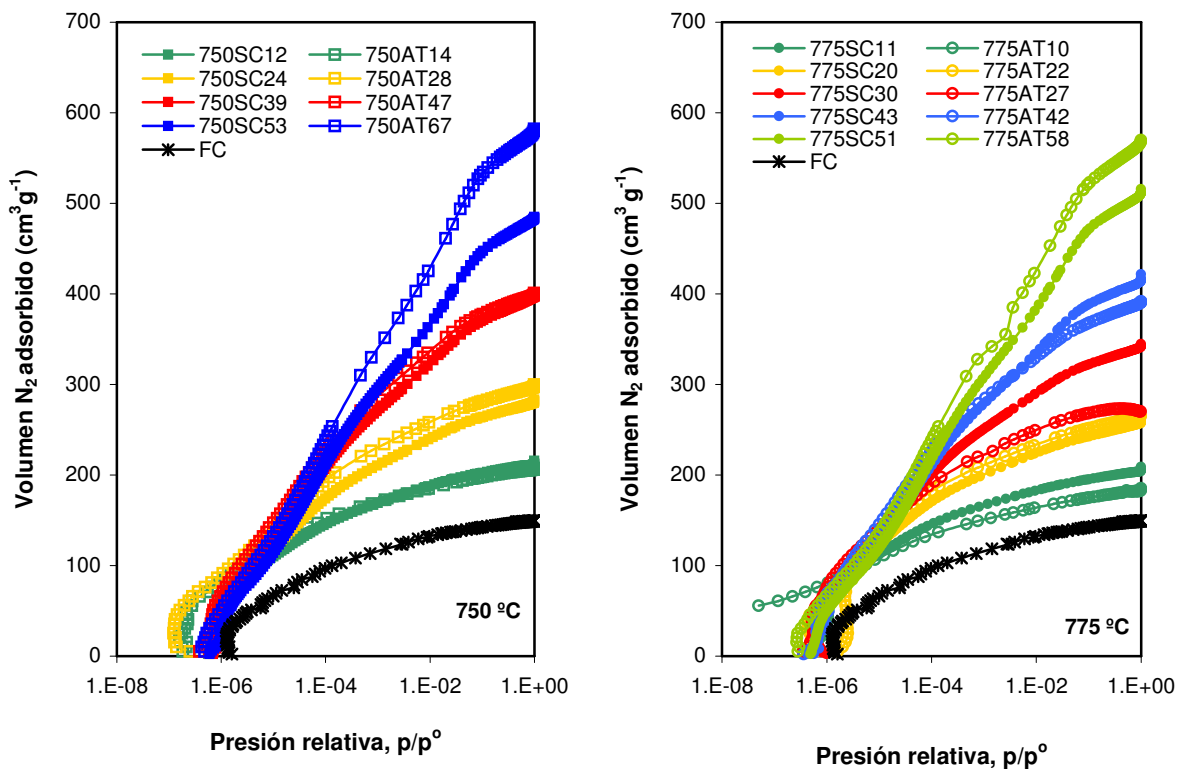


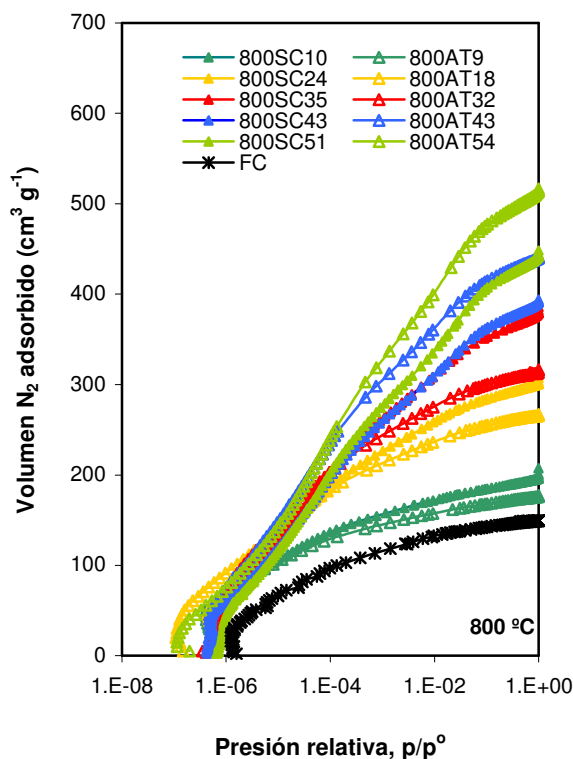
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 3.37.-** Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K para las ACFs preparadas con  $CO_2$  supercrítico y  $CO_2$  a presión atmosférica.

Para completar la información proporcionada por estas isothermas, se han representado en escala semilogarítmica. En la *figura 3.38* se recoge dicha representación para las series activadas con  $CO_2$  supercrítico y  $CO_2$  a presión atmosférica a las distintas temperaturas.





**Figura 3.38.**-Isotermas de adsorción de  $N_2$  en escala semilogarítmica para las ACFs preparadas.

Todas las fibras muestran una gran cantidad de  $N_2$  adsorbido para  $p/p^0 < 10^{-4}$ , siendo ligeramente mayor para las fibras activadas con  $CO_2$  a presión atmosférica. Todo ello pone de manifiesto la presencia de una gran cantidad de microporos estrechos; sin embargo, la importancia relativa de esta microporosidad en la porosidad total de las muestras disminuye conforme aumenta el grado de activación. Mientras que las fibras con grados de activación bajos (menores del 25%) adsorben un gran porcentaje del  $N_2$  total almacenado por debajo de  $p/p^0 = 10^{-4}$ , las fibras con mayores grados de activación presentan un almacenamiento de  $N_2$  a presiones relativas comprendidas entre  $10^{-4}$ - $10^{-2}$ , relacionado con los microporos de mayor tamaño. Ahora en ese rango de presiones son las fibras activadas con  $CO_2$  supercrítico las que presentan mayor adsorción de  $N_2$ .

### Parámetros texturales

En la *tabla 3.6* se dan los valores de los diferentes parámetros texturales deducidos de las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K.

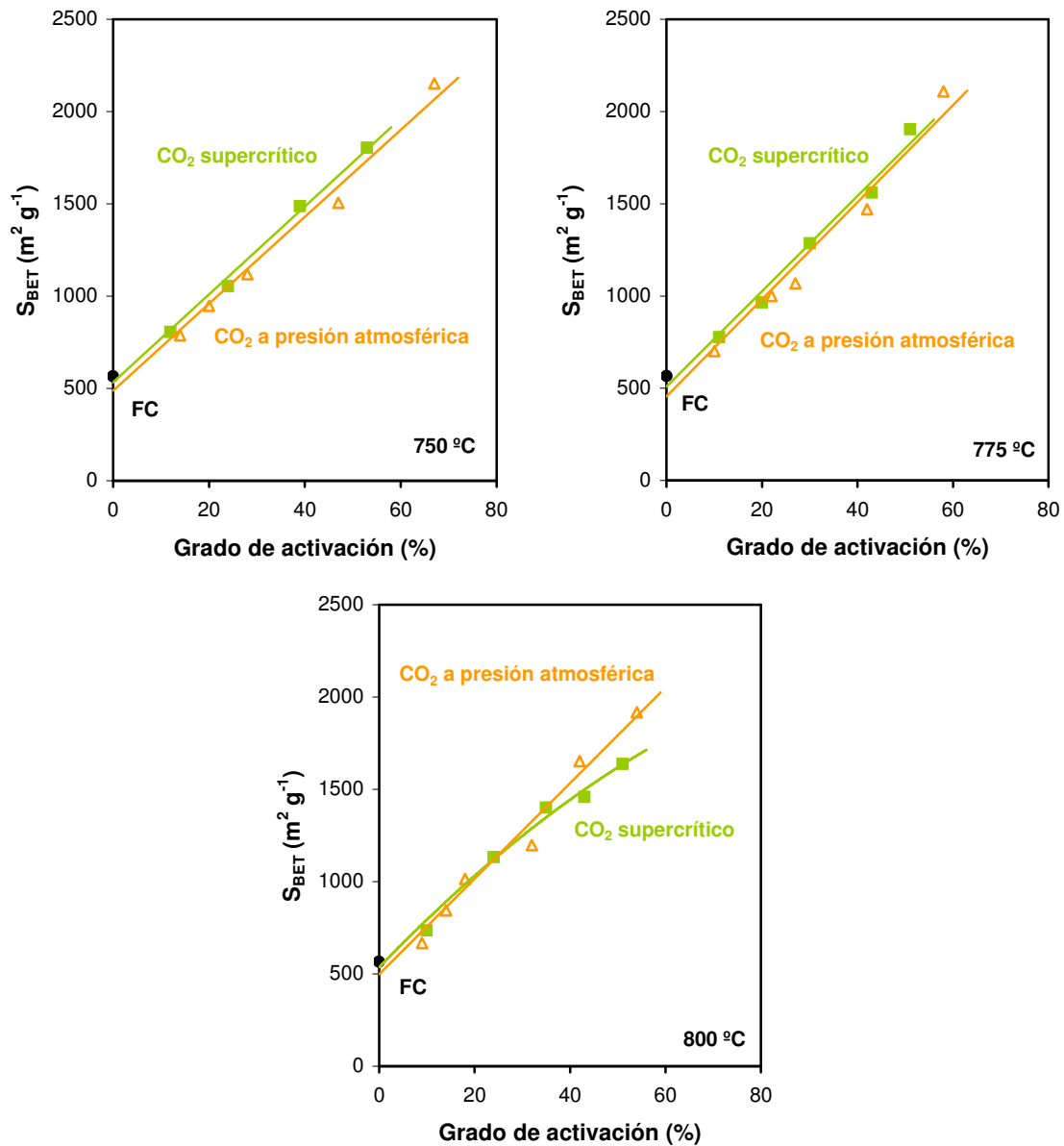
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 3.6.-** *Parámetros texturales para las fibras preparadas con CO<sub>2</sub> supercrítico y CO<sub>2</sub> a presión atmosférica.*

<b>Muestra</b>	<b><math>S_{BET}</math> (<math>m^2 g^{-1}</math>)</b>	<b><math>V_0(N_2)</math> (<math>cm^3 g^{-1}</math>)</b>	<b><math>V_{t(0.95)}</math> (<math>cm^3 g^{-1}</math>)</b>	<b><math>V_{meso}</math> (<math>cm^3 g^{-1}</math>)</b>	<b><math>E_{0(DR)}</math> (<math>kJ mol^{-1}</math>)</b>	<b><math>L_{(S-B)}</math> (<math>nm</math>)</b>
Fibra carbonizada	566	0.226	0.228	0.002	27.77	0.66
<b>CO<sub>2</sub> Supercrítico</b>						
750SC12	806	0.317	0.322	0.005	27.56	0.67
750SC24	1054	0.414	0.428	0.014	26.59	0.71
750SC39	1487	0.580	0.607	0.027	23.49	0.89
750SC53	1804	0.688	0.737	0.049	20.85	1.14
775SC11	777	0.305	0.312	0.007	27.60	0.67
775SC20	966	0.380	0.393	0.013	27.21	0.68
775SC30	1286	0.508	0.521	0.013	26.65	0.76
775SC43	1560	0.608	0.632	0.024	22.74	0.95
775SC51	2904	0.727	0.778	0.051	20.50	1.19
800SC10	735	0.289	0.299	0.010	27.58	0.67
800SC24	1133	0.447	0.459	0.012	27.09	0.69
800SC35	1401	0.553	0.577	0.024	24.00	0.86
800SC43	1459	0.561	0.596	0.035	23.09	0.92
800SC51	1638	0.626	0.673	0.047	21.63	1.06
<b>CO<sub>2</sub> a presión atmosférica</b>						
750AT14	787	0.307	0.314	0.007	27.70	0.66
750AT20	948	0.372	0.378	0.006	26.85	0.70
750AT28	1119	0.440	0.454	0.014	25.96	0.74
750AT47	1506	0.596	0.608	0.012	22.67	0.96
750AT67	2152	0.824	0.883	0.059	20.08	1.24
775AT10	702	0.272	0.279	0.007	27.59	0.67
775AT22	1001	0.393	0.404	0.011	27.20	0.68
775AT27	1069	0.423	0.413	0.010	26.34	0.72
775AT42	1470	0.579	0.596	0.017	25.55	0.76
775AT58	2109	0.810	0.864	0.054	20.27	1.22
800AT09	668	0.262	0.269	0.007	27.66	0.66
800AT14	844	0.330	0.340	0.010	26.57	0.71
800AT18	1014	0.399	0.405	0.006	25.98	0.74
800AT32	1197	0.473	0.478	0.005	24.69	0.81
800AT42	1652	0.653	0.672	0.019	23.67	0.88
800AT54	1917	0.748	0.783	0.035	21.52	1.07

En la *figura 3.39*, se muestra la evolución de la  $S_{BET}$  con la activación para las series preparadas con CO<sub>2</sub> supercrítico y CO<sub>2</sub> a presión atmosférica y la de la fibra carbonizada. La  $S_{BET}$  incrementa sistemáticamente con el grado de activación, existiendo una correlación prácticamente lineal. Resultados similares han sido obtenidos por [Valente Nabais et al., 2004; Vázquez-Santos et al., 2008a y 2008b] en la preparación de fibras de carbón activadas a partir de diferentes precursores.

Gaur et al., 2006 en su estudio sobre preparación de ACFs a partir de resinas fenólicas con  $\text{CO}_2$  a presión atmosférica, observaron este mismo efecto pero a temperaturas superiores a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .



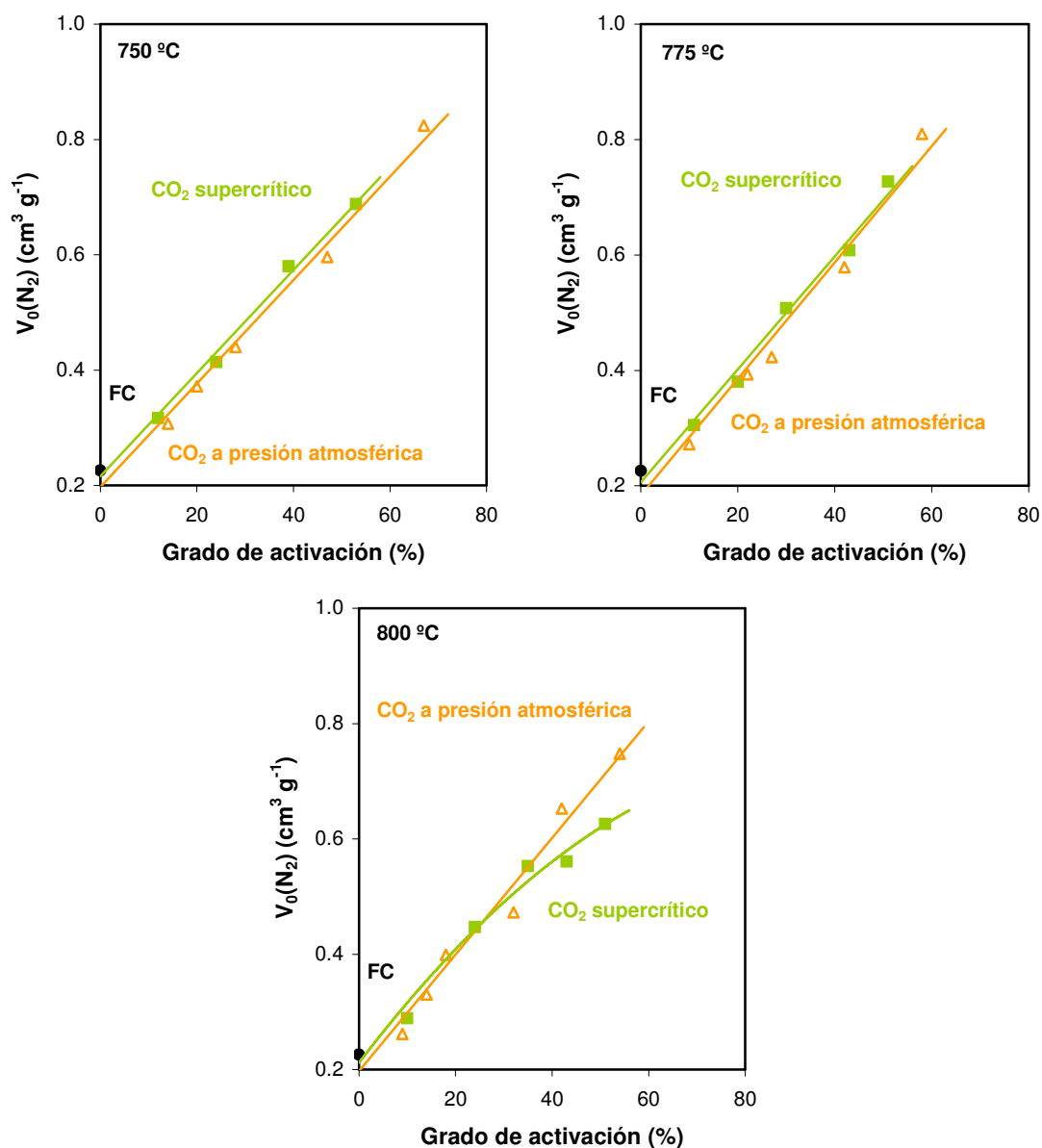
**Figura 3.39.-** Evolución de área superficial frente al grado de activación para las ACFs preparadas con  $\text{CO}_2$  supercrítico y  $\text{CO}_2$  a presión atmosférica para las distintas temperaturas.

Además se observan que existen algunas diferencias en función del agente activante. En las series preparadas a 750 y 775  $^\circ\text{C}$  para el mismo grado de activación, la  $S_{\text{BET}}$  es ligeramente mayor cuando se activa con  $\text{CO}_2$  supercrítico. Sin embargo, a 800  $^\circ\text{C}$ , la  $S_{\text{BET}}$  de las ACFs activadas con  $\text{CO}_2$  supercrítico, a altos grados de activación, es menor que la de las activadas con  $\text{CO}_2$  a presión atmosférica. Esto puede ser debido a que a esa temperatura

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

la reactividad con  $\text{CO}_2$  supercrítico es tan alta que se produce un incremento de la gasificación externa frente al desarrollo de la porosidad.

La dependencia del volumen de microporo,  $V_0(\text{N}_2)$ , con el grado de activación se encuentra recogida en la *figura 3.40* y presenta el mismo comportamiento que la  $S_{\text{BET}}$ .



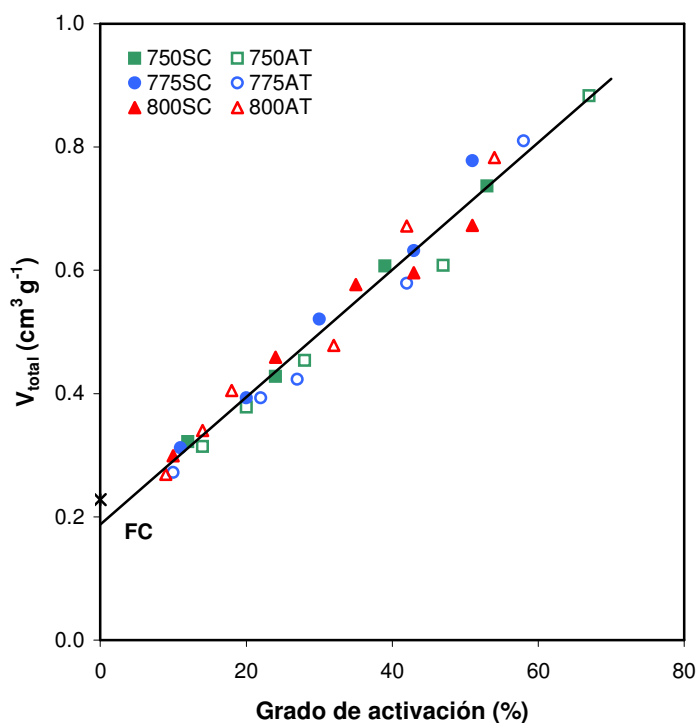
**Figura 3.40.-** Evolución del  $V_0(\text{N}_2)$  con el progreso de la activación para las ACFs preparadas con  $\text{CO}_2$  supercrítico y  $\text{CO}_2$  a presión atmosférica para las diferentes temperaturas.

Las diferencias en función del agente activante son poco significativas, parece que el  $\text{CO}_2$  supercrítico proporciona ACFs con valores ligeramente superiores a las activadas con  $\text{CO}_2$  a presión atmosférica, si bien en la serie preparada a 800 °C y con  $\text{CO}_2$  supercrítico se



observa que a partir de aproximadamente el 40% pierde la linealidad y el incremento de  $V_{0(N_2)}$  es menor.

El volumen total de poro,  $V_t$ , se muestra en la *figura 3.41*. Tanto en las series preparadas con  $\text{CO}_2$  supercrítico como en las preparadas con  $\text{CO}_2$  a presión atmosférica, se produce un aumento prácticamente lineal con el grado de activación. Las ACFs activadas con  $\text{CO}_2$  supercrítico presentan valores de este parámetro ligeramente superior a las activadas con  $\text{CO}_2$  a presión atmosférica hasta grados de activación altos donde prácticamente coinciden.



**Figura 3.41.-** Evolución del  $V_t$  frente al grado de activación para las ACFs preparadas con los dos agentes activantes.

El desarrollo de mesoporosidad, *figura 3.42* es prácticamente despreciable, únicamente a partir del 40% existe un ligero aumento de  $V_{meso}$  siendo un poco más acusado en las ACFs preparadas con  $\text{CO}_2$  supercrítico.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

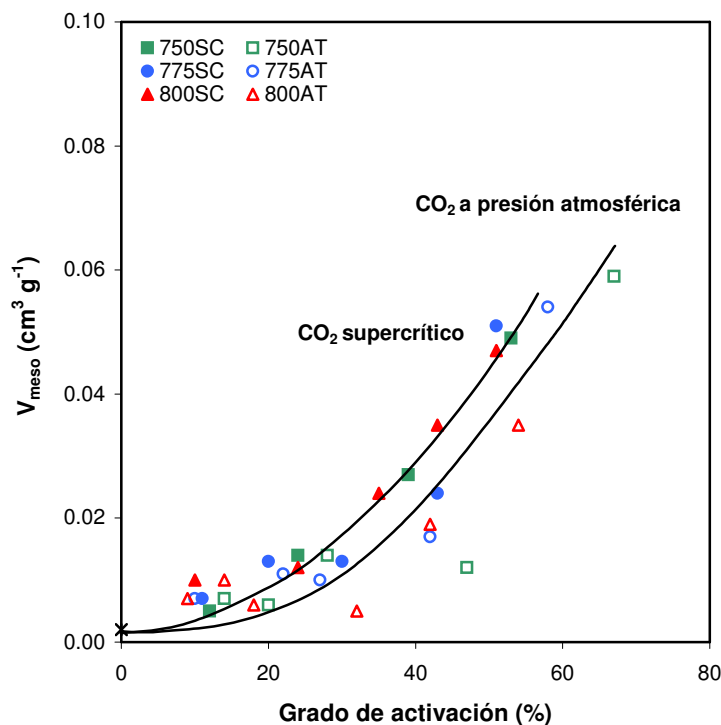


Figura 3.42.- Evolución de  $V_{meso}$  durante el progreso de la activación.

La energía característica de adsorción, *Tabla 3.5*, disminuye con la activación para ambos agentes activantes.

Como se puede comprobar, los valores para las series preparadas con  $\text{CO}_2$  a presión atmosférica, son superiores a las activadas con  $\text{CO}_2$  supercrítico. El valor de este parámetro está íntimamente relacionado con la anchura de microporo, de modo que una disminución de  $E_0$  indica que las interacciones adsorbente-adsorbato son menores y esto es debido a una mayor anchura del microporo como confirma los valores reflejado en la *Tabla 3.5*.

Así las ACFs preparadas con  $\text{CO}_2$  supercrítico presentan valores de  $L$  superiores a las preparadas a presión atmosférica, poniendo una vez más de manifiesto que la activación en condiciones supercríticas da lugar a una microporosidad más ancha.

#### Distribución de tamaño de poro por DFT

En la *figura 3.43* se muestra la comparación de las distribuciones de tamaño de poro según la DFT para algunas de las ACFs preparadas con  $\text{CO}_2$  supercrítico y  $\text{CO}_2$  a presión atmosférica a 800 °C, el resto de las muestras, junto con las demás series quedan reflejadas en el *Anexo I*.

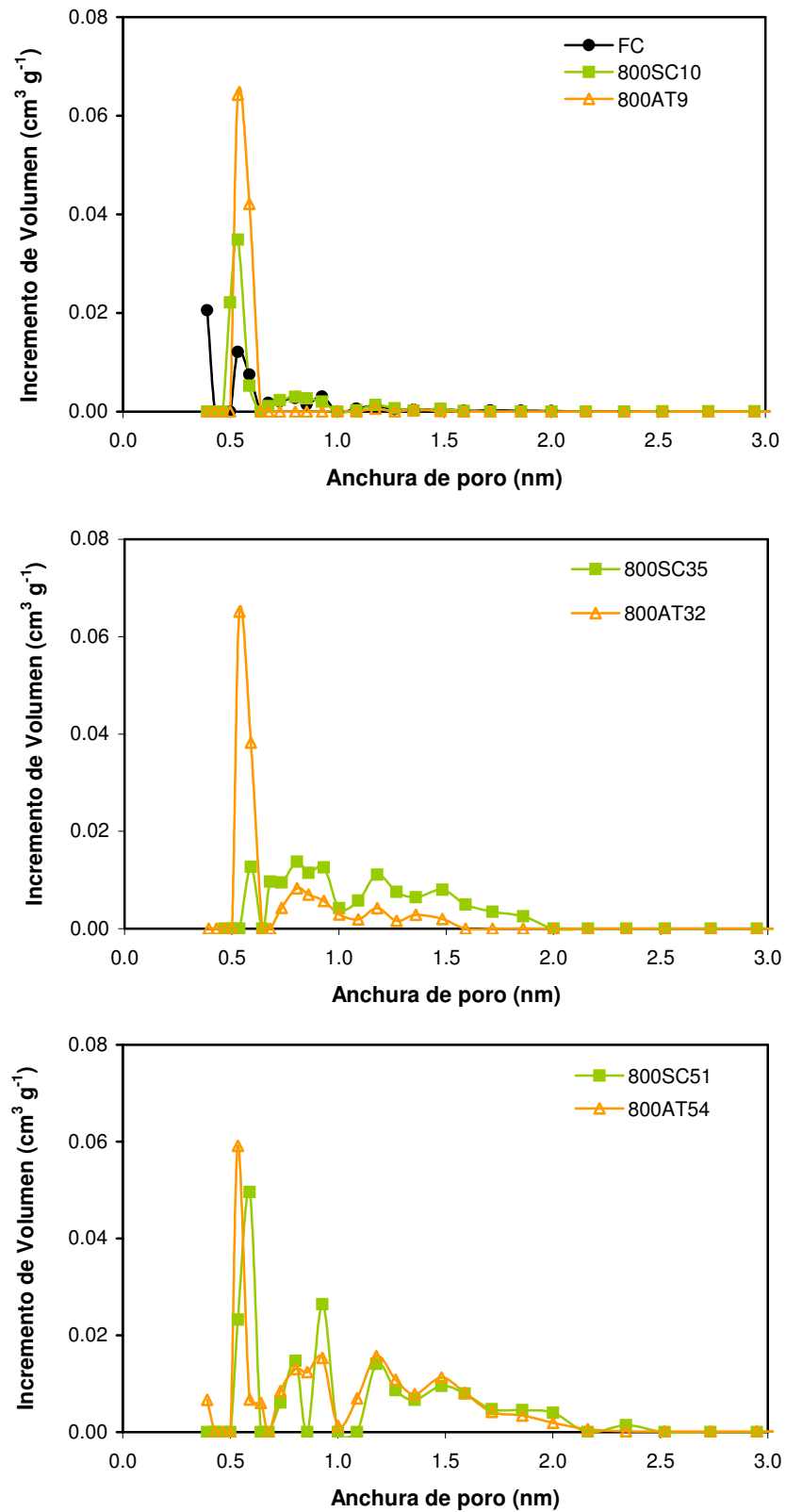


Figura 3.43.- Distribución de tamaño de poro para las fibras preparadas con CO<sub>2</sub> supercrítico y CO<sub>2</sub> a presión atmosférica.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

En todos los casos es posible observar que las *ACFs* poseen una estructura microporosa con predominio de poros estrechos, comprendidos entre 0.5-0.7 nm, siendo las *ACFs* preparadas con CO<sub>2</sub> a presión atmosférica las que muestran una microporosidad más estrecha. Cabe destacar que esta tendencia se hace más notable con el aumento de la temperatura.

Se puede comprobar como el número de microporos más estrechos aumenta con el grado de activación hasta un valor máximo a partir del cuál disminuye. Por el contrario, los microporos de mayor tamaño, superior a 0.7 nm, incrementan su volumen con el grado de activación ininterrumpidamente, poniendo de manifiesto el ensanchamiento de los poros más estrechos conforme progresa la activación.

Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 273 K

En la *figura 3.44* se muestran las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> (medidas en condiciones estándar: 273 K y 760 mmHg) para la fibra carbonizada y las diferentes series de ACFs preparadas con CO<sub>2</sub> supercrítico y CO<sub>2</sub> a presión atmosférica.

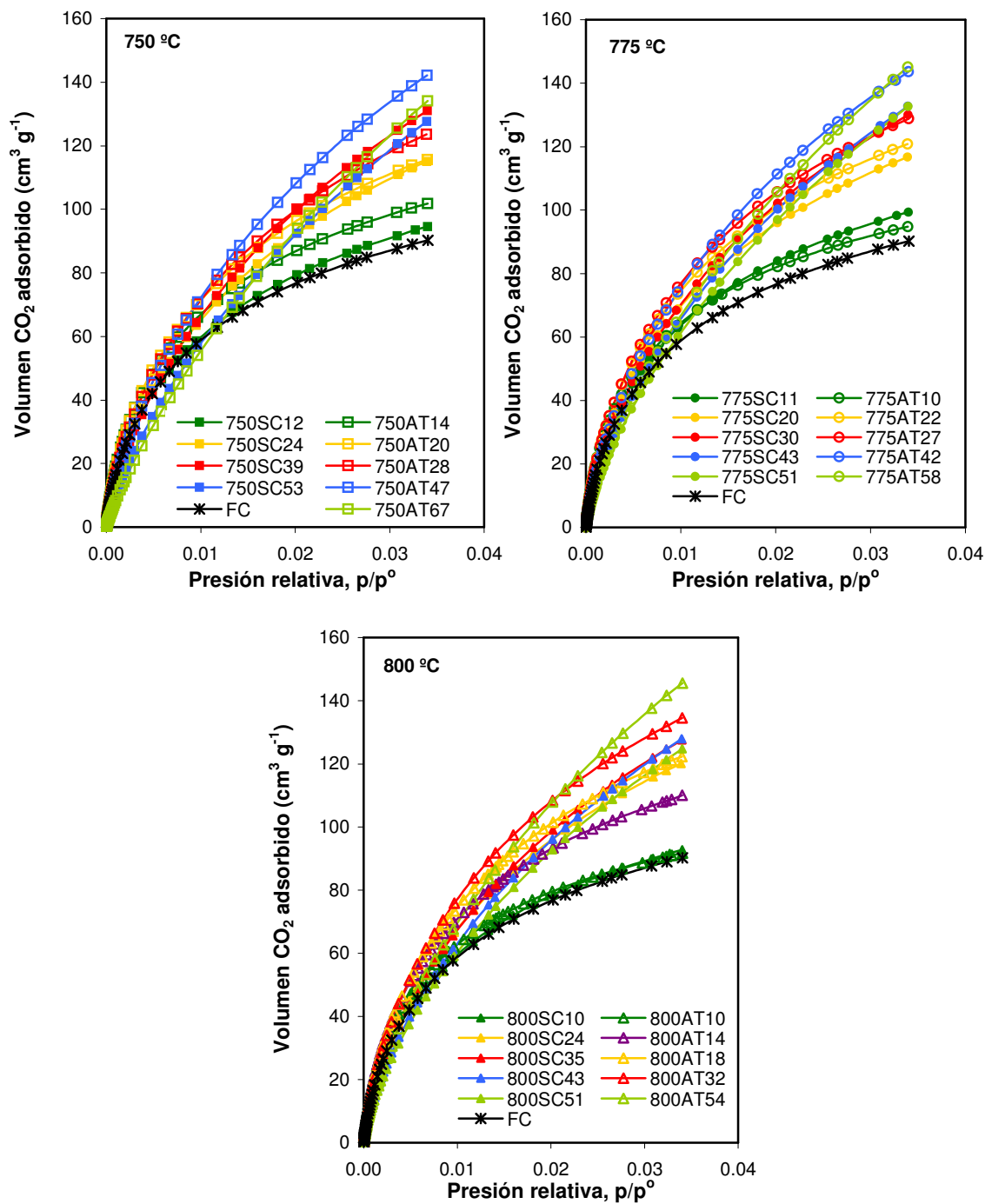


Figura 3.44.- Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 273 K para las ACFs preparadas.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

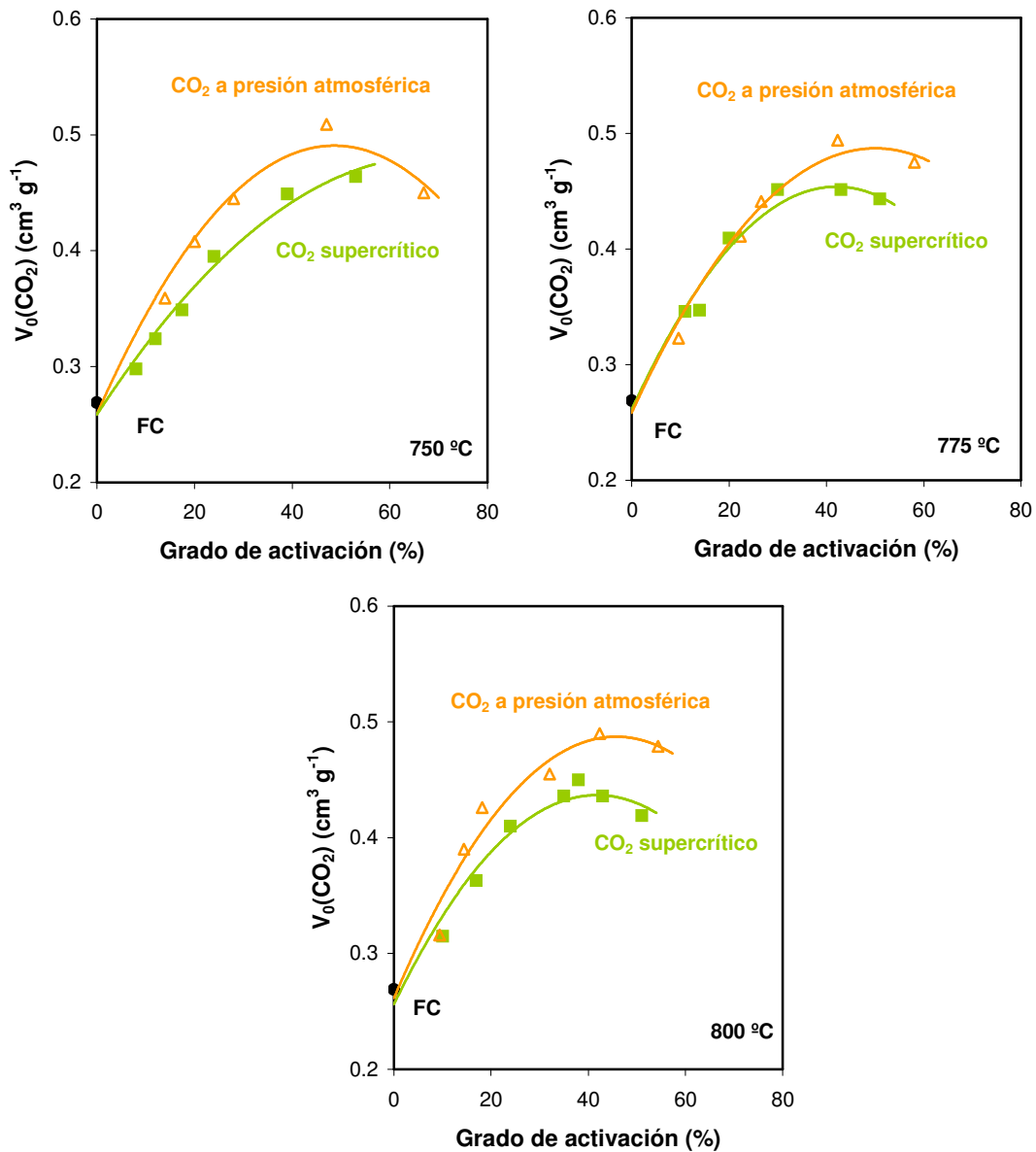
La fibra carbonizada y las ACFs con bajo grado de activación son las que presentan menor capacidad de adsorción, sus isothermas tienen gran curvatura, indicando que el tamaño de microporo es muy pequeño, próximo a la molécula de CO<sub>2</sub>. A medida que aumenta el grado de activación las isothermas pierden curvatura poniendo de relieve el ensanchamiento de los microporos.

En la *tabla 3.7* se hace una recopilación de los parámetros texturales  $-V_0(\text{CO}_2)$ ,  $E_0 S_{DR}$  –obtenidos por la aplicación de la teoría de DR (*ecuación 2.11 y 2.12*) a las diferentes isothermas. En el calculo de estos parámetros se ha considerado densidad del CO<sub>2</sub>=1.023 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> y factor  $\beta=0.48$ .

**Tabla 3.7.-** Parámetros texturales determinados a partir de la ecuación de DR a las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 273 K.

Muestra	$V_0(\text{CO}_2)$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$E_0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Muestra	$V_0(\text{CO}_2)$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$E_0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Fibra Carbonizada	0.269	21.66	Fibra Carbonizada	0.269	21.66
<b>CO<sub>2</sub> supercrítico</b>			<b>CO<sub>2</sub> a presión atmosférica</b>		
750SC08	0.298	22.39	750AT14	0.359	22.30
750SC12	0.324	22.22	750AT20	0.408	21.66
750SC17	0.349	21.91	750AT28	0.445	20.94
750SC24	0.395	21.18	750AT47	0.509	20.02
750SC39	0.449	20.34	750AT67	0.450	18.30
750SC53	0.464	19.13	775AT10	0.323	22.14
775SC11	0.346	21.29	775AT22	0.411	21.14
775SC14	0.347	21.22	775AT27	0.441	20.80
775SC20	0.409	20.66	775AT42	0.494	19.77
775SC30	0.451	19.91	775AT58	0.475	19.19
775SC43	0.451	19.43	800AT09	0.316	22.16
775SC51	0.443	19.11	800AT14	0.390	21.21
800SC10	0.315	21.60	800AT18	0.426	20.81
800SC24	0.410	20.36	800AT32	0.455	20.56
800SC35	0.436	19.87	800AT42	0.490	19.64
800SC43	0.436	19.41	800AT54	0.479	19.43
800SC51	0.419	19.36			

La *figura 3.45* muestra la evolución de  $V_0(\text{CO}_2)$  durante la activación. La fibra carbonizada presenta un valor de  $V_0(\text{CO}_2)$  de 0.269 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> valor muy elevado para ser un material de partida, y sigue aumentando con la activación hasta valores superiores a 0.490 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Este volumen crece rápidamente con el grado de activación hasta aproximadamente el 40% y después tiende a estabilizarse e incluso decaer para grados de activación altos.



**Figura 3.49.-** Evolución de  $V_0(\text{CO}_2)$  frente al grado de activación para las series de ACFs preparadas con los dos agentes activantes para las distintas temperaturas.

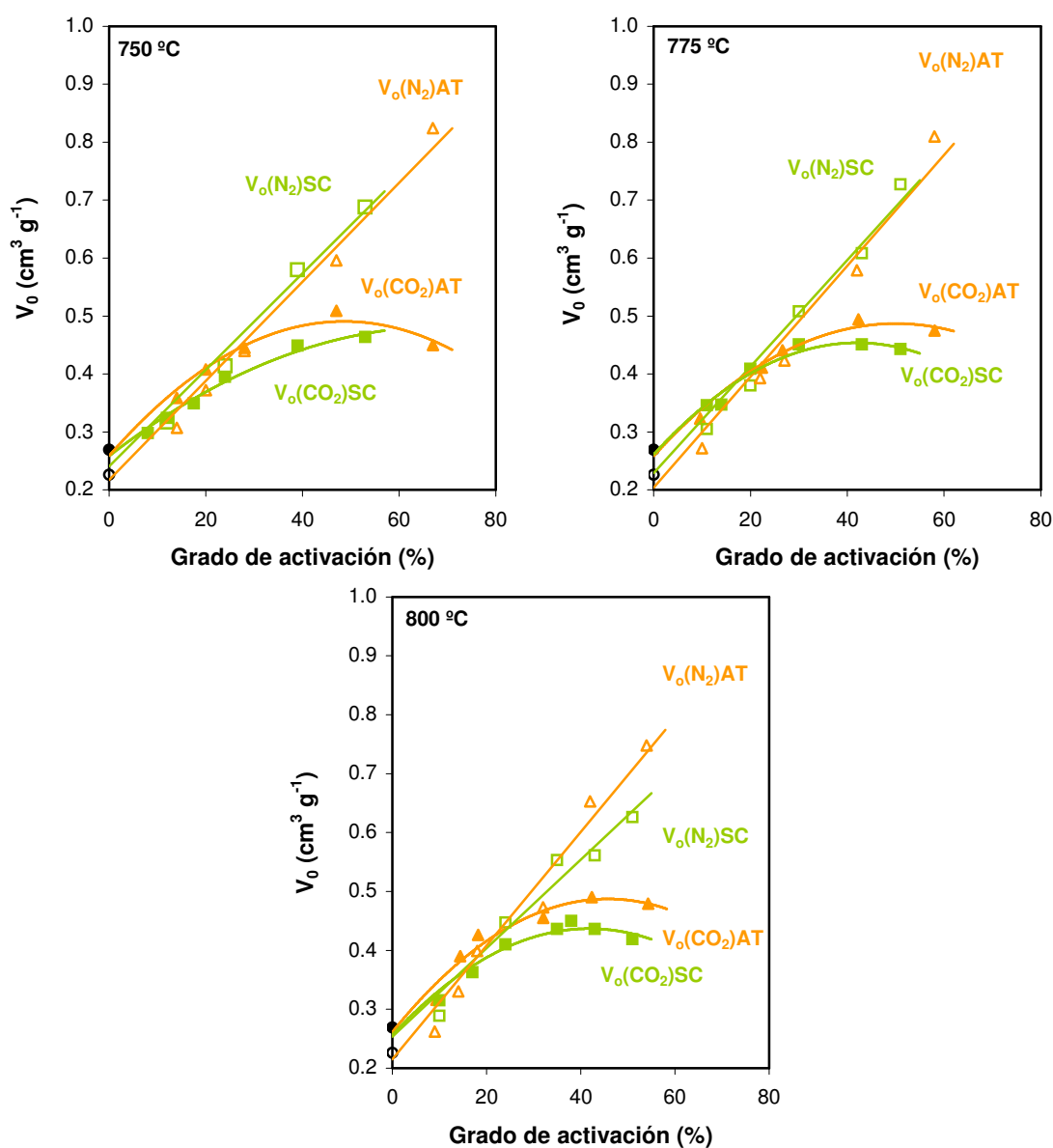
Este mismo comportamiento fue observado por Vázquez-Santos et al., 2008a y 2008b, en la preparación de fibras de carbón con  $\text{CO}_2$  a presión atmosférica, atribuyéndolo a un ensanchamiento progresivo y continuo de los microporos durante la activación.

Para una misma temperatura, las fibras activadas con  $\text{CO}_2$  a presión atmosférica presentan valores de  $V_0(\text{CO}_2)$  superiores a las activadas con  $\text{CO}_2$  supercrítico, lo que indicaría que la activación con  $\text{CO}_2$  a presión atmosférica produce un mayor desarrollo de la microporosidad más estrecha, mientras que la activación con  $\text{CO}_2$  supercrítico ensancha los microporos desde grados de activación medios y ya no son detectables por adsorción de  $\text{CO}_2$ .

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El efecto de la temperatura sólo es ligeramente apreciable en las series preparadas con  $\text{CO}_2$  supercrítico donde para la temperatura más elevada,  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , y grados de activación altos, se produce un descenso de  $V_o(\text{CO}_2)$  más acusado que para el resto de las series, esto puede ser debido a que la temperatura de activación baja favorece el desarrollo de la porosidad, mientras que la elevada reactividad que ocurre a altas temperaturas provoca la destrucción de las paredes del microporo.

A modo de resumen en la *figura 3.50* se compara la evolución de  $V_o(\text{CO}_2)$ , y  $V_o(\text{N}_2)$  para las distintas series de ACFs preparadas con  $\text{CO}_2$  supercrítico y  $\text{CO}_2$  a presión atmosférica.



**Figura 3.50.-** Evolución del volumen de microporo determinado por adsorción de  $\text{N}_2$  (símbolos abiertos) y  $\text{CO}_2$  (símbolos cerrados).



Las *ACFs* preparadas a 750 y 775 °C muestran un aumento prácticamente lineal de  $V_0(N_2)$  con el grado de activación, siendo ligeramente mayor para las *ACFs* preparadas con  $CO_2$  supercrítico. Para las fibras activadas a 800 °C,  $V_0(N_2)$ , también aumenta progresivamente con la activación, pero a partir del 35% de grados de activación, las fibras activadas con  $CO_2$  a presión atmosférica son las que presentan valores de  $V_0(N_2)$  mayores. Todos estos resultados indican que durante la activación principalmente se produce la apertura de poros cerrados, además de la profundización y ensanchamiento de los microporos, mientras que la destrucción de las paredes de los poros comienza a ser el mecanismo predominante a 800 °C.

Por otro lado, en todas las series el valor de  $V_0(CO_2)$  aumenta ligeramente hasta grados de activación entorno al 30% y después tiende a estabilizarse e incluso disminuir. Las *ACFs* preparadas con  $CO_2$  a presión atmosférica presentan valores de  $V_0(CO_2)$  superiores a las *ACFs* preparadas con  $CO_2$  supercrítico en todo el intervalo de grados de activación, siendo esta diferencia más acusada para las series preparadas a 800 °C.

$V_0(CO_2)$  es mayor que  $V_0(N_2)$  hasta grados de activación entorno al 20% para las *ACFs* preparadas con los dos agentes activantes. Esto es debido a la existencia de microporosidad muy estrecha, solamente detectable por adsorción de  $CO_2$ , a medida que progresa la activación la microporosidad se ensancha y  $V_0(N_2)$  es mayor que  $V_0(CO_2)$ .

Se puede concluir que la activación con  $CO_2$  a presión atmosférica conduce a *ACFs* con microporosidad ligeramente más estrecha que la activación con  $CO_2$  supercrítico. Esto puede ser debido a que el  $CO_2$  supercrítico es más reactivo desarrollando una microporosidad menos homogénea.

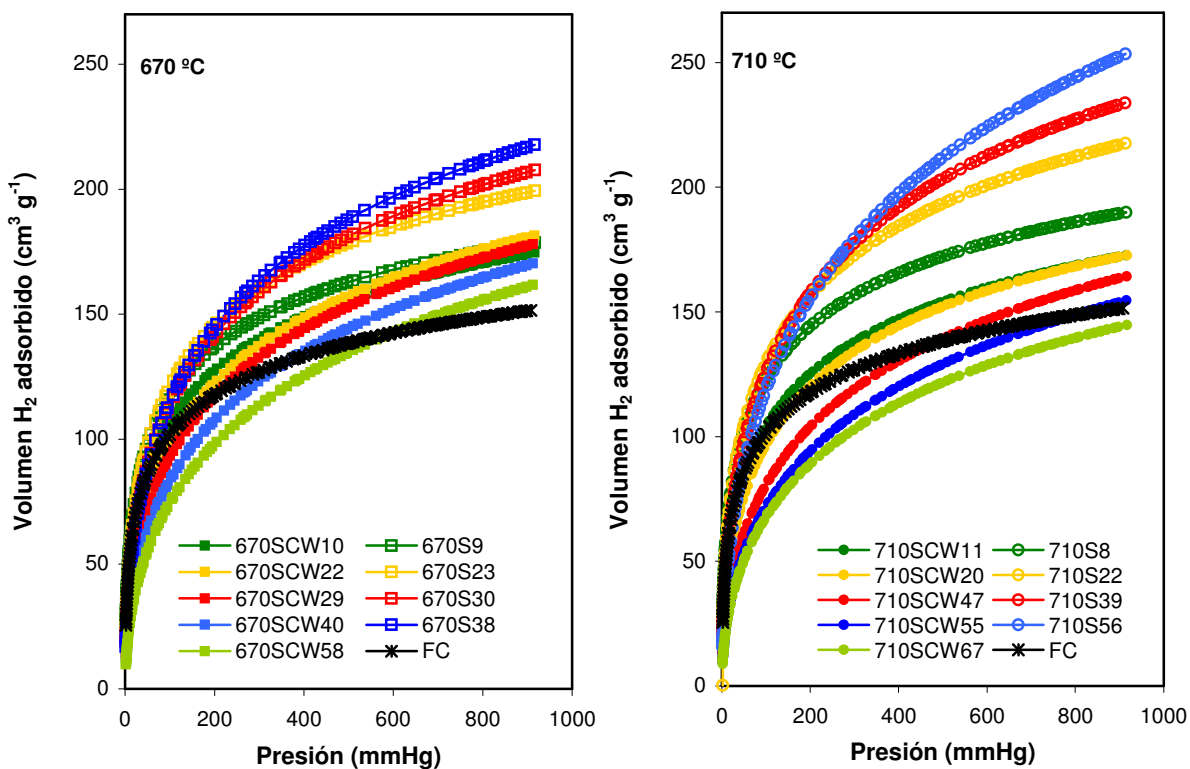
### 3.4.- ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

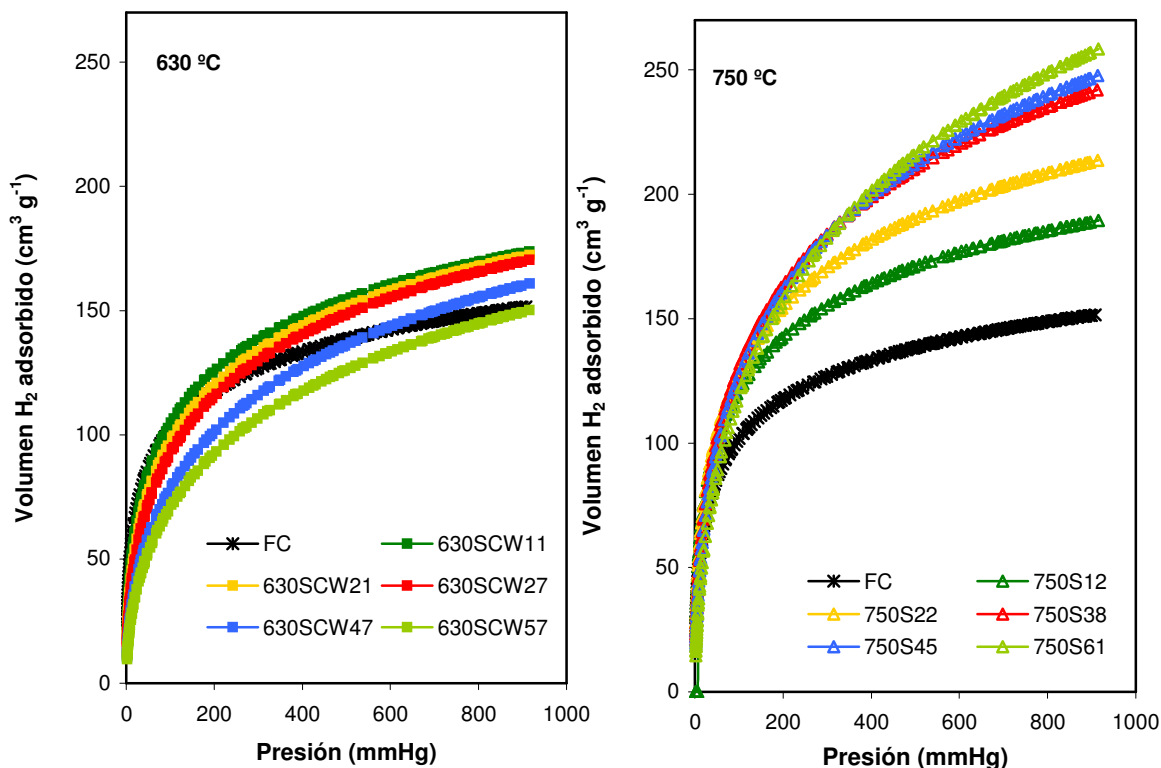
Todas y cada una de las ACFs preparadas con los distintos agentes activantes, se utilizaron para obtener sus isothermas de adsorción de H<sub>2</sub>.

#### FIBRAS ACTIVADAS CON AGUA SUPERCRÍTICA Y VAPOR DE AGUA

##### Isotermas de adsorción-desorción de H<sub>2</sub> a 77 K

En la *figura 3.51* se muestran las isothermas de adsorción-desorción de H<sub>2</sub> a 77 K (medidas en condiciones estándar: 273 K y 760 mmHg) para todas las fibras activadas con agua supercrítica y vapor, junto con la fibra carbonizada.





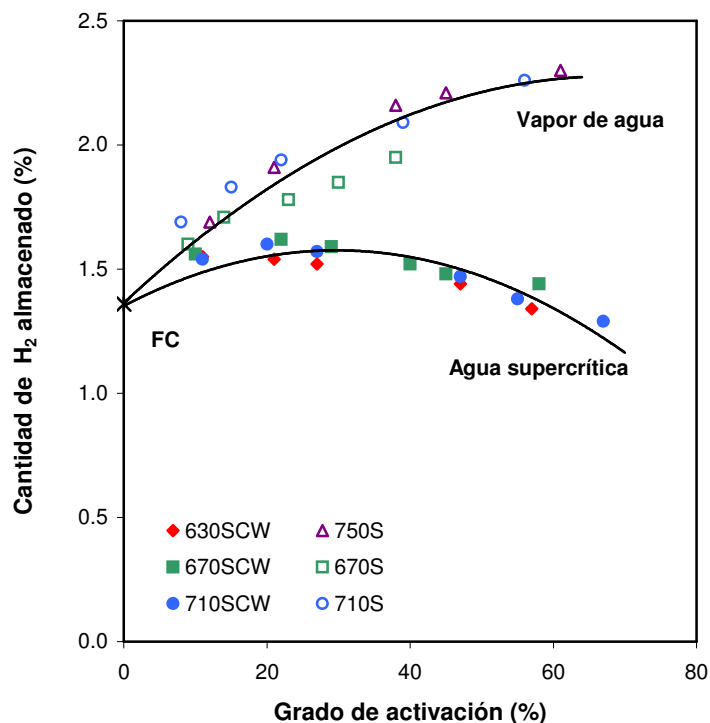
**Figura 3.51.-** *Isotermas de adsorción-desorción de H<sub>2</sub> a 77 K para las ACFs preparadas con agua supercrítica y vapor de agua.*

De acuerdo con la clasificación de la IUPAC todas las isotermas son del tipo I. En ningún caso, presentan bucle de histéresis y la velocidad de adsorción fue rápida, sugiriendo que el proceso es de naturaleza física.

La fibra carbonizada muestra ya una elevada capacidad para adsorber de H<sub>2</sub>. Las ACFs preparadas con agua supercrítica y grados de activación menores del 30%, adsorben más H<sub>2</sub> que la fibra carbonizada en todo el rango de presiones relativas estudiado. Sin embargo, para grados de activación mayores la cantidad de H<sub>2</sub> adsorbido disminuye, llegando a ser inferior a la de la fibra carbonizada.

Las fibras preparadas con vapor muestran un comportamiento diferente. La capacidad de adsorción aumenta con el grado de activación y es superior en todo momento a la de la fibra carbonizada y a las ACFs preparadas con agua supercrítica.

En la *figura 3.25*, la cantidad de H<sub>2</sub> adsorbido a la presión de equilibrio de 912 mmHg frente al grado de activación, para la fibra carbonizada y cada una de las fibras preparadas con agua supercrítica y vapor.



**Figura 3.52.-** Representación de la cantidad máxima de H<sub>2</sub> almacenada, expresada en % en peso, frente al grado de activación para las ACFs preparadas con agua supercrítica y vapor.

La capacidad de adsorción de las ACFs preparadas con agua supercrítica, aumenta ligeramente con la activación hasta grados de activación del 35%, y después disminuye progresivamente, llegando a valores ligeramente inferiores a los de la fibra carbonizada para altos grados de activación. No se observa un efecto significativo de la temperatura de activación.

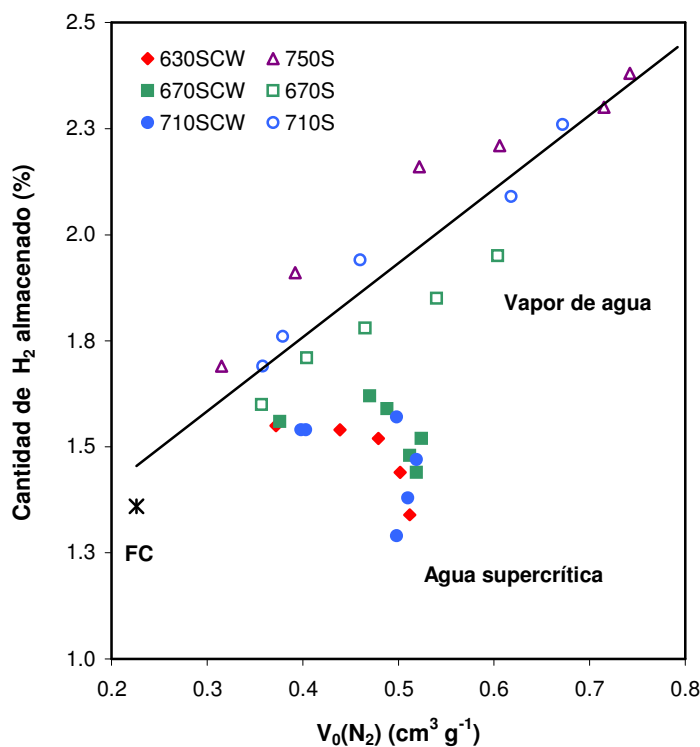
Por el contrario para las fibras activadas con vapor, el porcentaje de H<sub>2</sub> almacenado crece ininterrumpidamente, siendo este crecimiento menos acusado a partir del 40%. Además parece existir un ligero efecto de la temperatura en la serie de fibras activadas a menor temperatura, 670 °C.

El máximo almacenamiento se consigue para ACF preparada con vapor y mayor grado de activación, 750S61, alcanzando un valor del 2.30% *en peso*. Según la tendencia del gráfico (*figura 3.52*) se podría aumentar la cantidad adsorbida aumentando el grado de activación. En la bibliografía se han encontrado cantidades similares de H<sub>2</sub> almacenadas en esas mismas condiciones experimentales: 2.30% [Takagi et al., 2004], 2.23% [Vasiliev et al., 2007], 2.50% [Texier-Mandoki et al., 2004] y 1.64% [Nijkamp et al., 2001].

Por otro lado, existe un gran interés en esclarecer cuáles son los factores que determinan el almacenamiento de H<sub>2</sub>. Algunos autores han dirigido sus estudios hacia el material de partida, o a las condiciones de preparación, mientras que otros han investigado

las características texturales del adsorbente. En nuestro caso, se han analizado la influencia de los los parámetros texturales más significativos:  $V_0(N_2)$ ,  $S_{BET}$ , y  $V_0(CO_2)$ .

En la *figura 3.53* se muestra la evolución del porcentaje de  $H_2$  almacenado, frente al  $V_0(N_2)$  para todas las fibras preparadas junto con la fibra carbonizada.



**Figura 3.53.-** Evolución de la máxima cantidad de  $H_2$  almacenada frente a  $V_0(N_2)$  para las ACFs preparadas con agua supercrítica y vapor.

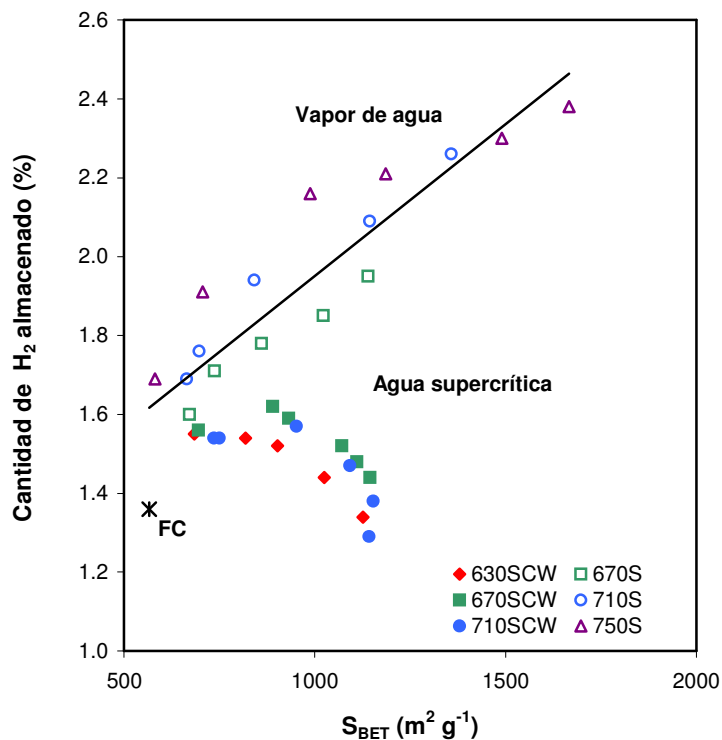
Las ACFs preparadas con vapor, muestran un crecimiento progresivo del porcentaje de hidrógeno almacenado con el volumen,  $V_0(N_2)$ , sugiriendo una relación entre los microporos de tamaño superior a 0.7 nm y la capacidad de adsorción de  $H_2$ . La temperatura de activación parece influir, siendo las muestras activadas a mayor temperatura las que presentan capacidades de adsorción de  $H_2$  más altas.

Por el contrario, las ACFs preparadas con agua supercrítica muestran valores de adsorción bajos, que no parecen estar relacionados con el volumen  $V_0(N_2)$ .

Son numerosos los autores que han encontrado una relación lineal entre  $V_0(N_2)$  y el porcentaje de  $H_2$  almacenado [Jordá-Beneyto et al., 2006; Xu et al., 2007; Vasiliev et al., 2007].

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Un comportamiento similar al descrito para  $V_0(N_2)$  se observa para la evolución de la cantidad de  $H_2$  almacenada frente al área superficial específica,  $S_{BET}$ , (figura 3.54).



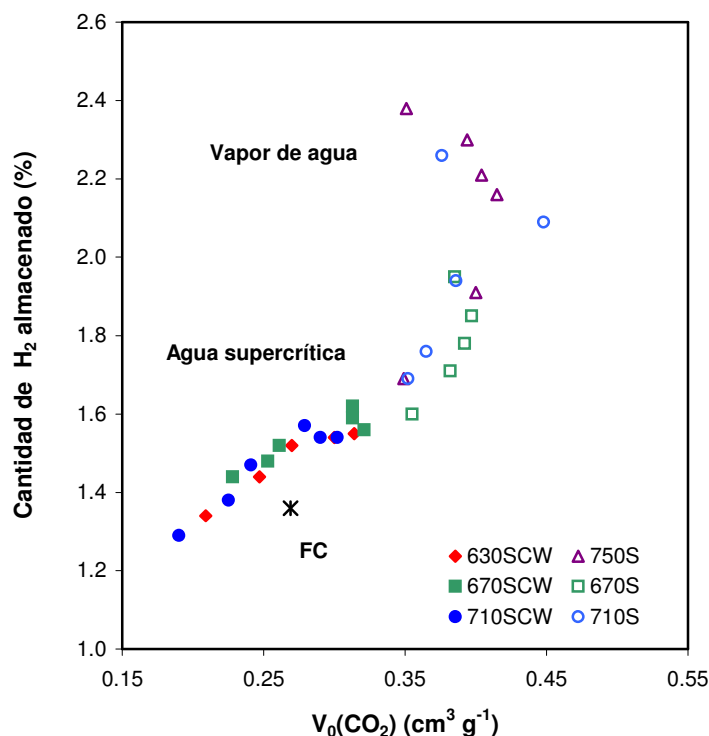
**Figura 3.54.-** Evolución de la cantidad máxima de  $H_2$  adsorbida frente a  $S_{BET}$  para las ACFs preparadas con los dos agentes activantes.

Ese comportamiento lineal, entre la cantidad de  $H_2$  almacenado y la  $S_{BET}$  ha sido también reportado recientemente por Xu et al., 2007.

La gran dispersión encontrada en las representaciones anteriores parece sugerir que la capacidad de almacenamiento de  $H_2$  en las fibras puede estar afectada por otros factores además del área superficial específica y el volumen de microporo determinado por  $N_2$ .

Algunos autores como Texier-Mandoki et al., 2004, han indicado que la capacidad de adsorción de  $H_2$  está directamente relacionada con el volumen de microporo determinado por  $CO_2$ ,  $V_0(CO_2)$ .

La evolución del porcentaje de  $H_2$  almacenado frente a  $V_0(CO_2)$  obtenido en nuestro estudio, se representa en la figura 3.55 para las ACFs preparadas con los dos agentes activantes junto con la fibra carbonizada.



**Figura 3.55.-** Evolución de la capacidad máxima de  $\text{H}_2$  frente a  $V_0(\text{CO}_2)$  para las ACFs preparadas con agua supercrítica y vapor.

En las ACFs preparadas con agua supercrítica, existe una tendencia a aumentar el porcentaje de  $\text{H}_2$  almacenado con  $V_0(\text{CO}_2)$ , de forma prácticamente lineal.

Por el contrario, para las fibras activadas con vapor, no existe una relación tan clara, de tal forma que a partir de valores de  $0.4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , observándose que aunque el volumen  $V_0(\text{CO}_2)$ , experimenta un descenso el porcentaje de  $\text{H}_2$  almacenado se incrementa significativamente.

De la Casa-Lillo et al., 2002 encontraron en su estudio resultados similares, asumiendo la existencia de un tamaño de poro óptimo que favorece las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente, al ser capaz de alojar dos capas de hidrógeno adsorbido. Así, cuando el material presenta una elevada cantidad de poros con el tamaño apropiado, la capacidad de almacenamiento se incrementa significativamente.

Estudios teóricos han puesto de manifiesto la gran importancia que tiene el tamaño de microporo, mostrando que la máxima densidad de empaquetamiento de las moléculas de  $\text{H}_2$  se alcanza en poros cuya anchura está comprendida entre 0.36 y 0.70 nm. [Rzepka et al., 1998; Wang and Johnson, 1999; de la Casa-Lillo et al., 2002]

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Sun-Im et al., 2008, al considerar el tamaño dinámico de la molécula de hidrógeno, 0.4059 nm, reducen el intervalo de poro óptimo para la adsorción de H<sub>2</sub> entre 0.6 y 0.7 nm. Cuando el poro es superior a 0.7 nm, la molécula “entra y sale” del poro con mayor facilidad, siendo muy difícil retenerla en el interior.

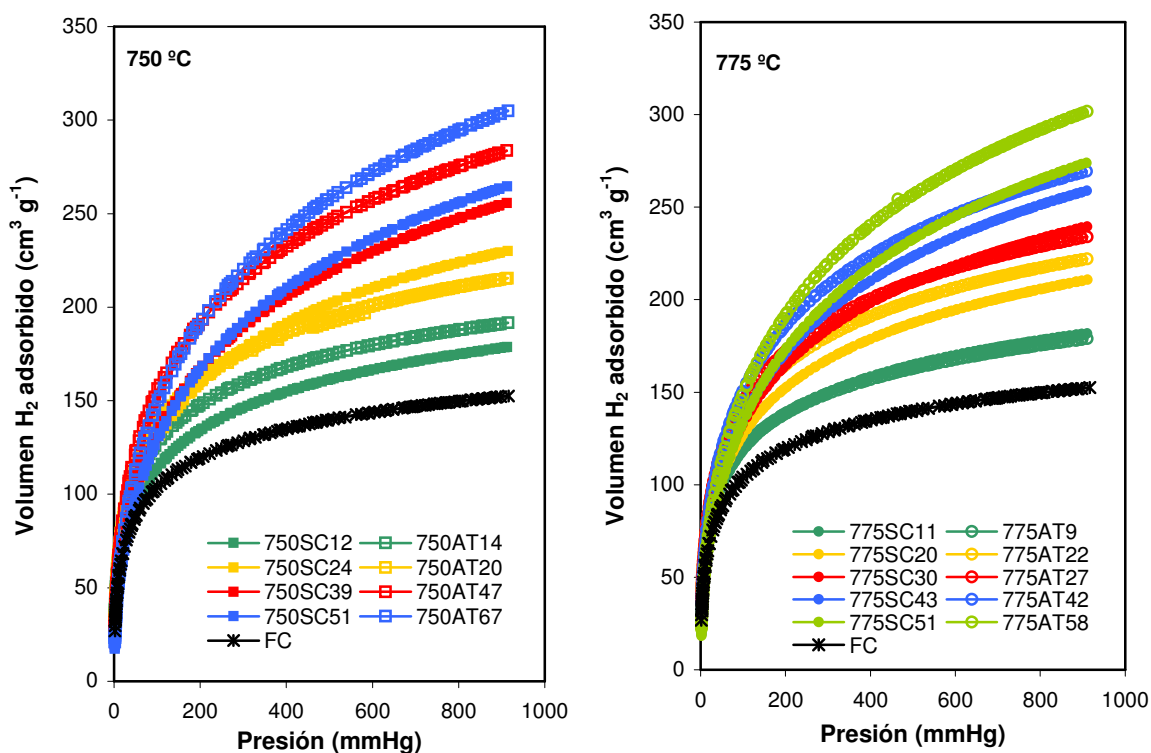
Béguin et al., 2006, comprobaron al realizar la distribución de tamaño de poro por DFT de las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 273K que existe una relación directa entre la cantidad de H<sub>2</sub> adsorbida y los poros de tamaño comprendido entre 0.6 y 0.7 nm.

De acuerdo con todas estas consideraciones, se puede concluir que las fibras activadas con vapor poseen mayor número de poros con un tamaño más apropiado para el almacenamiento de hidrógeno que las fibras preparadas con agua supercrítica, posiblemente porque el agua supercrítica ha ensanchado notablemente los poros con la activación.

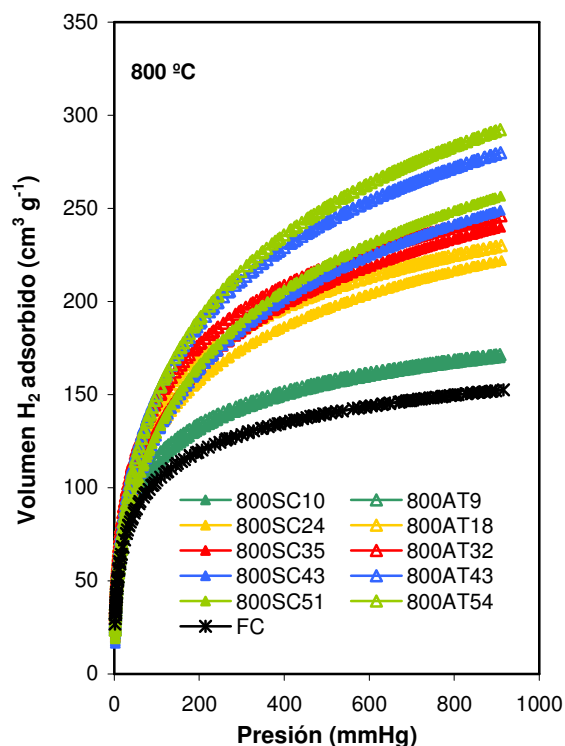
#### FIBRAS ACTIVADAS CON CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO Y CO<sub>2</sub> A PRESIÓN ATMOSFÉRICA

##### Isotermas de adsorción-desorción de H<sub>2</sub> a 77 K

En la *figura 3.56* quedan reflejadas las isotermas de adsorción-desorción de H<sub>2</sub> a 77 K (medidas en condiciones estándar: 273 K y 760 mmHg) hasta una presión de equilibrio de 912 mm Hg, para las series preparadas con CO<sub>2</sub> en estado supercrítico y CO<sub>2</sub> a presión atmosférica.







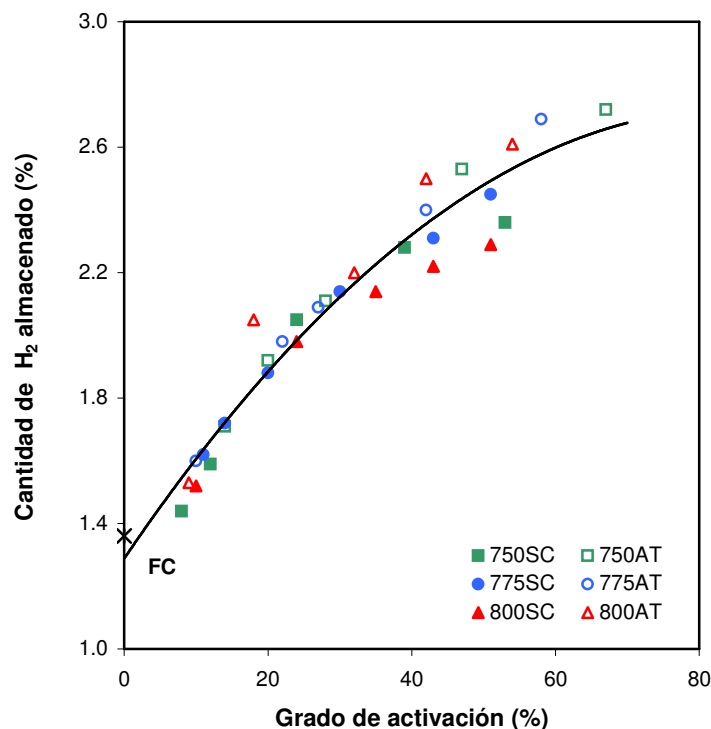
**Figura 3.56.-** Isotermas de adsorción-desorción de H<sub>2</sub> a 77 K para las ACFs preparadas con CO<sub>2</sub> supercrítico y CO<sub>2</sub> a presión atmosférica.

Al igual que en las ACFs preparadas con agua supercrítica y vapor, todas las isotermas presentan una forma similar correspondiente al tipo I, con completa reversibilidad y una velocidad de adsorción rápida, que confirma que la adsorción transcurre a través de un proceso de *fisisorción*.

La cantidad de H<sub>2</sub> adsorbida crece ininterrumpidamente con el grado de activación para todas las series independientemente del proceso de preparación. Las ACFs activadas con CO<sub>2</sub> supercrítico adsorben mayor cantidad de H<sub>2</sub> que las preparadas con CO<sub>2</sub> a presión atmosférica excepto para altos grados de activación donde esta tendencia se invierte.

En la *figura 3.57* se representa el porcentaje de hidrógeno adsorbido frente al grado de activación para las seis series de ACFs preparadas con ambos agentes activantes.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 3.57.-** Evolución del % H<sub>2</sub> en peso almacenado frente al grado de activación.

El comportamiento observado en la *figura 3.57* difiere en función del grado de activación:

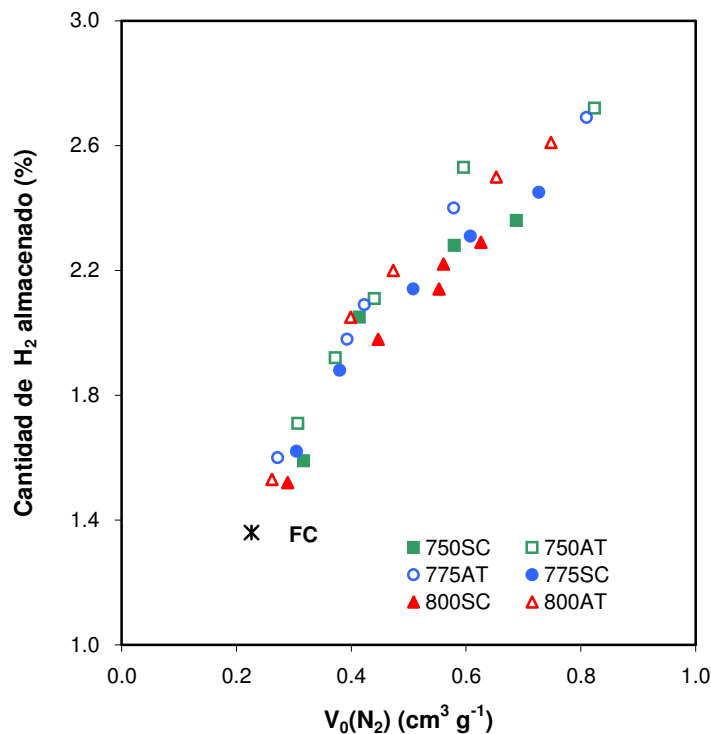
- Desde los primeros momentos hasta aproximadamente el 35%, el porcentaje de H<sub>2</sub> almacenado crece de manera semejante para todas las series, siguiendo una tendencia prácticamente lineal.

- Para grados de activación superiores al 35%, existe un marcado efecto del agente activante, de modo que las ACFs preparadas con CO<sub>2</sub> a presión atmosférica presentan porcentajes de almacenamiento significativamente mayores. En este intervalo de grados de activación el efecto de la temperatura no es significativo para las series activadas a presión atmosférica. Sin embargo para las ACFs activadas con CO<sub>2</sub> supercrítico a 800 °C, el H<sub>2</sub> almacenado es ligeramente inferior al almacenado en las otras dos series. (750 y 775 °C).

El máximo porcentaje de H<sub>2</sub> almacenado se consigue para la muestra 750AT67, alcanzándose un 2.72% *en peso*. Este porcentaje es ligeramente superior al obtenido cuando la preparación se llevó a cabo con vapor a la misma temperatura, 750S61.

A continuación se muestra la relación existente entre los parámetros texturales,  $V_0(N_2)$ ,  $S_{BET}$  y  $V_0(CO_2)$ , y la capacidad de adsorción.

En la *figura 3.58* se representa la evolución del porcentaje de  $H_2$  almacenado frente a  $V_0(N_2)$  para las ACFs preparadas con los dos agentes activantes.



**Figura 3.58.-** Evolución del porcentaje de  $H_2$  almacenado frente a  $V_0(N_2)$  para las ACFs preparadas con  $CO_2$  supercrítico y  $CO_2$  a presión atmosférica..

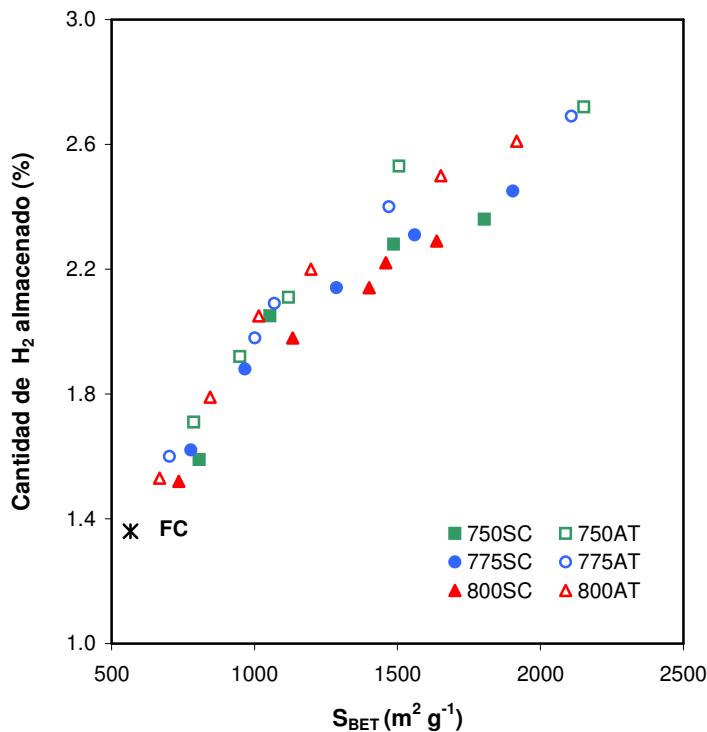
Todas las fibras preparadas experimentan un aumento prácticamente lineal de la cantidad de hidrógeno adsorbido conforme aumenta el  $V_0(N_2)$  hasta valores entorno a  $0.4 cm^3 g^{-1}$  para las series activadas con  $CO_2$  supercrítico y valores ligeramente superiores, alrededor de  $0.45 cm^3 g^{-1}$  para las series preparadas con  $CO_2$  a presión atmosférica. A partir de esos valores el crecimiento se hace menos acusado, siendo este efecto más significativo en las fibras preparadas en estado supercrítico. Takagi et al., 2004; Texier-Mandoki et al., 2004, en sus estudios realizados en fibras preparadas con  $CO_2$  a presión atmosférica también observaron un crecimiento menos acusado a partir de un determinado valor de  $V_0(N_2)$ .

Las ACFs preparadas con  $CO_2$  a presión atmosférica presentan porcentajes de  $H_2$  adsorbido ligeramente superiores en todo el rango de  $V_0(N_2)$ , haciéndose las diferencias más acusadas a valores altos de  $V_0(N_2)$ .

El hecho de que para un mismo valor de  $V_0(N_2)$  sean las fibras activadas con  $CO_2$  a presión atmosférica las que poseen mayor capacidad de adsorción, sugiere que poseen un tamaño más apropiado para la adsorción de  $H_2$ .

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

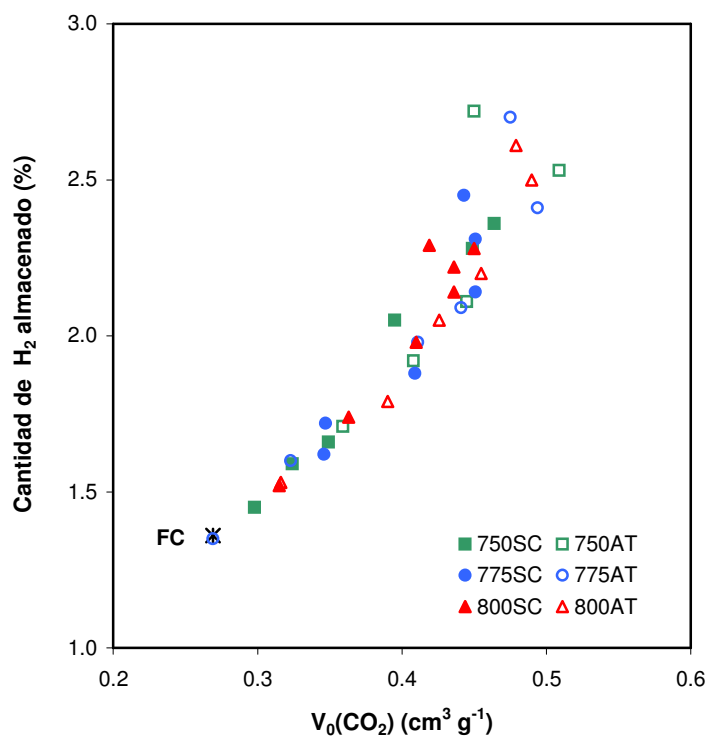
En la *figura 3.59* se muestra la cantidad de hidrógeno almacenada frente al área superficial específica.



**Figura 3.59.-** Evolución del porcentaje de hidrógeno frente al área superficial para las ACFs preparadas con  $CO_2$  supercrítico y a presión atmosférica.

Como se puede comprobar esta correlación presenta una tendencia similar a la recogida en la *figura 3.58*, y que viene a resaltar la equivalencia entre el volumen,  $V_0(N_2)$  y la superficie,  $S_{BET}$ , que existe en este tipo de materiales microporosos.

Otro de los parámetros influyentes en la adsorción de  $H_2$  es el volumen de microporo determinado por  $CO_2$ . En la *figura 3.60* se representa la evolución de la cantidad de  $H_2$  almacenada frente al  $V_0(CO_2)$ .



**Figura 3.60.-** Representación del porcentaje de  $\text{H}_2$  frente al  $V_0(\text{CO}_2)$  para las ACFs preparadas con  $\text{CO}_2$  supercrítico y a presión atmosférica.

Se comprueba que para  $V_0(\text{CO}_2)$  pequeños existe una relación prácticamente lineal entre este parámetro y la capacidad para adsorber  $\text{H}_2$  independientemente del tipo de agente y temperatura utilizados en el proceso de activación. Esta linealidad parece mantenerse hasta valores del orden de  $0.43\text{-}0.45 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . A partir de estos valores dichas fibras, aunque experimentan una disminución en el  $V_0(\text{CO}_2)$ , incrementan significativamente su capacidad para adsorber  $\text{H}_2$ , siendo esta capacidad mayor para la serie activada a menor temperatura,  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Para las series activadas con  $\text{CO}_2$  a presión atmosférica, la linealidad perdura hasta valores de  $V_0(\text{CO}_2)$  más altos, entorno a  $0.48 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , a partir de este volumen las fibras experimentan un rápido incremento en la adsorción de  $\text{H}_2$  a expensas de la disminución de  $V_0(\text{CO}_2)$ . Una vez más es la serie preparada a menor temperatura, la que presenta mayor cantidad de  $\text{H}_2$  adsorbido.

Según De la Casa-Lillo et al., 2002, cuando el tamaño de poro está próximo a un valor óptimo, el material presenta una capacidad de almacenamiento superior a la que corresponde, debido a que las fuertes interacciones entre el poro y el  $\text{H}_2$  permiten alojar dos capas de  $\text{H}_2$  adsorbido. También Takagi et al., 2004 sugirieron que la adsorción de  $\text{H}_2$  está fuertemente favorecida en poros de pequeño tamaño, entorno a  $0.7 \text{ nm}$ . De esta

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

manera se puede asumir que las *ACFs* preparadas con  $\text{CO}_2$  a presión atmosférica poseen mayor cantidad de microporos de tamaño adecuado para adsorber  $\text{H}_2$ .

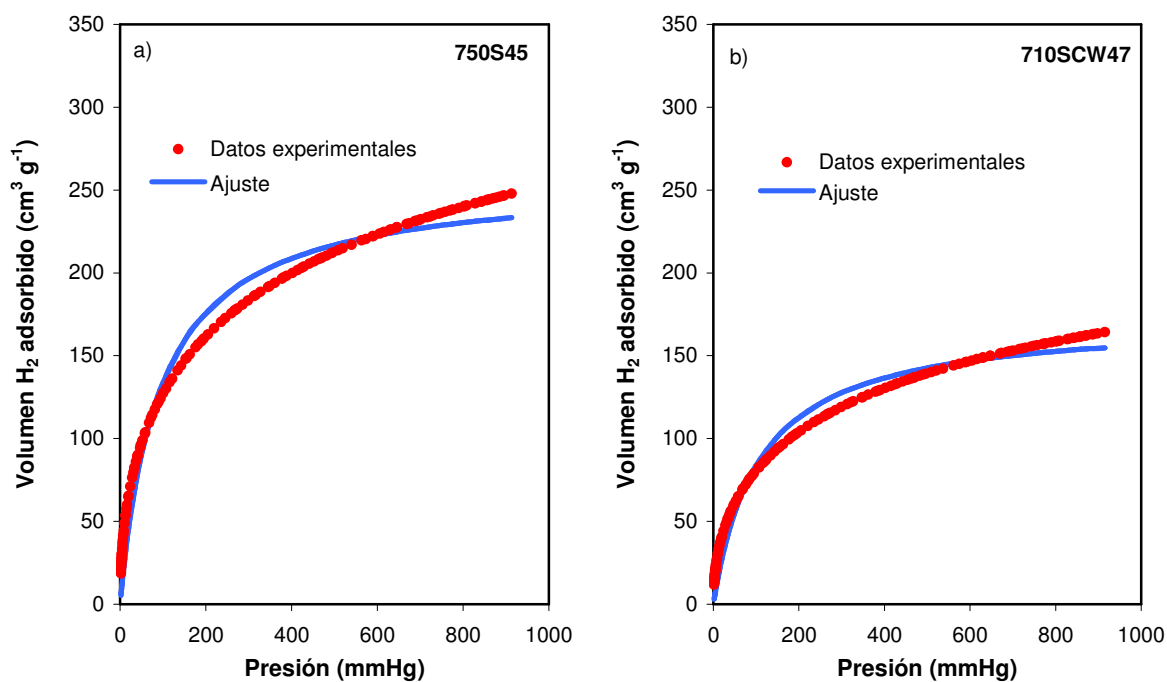
## MODELO TERMODINÁMICO

La forma de las isotermas de adsorción de  $H_2$  en las ACFs preparadas es característica de la adsorción de  $H_2$  a baja temperatura en muchos materiales carbonosos microporosos y ha sido confirmada por numerosos autores [Schimmel et al., 2003; Kadono et al., 2003; Panella et al., 2005; Ströbel et al., 2006; Figueroa-Torres et al., 2007], sugiriendo que pueden ser ajustadas satisfactoriamente al modelo de Langmuir [Langmuir, 1918], en el que la saturación del adsorbente tiene lugar mediante la formación de una monocapa, de tal forma que:

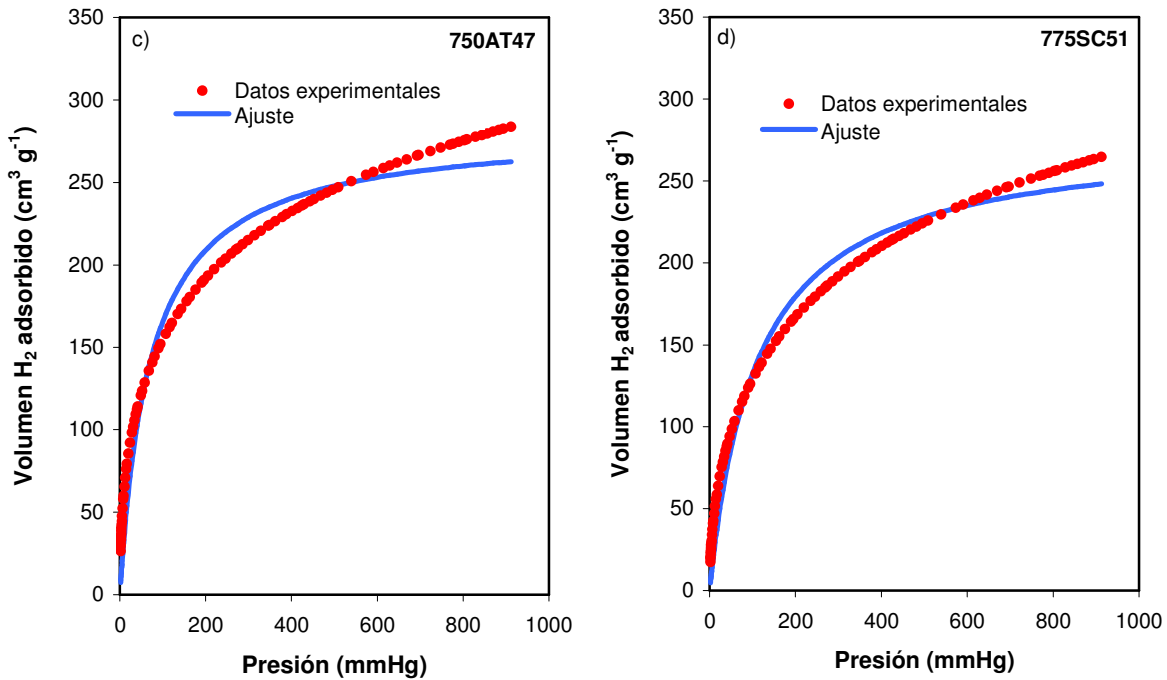
$$n = \frac{n_1 K_1 p}{1 + K_1 p} \quad (3.13)$$

donde  $n$  es la cantidad de  $H_2$  adsorbido en el equilibrio por unidad de masa de adsorbente,  $p$  la presión de equilibrio,  $n_1$  la capacidad máxima de adsorción del adsorbente cuando se llena la superficie y  $K_1$  es la constante de afinidad o constante de Langmuir.

Con estos antecedentes bibliográficos hemos ajustado las isotermas a este modelo. En la *figura 3.61* se muestra, a modo de ejemplo, dicho ajuste para la adsorción de  $H_2$ , medida en unidades de volumen referidas a 273 K y 760 mmHg, en algunas ACFs.



### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 3.61.-** Ajuste al modelo de Langmuir de ACFs preparadas con: a) Vapor de agua; b) Agua supercrítica; c) CO<sub>2</sub> a presión atmosférica y d) CO<sub>2</sub> supercrítico.

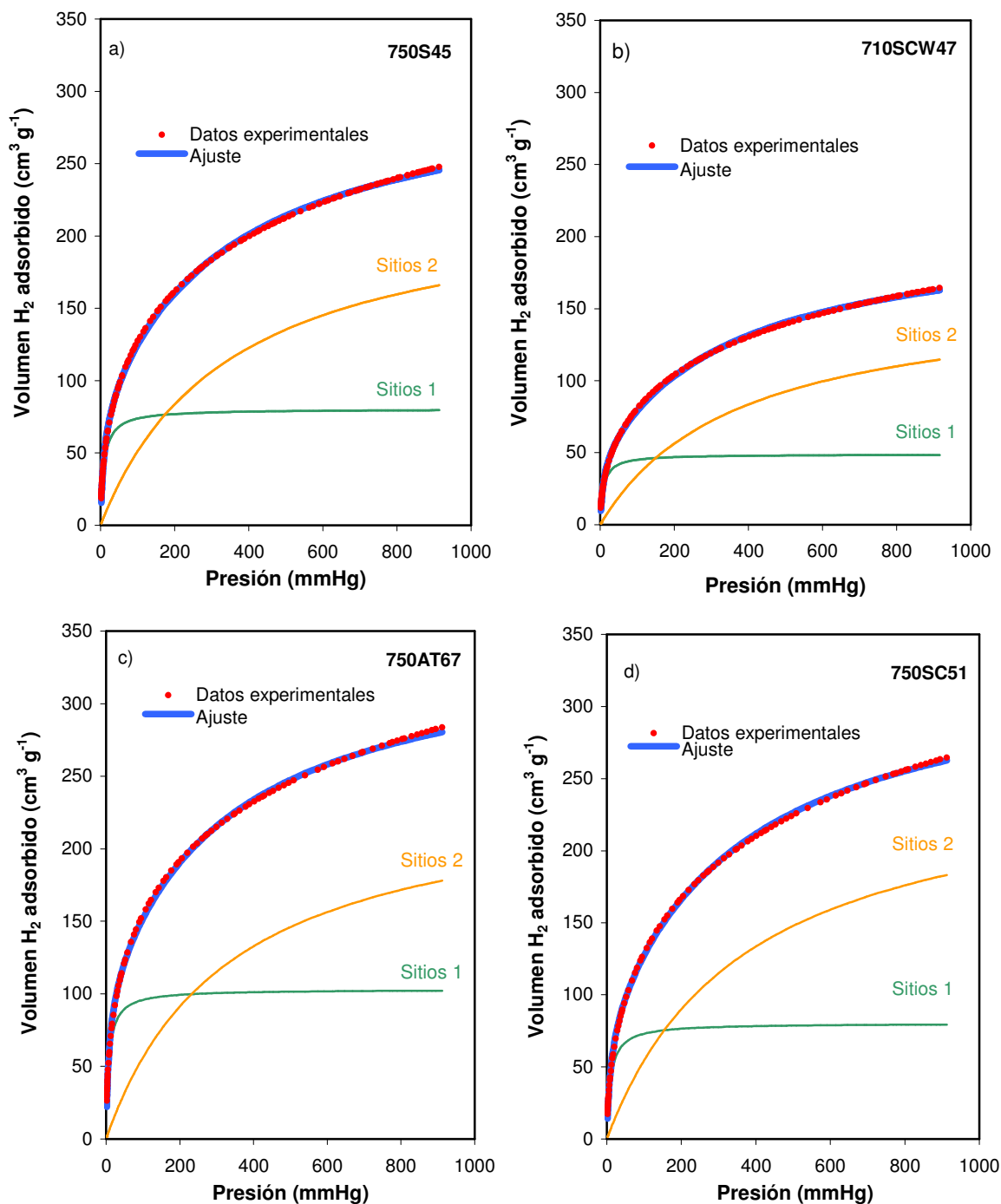
En todos los casos la correlación de los resultados experimentales muestra una cierta discrepancia, poniendo de relieve la complejidad del sistema de adsorción H<sub>2</sub>/ACFs, debido posiblemente a la heterogeneidad energética del adsorbente. Recientemente [Jung et al., 2009] en un estudio sobre el mecanismo de adsorción de H<sub>2</sub> en fibras de carbón activadas han encontrado discrepancias similares entre los datos experimentales y el modelo de Langmuir.

Un modelo sencillo para describir la heterogeneidad de la superficie del sólido es el propuesto por Langmuir [Langmuir, 1918], basado en la suposición de que la superficie del adsorbente estaría formada por distintas regiones, cada una de las cuáles estaría constituida por sitios de adsorción con igual energía de interacción adsorbente-adsorbato. De esta manera cada región se comportaría como una superficie homogénea. Suponiendo que no existe interacción entre esas regiones, la adsorción podría describirse por el sumatorio de la ecuación de Langmuir aplicada a cada una de las regiones [Do, 1998]. Asumiendo que existen  $N$  regiones, la ecuación resultante es:

$$n = \sum_{i=1}^N \frac{n_i K_i p}{1 + K_i p} \quad (3.14)$$



La aplicación de este modelo de adsorción heterogénea a los datos experimentales ha sido realizada inicialmente considerando dos regiones con dos tipos de sitios energéticamente diferentes ( $N=2$ ). A modo de ejemplo en la *figura 3.62* se muestra dicha correlación para cuatro isotermas, junto con la contribución de cada uno de los tipos de sitios.



**Figura 3.62.-** Ajuste de isotermas al modelo de dos tipos de sitios de adsorción energéticamente diferentes para ACFs preparadas con: a) Vapor de agua; b) Agua supercrítica; c) CO<sub>2</sub> a presión atmosférica y d) CO<sub>2</sub> supercrítico.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

Las isothermas de todas las ACFs preparadas presentan un comportamiento similar. Los *sitios 1* se saturan rápidamente a presiones de equilibrio muy bajas, inferiores a 100 mmHg, mientras que los *sitios 2* presentan un aumento de la cantidad de H<sub>2</sub> adsorbida en todo el intervalo de presiones estudiado. A bajas presiones los *sitios 1* adsorben mayor cantidad de H<sub>2</sub> que los *sitios 2*, mientras que a presiones superiores este comportamiento se invierte.

Aunque el modelo con dos tipos de sitios de adsorción energéticamente diferentes se ajusta mucho mejor que el modelo con un único tipo de sitios, un análisis detallado de las desviaciones de los datos experimentales, pone de manifiesto que la correlación no es del todo perfecta (*figura 3.63*). Además, cuando se extrapola el ajuste a presiones superiores, se observa que no coincide con la isoterma experimental realizada a esas presiones, *figura 3.64*.

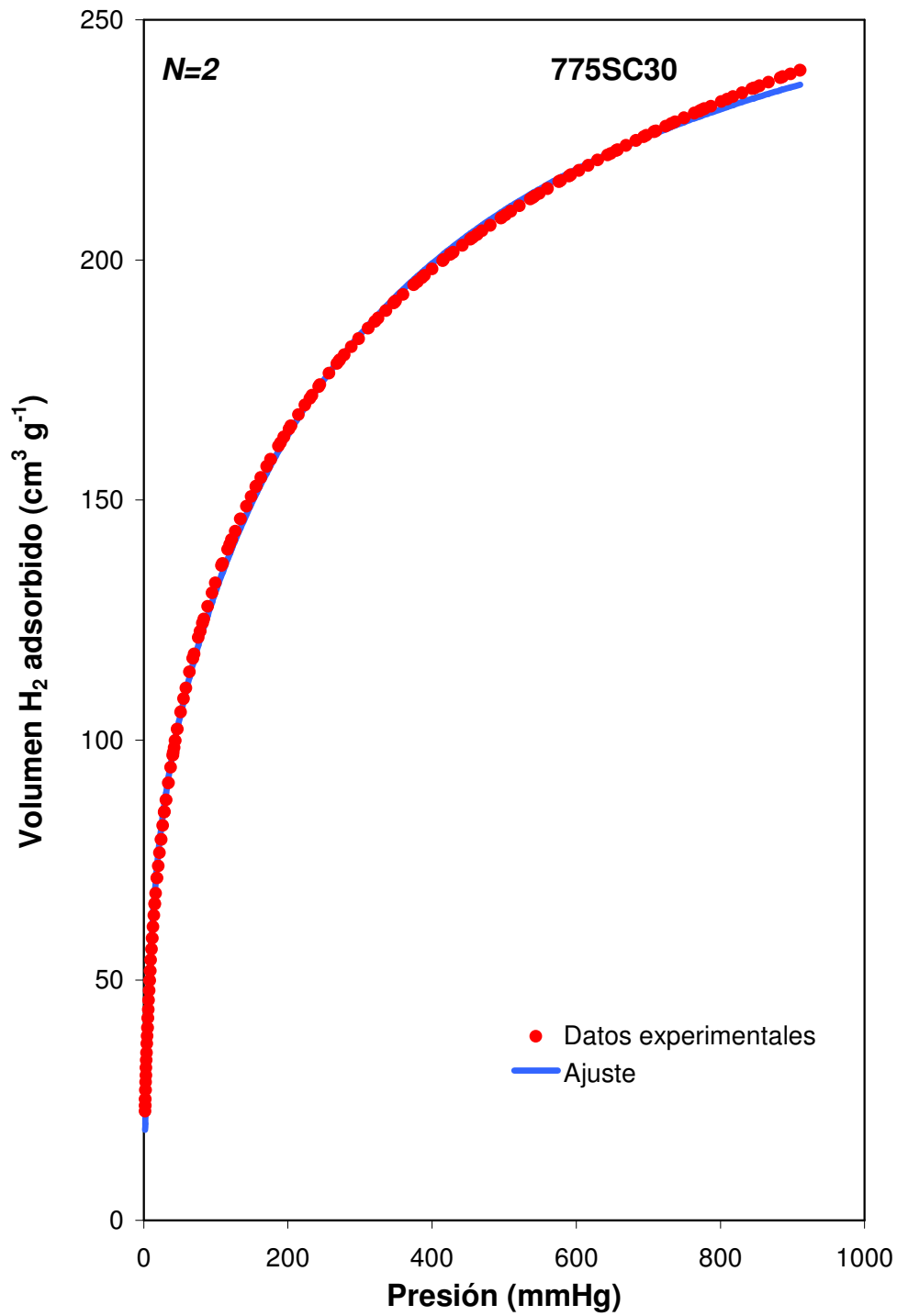
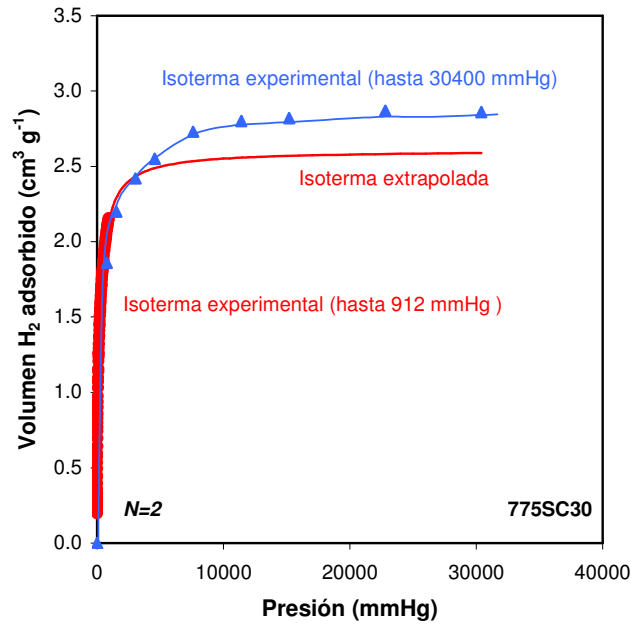


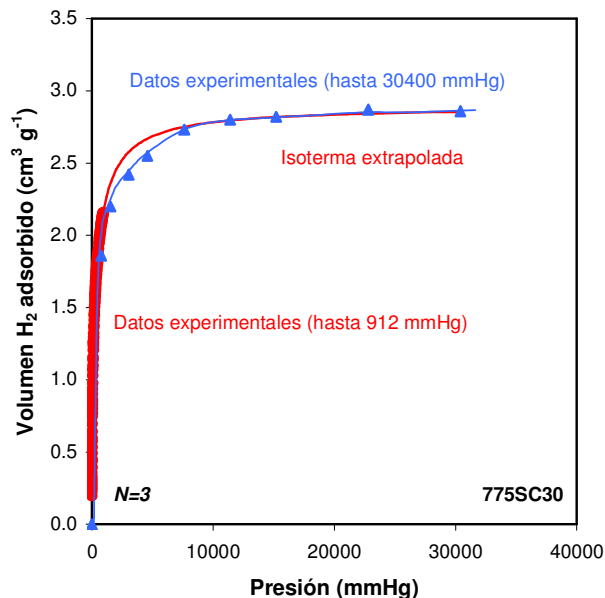
Figura 3.63.- Análisis detallado del ajuste de la isoterma de la ACF 775SC30 al modelo  $N=2$ .

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



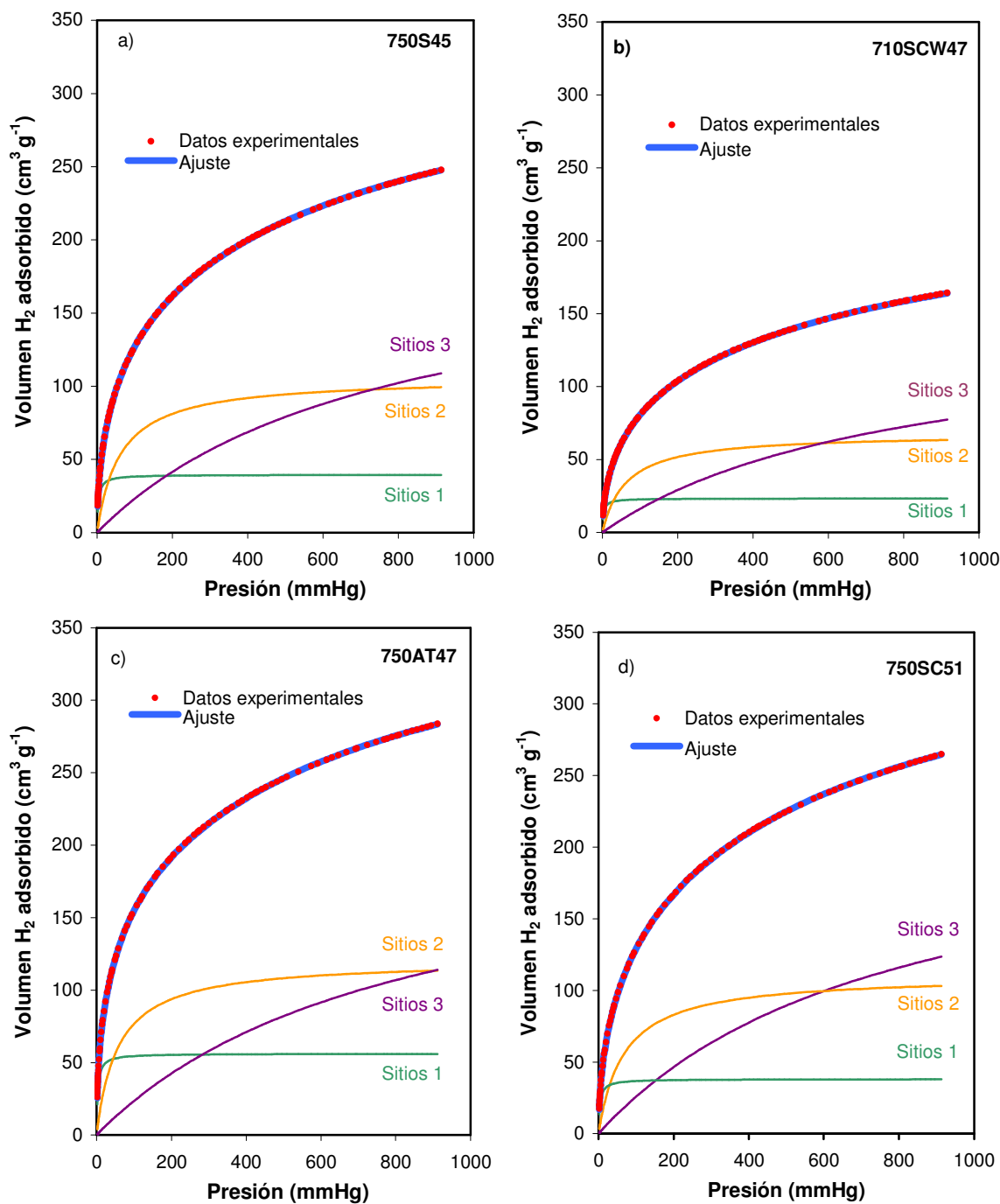
**Figura 3.64.-** Extrapolación a altas presiones de la isoterma ajustada al modelo  $N=2$  e isoterma experimental realizada a altas presiones.

De esta manera se confirma que aunque la ecuación con dos tipos de sitios de adsorción diferentes parece describir satisfactoriamente la adsorción a bajas presiones, la correlación de los datos experimentales no es del todo perfecta, proponiendo la adición de un tercer tipo de sitios energéticamente diferentes ( $N=3$ ). La *figura 3.65* muestra como ahora la isoterma extrapolada coincide con la isoterma experimental realizada a altas presiones, confirmando de esta manera la validez del modelo con tres tipos de sitios energéticamente distintos.



**Figura 3.65 -** Extrapolación a altas presiones de la isoterma ajustada al modelo  $N=3$  e isoterma experimental realizada a altas presiones.

En la *figura 3.66* se muestran algunas isothermas ajustadas al modelo  $N=3$  junto con la contribución de cada sitio. El resto de las isothermas presentan un comportamiento similar, recogido en el *Apéndice II*.



**Figura 3.66.-** Ajuste de las isothermas al modelo de tres tipos de sitios de adsorción energéticamente diferentes para ACFs preparadas: a) Vapor de agua, b) Agua supercrítica, c) CO<sub>2</sub> a presión atmosférica y d) CO<sub>2</sub> supercrítico.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

Las isothermas de todas las *ACFs* preparadas presentan un comportamiento similar. Los *sitios 1* se saturan rápidamente, al igual que ocurría para el ajuste al modelo  $N=2$ . Los *sitios 2* también alcanzan la saturación completa, pero a presiones superiores a los *sitios 1*. Por otro lado, los *sitios 3* aumentan su capacidad de adsorción con la presión, no llegando a la saturación en todo el rango de presiones investigado.

En la *figura 3.67* se compara el ajuste de una isoterma a los dos modelos:  $N=2$  y  $N=3$ . Para una mejor visualización de las desviaciones de los datos experimentales, la isoterma ajustada al modelo  $N=3$  se ha desplazado 100 mmHg en el eje de abscisas.

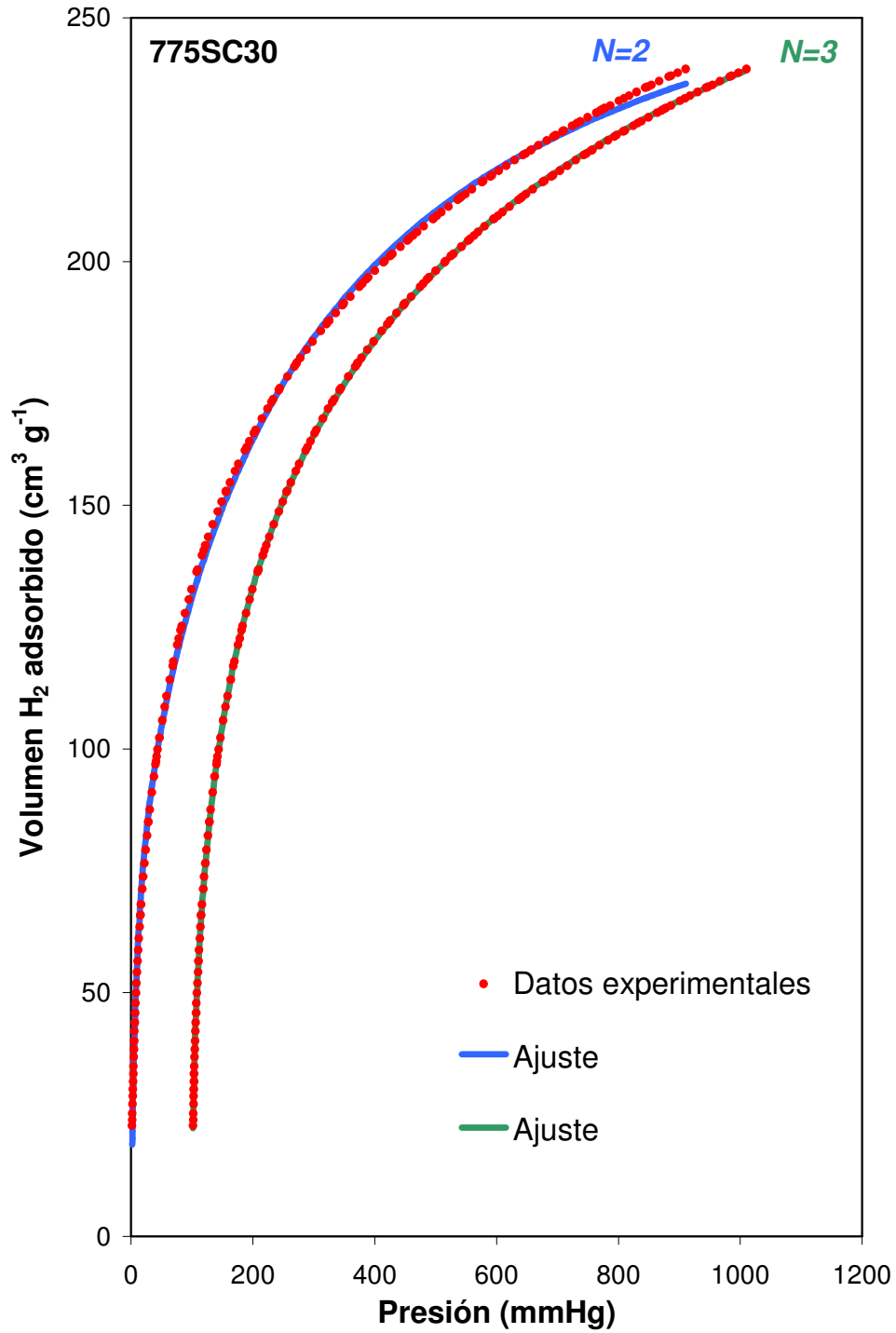


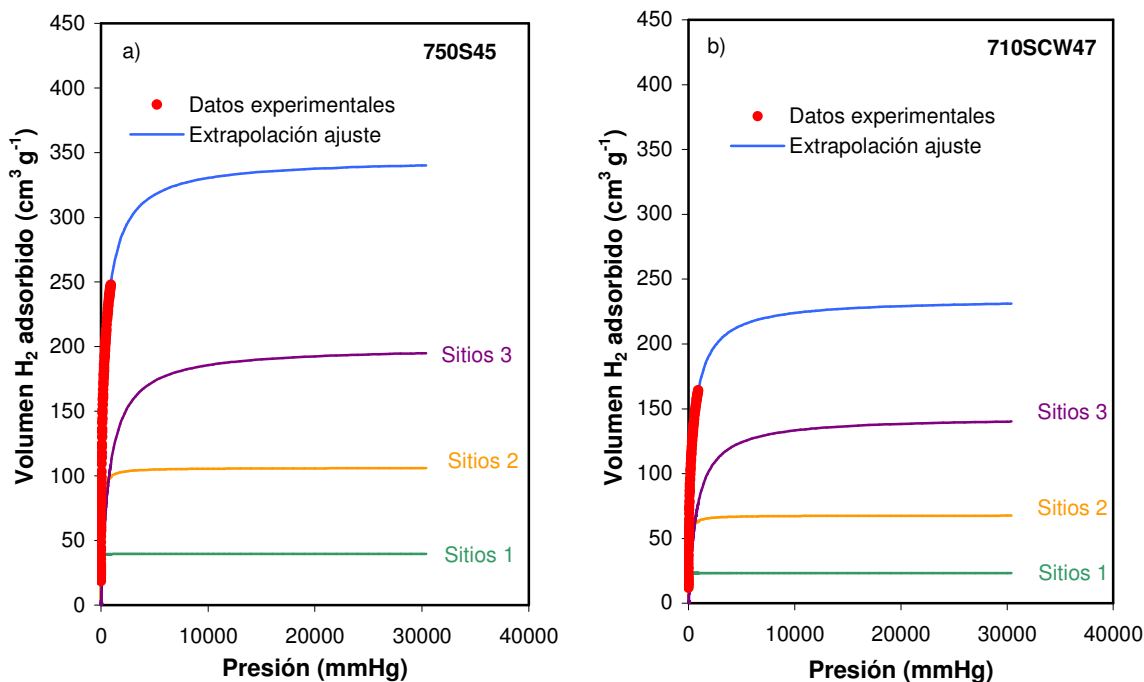
Figura 3.67.- Comparación del ajuste de la isoterma de la ACF 775SC30 al modelo N=2 y N=3.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

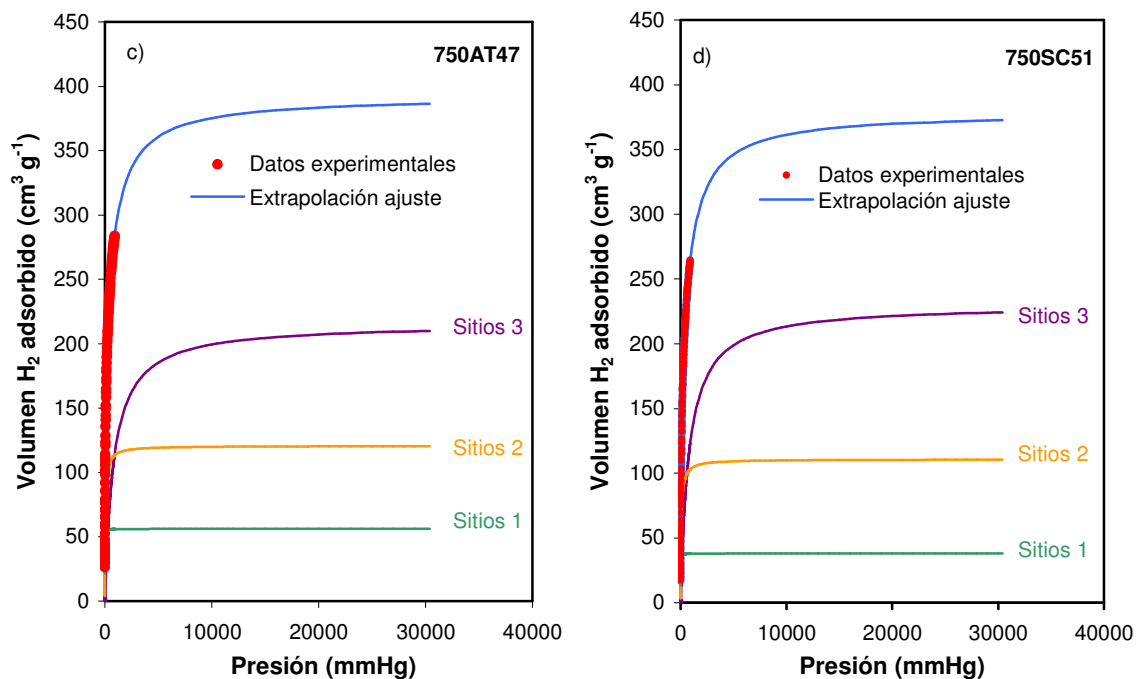
Se observa que el ajuste para  $N=2$  presenta alternativamente zonas donde las desviaciones son positivas y luego negativas. Sin embargo, para el modelo  $N=3$  el ajuste es mucho mejor.

El modelo de adsorción heterogénea de Langmuir ha sido utilizado por otros autores [Drago et al., 1996, 1997 y 1998; Scott-Kassel and Drago, 1997, Webster et al., 1999] para describir la adsorción de diferentes gases ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ) sobre materiales carbonosos, gel de sílice y zeolitas, comprobando que el número de tipos de sitios diferentes para obtener un buen ajuste era de  $N=3$  para los materiales carbonosos y  $N=2$  o  $N=3$  para otros materiales.

Dado que las isothermas de las *ACFs* preparadas con los cuatro agentes activantes hasta presiones de 912 mmHg se ajustan satisfactoriamente al modelo  $N=3$ , hemos utilizado este modelo para predecir la capacidad de adsorción a presiones de equilibrio superiores. En la *figura 3.68* se muestra, a modo de ejemplo, la extrapolación de estas isothermas hasta la presión de 30400 mmHg (40 bar).







**Figura 3.68.-** Extrapolación de las isothermas de adsorción experimentales según el modelo de Langmuir con  $N=3$  de ACFs preparadas con: a) Vapor de agua; b) Agua supercrítica, c)  $\text{CO}_2$  a presión atmosférica y d)  $\text{CO}_2$  supercrítico.

Se puede observar como a presiones próximas a 10000 mmHg (13.3 bar) las ACFs ya están prácticamente saturadas. En las tablas 3.8 y 3.9 se recogen los valores de la adsorción de hidrógeno expresada en % en peso, a tres presiones de equilibrio, para las ACFs preparadas con los cuatro agentes activantes.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 3.8.-** Porcentaje de  $H_2$  almacenado a diferentes presiones de equilibrio para las ACFs preparadas con agua supercrítica y vapor de agua.

<b>Muestra</b>	<b>% peso <math>H_2</math> (912 mmHg)</b>	<b>% peso <math>H_2</math> (10000 mmHg)</b>	<b>% peso <math>H_2</math> (30400 mmHg)</b>
Fibra carbonizada	1.36	1.60	1.63
<b>Agua supercrítica</b>			
630SCW11	1.55	1.91	1.95
630SCW21	1.54	1.92	1.96
630SCW27	1.52	1.95	2.00
630SCW47	1.44	1.96	2.02
630SCW57	1.34	1.86	1.92
670SCW10	1.56	1.91	1.94
670SCW22	1.62	2.17	2.24
670SCW40	1.52	2.11	2.18
670SCW45	1.48	2.07	2.15
670SCW58	1.44	2.07	2.15
710SCW11	1.54	1.88	1.92
710SCW20	1.54	1.91	1.94
710SCW27	1.57	2.06	2.11
710SCW47	1.47	2.00	2.06
710SCW55	1.38	1.96	2.03
710SCW67	1.29	1.78	1.83
<b>Vapor de agua</b>			
670S09	1.60	2.10	2.13
670S14	1.71	2.06	2.09
670S23	1.78	2.14	2.18
670S30	1.85	2.37	2.42
670S38	1.95	2.55	2.61
710S08	1.69	2.01	2.04
710S15	1.76	2.20	2.25
710S22	1.94	2.42	2.47
710S39	2.09	2.69	2.76
710S56	2.26	3.26	3.39
750S12	1.69	2.02	2.06
750S21	1.91	2.37	2.42
750S38	2.16	2.79	2.86
750S45	2.21	2.95	3.04
750S61	2.30	3.25	3.37

**Tabla 3.9.-** Porcentaje de  $H_2$  almacenado a diferentes presiones de equilibrio para las ACFs preparadas con  $CO_2$  supercrítico y  $CO_2$  a presión atmosférica.

Muestra	% peso $H_2$ (912 mmHg)	% peso $H_2$ (10000 mmHg)	% peso $H_2$ (30400 mmHg)
Fibra carbonizada	1.36	1.60	1.63
<b><i>CO<sub>2</sub> supercrítico</i></b>			
750SC12	1.59	1.93	1.96
750SC24	2.05	2.61	2.67
750SC39	2.25	3.14	3.25
750SC53	2.36	3.22	3.33
775SC11	1.62	1.93	1.97
775SC20	1.88	2.35	2.40
775SC30	2.14	2.77	2.85
775SC43	2.31	3.08	3.17
775SC51	2.45	3.35	3.46
800SC10	1.52	1.77	1.80
800SC24	1.98	2.50	2.55
800SC35	2.14	2.80	2.87
800SC43	2.22	2.99	3.09
800SC51	2.29	3.06	3.14
<b><i>CO<sub>2</sub> a presión atmosférica</i></b>			
750AT14	1.71	2.01	2.05
750AT20	1.92	2.32	2.36
750AT28	2.11	2.59	2.64
750AT47	2.53	3.35	3.45
750AT67	2.72	3.72	3.85
775AT10	1.60	1.92	1.95
775AT22	1.98	2.41	2.46
775AT27	2.09	2.54	2.59
775AT42	2.40	3.44	3.52
775AT58	2.69	3.66	3.78
800AT09	1.53	1.79	1.82
800AT14	1.79	2.15	2.19
800AT18	2.05	2.51	2.55
800AT32	2.20	2.73	2.78
800AT42	2.50	3.28	3.38
800AT54	2.61	3.47	3.57

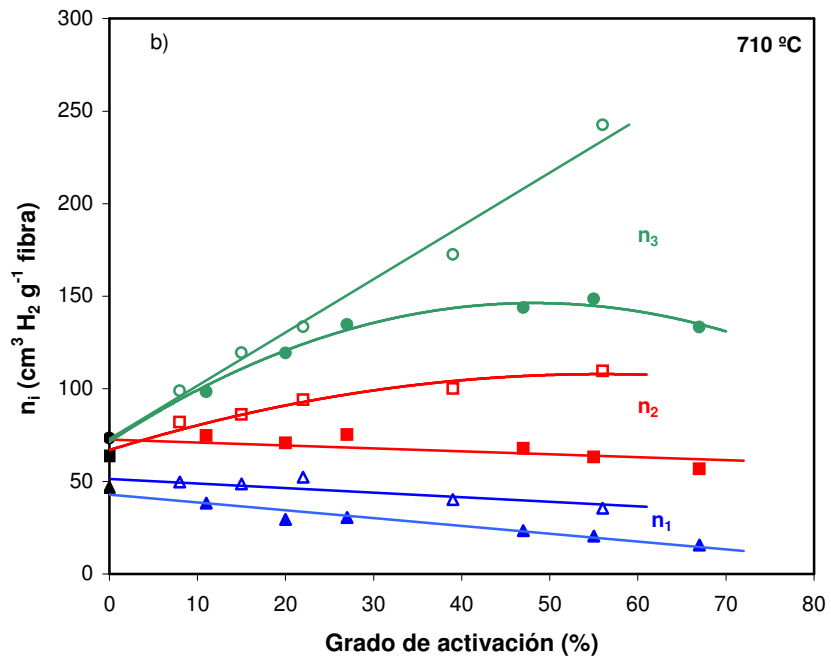
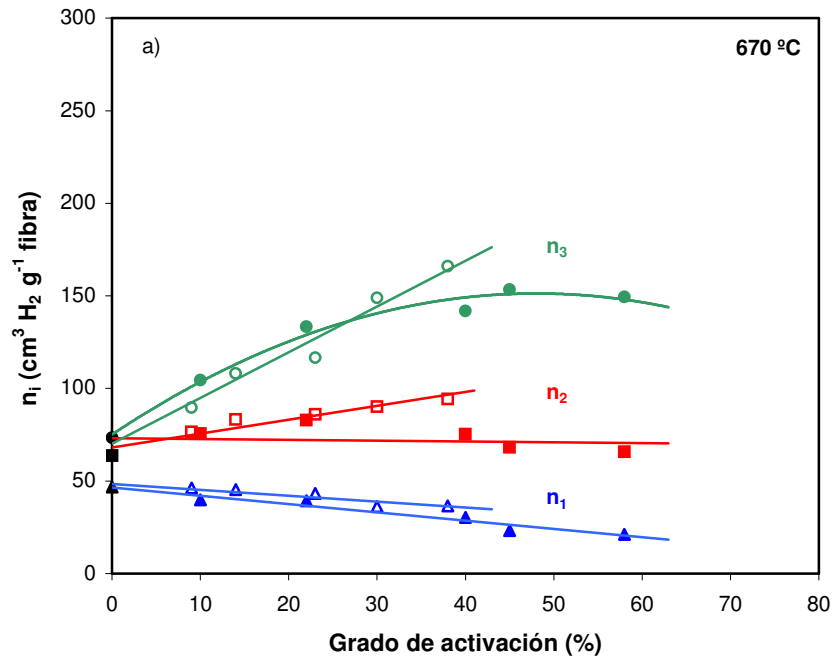
A partir del ajuste de los datos experimentales al modelo de Langmuir con  $N=3$ , se han obtenido los valores de los parámetros  $n_i$  y  $K_i$  para todas las ACFs preparadas y la fibra carbonizada. En la *tabla 3.10* se muestran los valores de dichos parámetros para las ACFs preparadas con agua supercrítica y con vapor junto con la fibra carbonizada.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

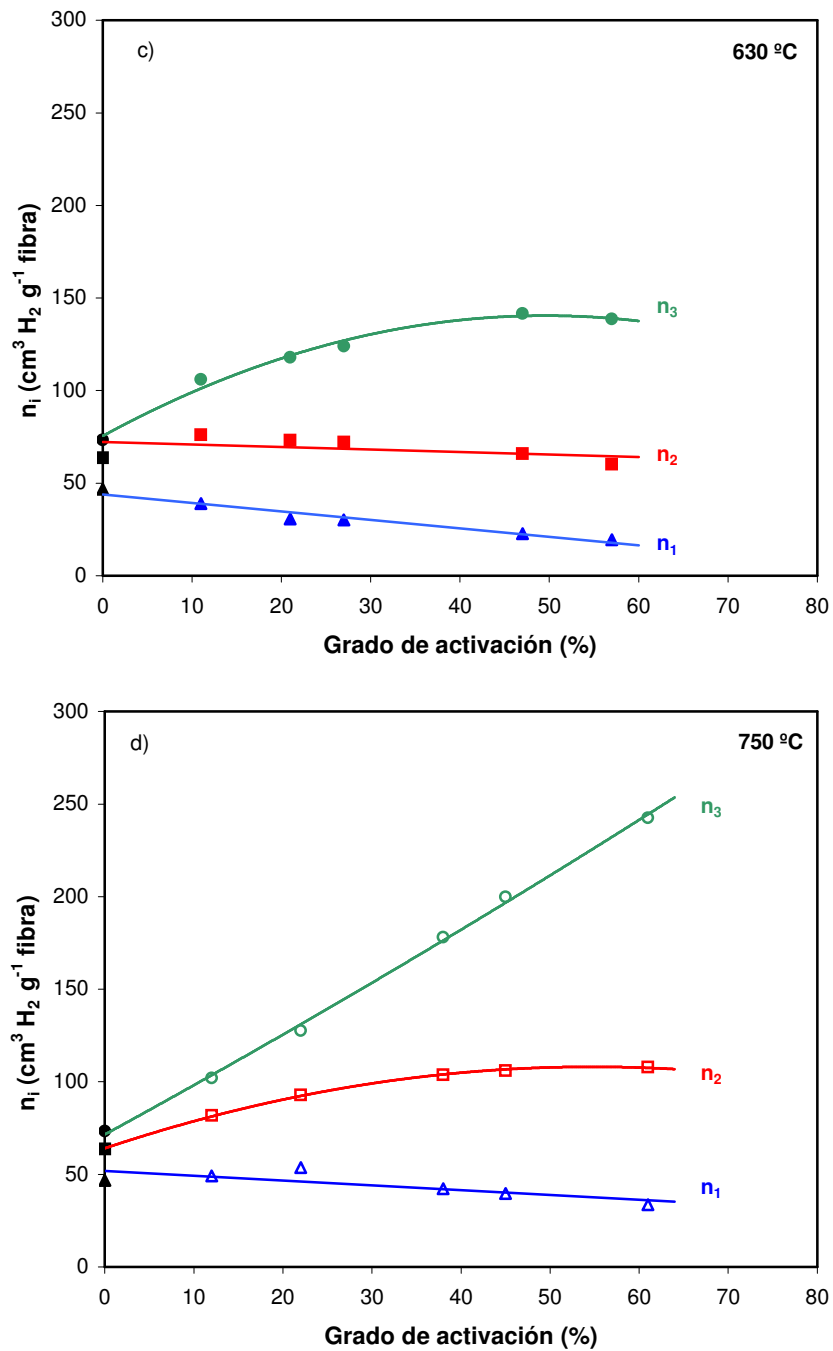
**Tabla 3.10.-** Parámetros de adsorción de  $H_2$  para el modelo  $N=3$  de las ACFs preparadas con agua supercrítica y vapor de agua.

Muestra	$n_1$	$10^2 K_1$	$n_2$	$10^2 K_2$	$n_3$	$10^2 K_3$
	$cm^3 H_2 g^{-1}$	$mmHg^{-1}$	$cm^3 H_2 g^{-1}$	$mmHg^{-1}$	$cm^3 H_2 g^{-1}$	$mmHg^{-1}$
Fibra Carbonizada	46.7	56.2	63.6	3.0	73.4	0.19
<b>Agua Supercrítica</b>						
630SW11	39.0	37.9	76.0	2.2	106.0	0.16
670SW21	30.6	42.3	73.2	2.2	118.0	0.17
630SW27	30.1	32.8	72.0	1.9	124.0	0.15
630SW47	22.6	29.3	65.8	1.6	141.5	0.13
630SW57	19.5	32.5	60.2	1.5	139.1	0.12
670SW10	39.9	41.0	75.5	2.3	104.4	0.16
670SW22	39.3	21.8	82.8	1.4	133.3	0.11
670SW40	30.3	30.6	75.2	1.7	141.8	0.13
670SW45	23.2	30.1	68.1	1.5	153.3	0.12
670SW58	21.2	28.2	65.7	1.4	158.5	0.11
710SW11	38.3	39.8	74.7	2.3	104.3	0.17
710SW20	29.4	42.5	71.0	2.3	119.4	0.19
710SW27	30.4	32.5	75.1	1.7	134.7	0.14
710SW47	23.3	34.5	67.7	1.6	143.8	0.13
710SW55	20.4	28.7	63.1	1.4	148.5	0.11
710SW67	18.6	30.0	56.8	1.5	133.4	0.13
<b>Vapor de agua</b>						
670S09	46.2	52.0	76.4	2.8	89.6	0.21
670S14	45.4	52.3	83.3	2.6	108.1	0.18
670S23	36.1	37.0	90.0	1.9	148.91	0.15
670S30	43.2	39.3	86.0	2.3	116.6	0.19
670S38	36.5	30.2	94.3	1.7	166.1	0.14
710S08	49.6	48.3	82.0	2.7	99.1	0.18
710S15	48.6	45.3	86.1	2.3	119.5	0.14
710S22	52.3	30.6	94.1	1.9	133.4	0.15
710S39	40.2	32.5	100.1	1.8	172.6	0.15
710S56	35.5	25.4	109.6	1.4	242.5	0.10
750S12	49.1	47.2	81.8	2.6	102.0	0.17
750S22	53.6	30.8	92.8	1.9	127.6	0.14
750S38	42.1	33.2	103.7	1.8	178.1	0.15
750S45	39.6	29.6	106.0	1.6	199.8	0.13
750S61	33.6	25.4	107.9	1.4	242.6	0.12

A partir de los datos de esta tabla, la *figura 3.69* muestra la evolución de la máxima capacidad de adsorción de cada sitio,  $n_i$ , frente al grado de activación, para las ACFs preparadas con agua supercrítica y vapor a diferentes temperaturas, junto con la fibra carbonizada.



### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 3.69.-** Evolución de  $n_1$ ,  $n_2$  y  $n_3$  con el grado de activación para la FC (símbolos color negro) y las ACFs preparadas con: a) Agua supercrítica (símbolos cerrados) y vapor (símbolos abiertos) a 670 °C, b) Agua supercrítica y vapor a 710 °C, c) Agua supercrítica a 630 °C y d) Vapor de agua a 750 °C.

En todos los casos el valor más pequeño corresponde a  $n_1$  y el mayor a  $n_3$ . La capacidad de adsorción de los *sitios 1*,  $n_1$ , disminuye ligeramente con el grado de activación, siendo esta disminución más acusada para las ACFs preparadas con agua supercrítica.

El valor de  $n_2$  muestra un comportamiento significativamente distinto en función del agente activante. Para las ACFs preparadas con agua supercrítica aumenta ligeramente al principio de la activación y después tiende a disminuir. Por el contrario, en las ACFs preparadas con vapor,  $n_2$  aumenta hasta grados de activación en torno al 45-50% y después tiende a estabilizarse. Para un mismo grado de activación también son las ACFs preparadas con vapor las que presentan mayor valor de  $n_2$ .

Finalmente el parámetro  $n_3$  en las ACFs preparadas con agua supercrítica aumenta rápidamente al principio de la activación, mostrando para la serie preparada a 670 °C valores superiores a las de las ACFs preparadas con vapor. A partir de aproximadamente el 30% de grado de activación los valores de  $n_3$  tienden a estabilizarse e incluso a disminuir para grados de activación altos. Por el contrario, en las ACFs preparadas con vapor  $n_3$  aumenta de manera lineal con el grado de activación.

Por otro lado, en todas las ACFs el valor de  $K_1$  es mucho mayor que  $K_2$  y este, a su vez, es muy superior a  $K_3$ , indicando una interacción adsorbente-adsorbato muy fuerte en los *sitios 1*, bastante más débil en los *sitios 2* y mucho más débil en los *sitios 3*. En general, los valores de las constantes  $K_1$ ,  $K_2$  y  $K_3$  tienden a disminuir con el grado de activación. Esta tendencia es más regular en las ACFs preparadas con vapor.

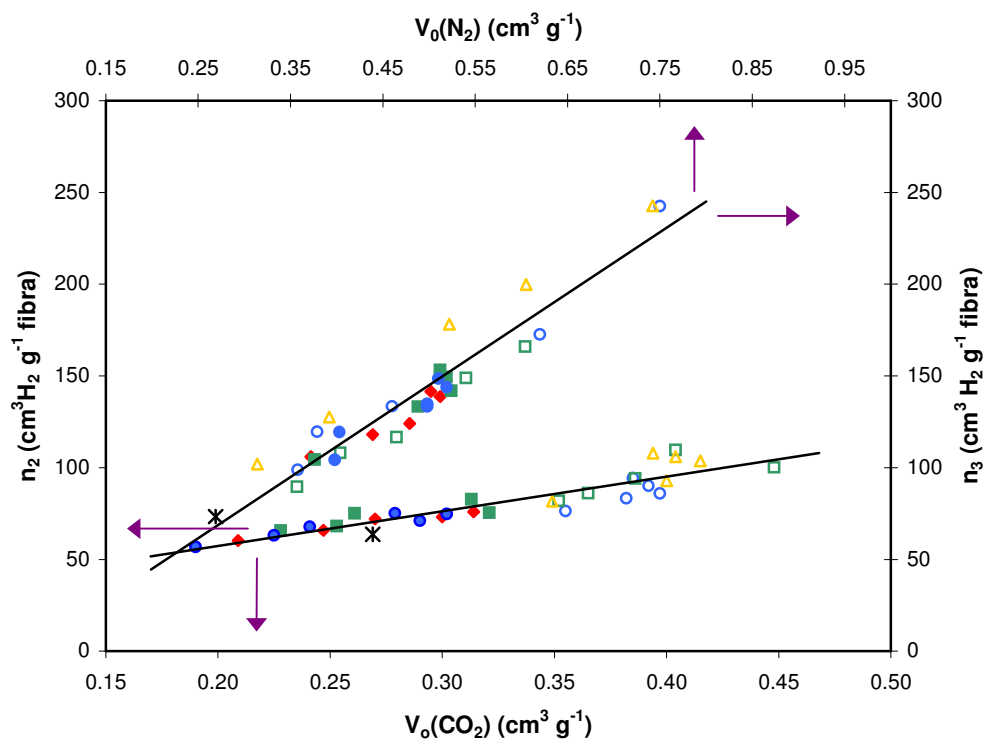
Es evidente que debe existir una estrecha relación entre los valores de  $K_i$  y las dimensiones de los poros. Los *sitios 1* se podrían identificar con la microporosidad más pequeña, donde las interacciones adsorbente-adsorbato son muy fuertes. Cabe pensar que la fibra de carbón posee microporos muy pequeños que serían accesibles para la molécula de  $H_2$ , pero no para los gases utilizados en la caracterización textural ( $CO_2$  y  $N_2$ ). Estos microporos serían ensanchados muy lentamente durante el proceso de activación, haciendo que el parámetro  $K_1$  disminuyera.

De acuerdo con estudios teóricos recogidos en la bibliografía la anchura de poro óptimo (mayor interacción) para almacenar una capa de  $H_2$  es 0.36 nm [Rzepka et al., 1998] y 0.56 nm para almacenar dos capas de moléculas de  $H_2$  [Wang and Johnson, 1999]. Hay incluso autores como Sum-Im et al., 2008, que para determinar el tamaño de poro óptimo llegan a considerar el diámetro dinámico de la molécula de  $H_2$  (0.4059 nm) en lugar del diámetro real. Por consiguiente los valores de las constantes  $K_i$  estarían asociadas a poros de esos tamaños, es decir inferiores a 0.56 nm aproximadamente.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los *sitios 2* estarían asociados a la microporosidad de tamaño ligeramente mayor, hasta aproximadamente 0.7 nm, donde las interacciones con las moléculas de  $H_2$  son menos intensas y podrían estar relacionados con la microporosidad detectada por adsorción de  $CO_2$ .

Finalmente los *sitios 3*, donde la fuerza de interacción adsorbente-adsorbato es muy débil estarían constituidos por los microporos de mayor tamaño, detectables por adsorción de  $N_2$ . Para ver todas estas posibles relaciones, en la *figura 3.70* se ha representado la capacidad máxima de adsorción de los *sitios 2* frente al volumen detectado con  $CO_2$ ,  $V_0(CO_2)$ , y la capacidad máxima de adsorción de los *sitios 3*, frente al volumen detectado con  $N_2$ ,  $V_0(N_2)$ , observándose en ambos casos una correlación lineal que confirmaría dichas relaciones.



**Figura 3.70-** Representación de  $n_2$  frente a  $V_0(CO_2)$  y  $n_3$  frente a  $V_0(N_2)$  para las ACFs preparadas con agua supercrítica (símbolos cerrados) y vapor (símbolos abiertos), junto con la fibra carbonizada (símbolos color negro).



### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

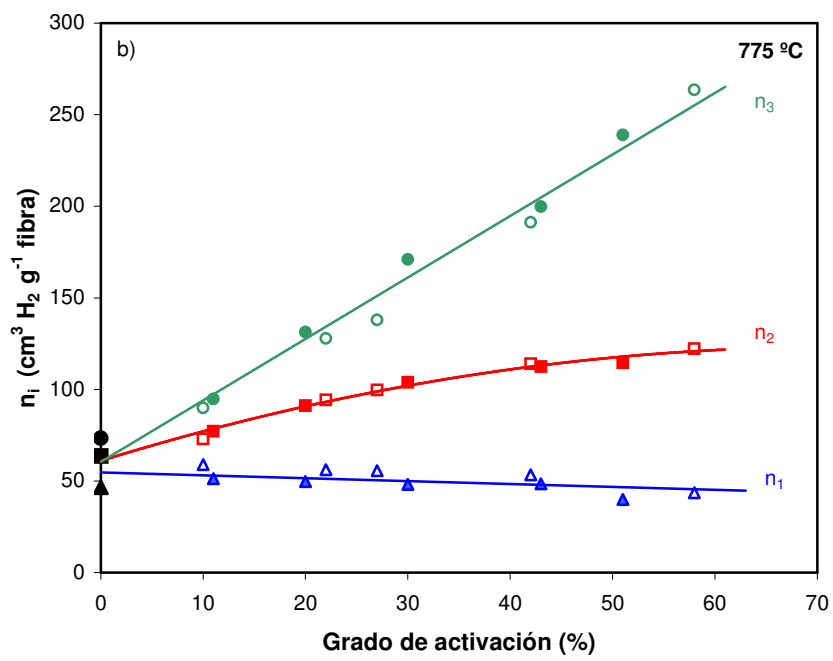
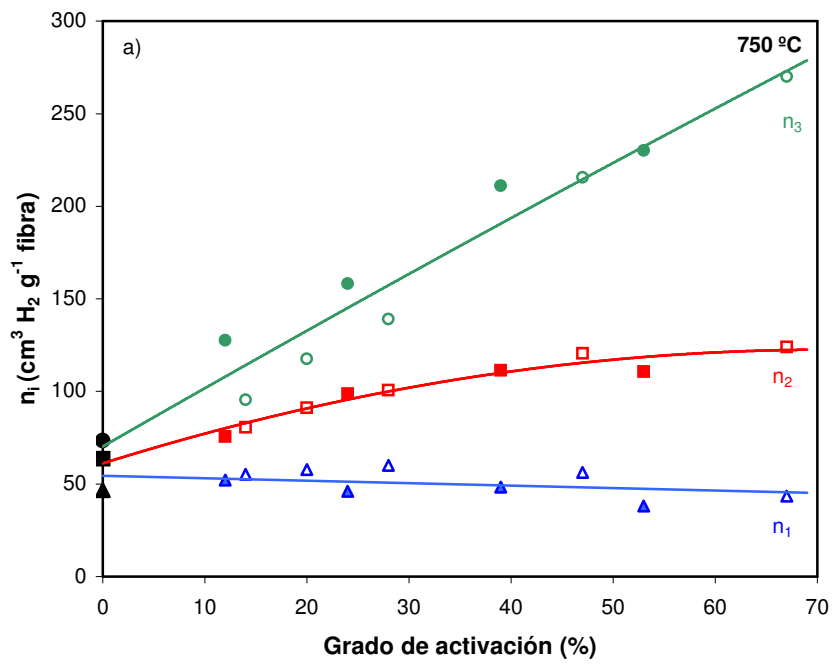
Un estudio semejante se ha hecho con los parámetros  $n_i$  y  $K_i$  de la adsorción de  $H_2$  en las ACFs preparadas con  $CO_2$  supercrítico y  $CO_2$  a presión atmosférica. En la *tabla 3.11* se muestran los valores de estos parámetros.

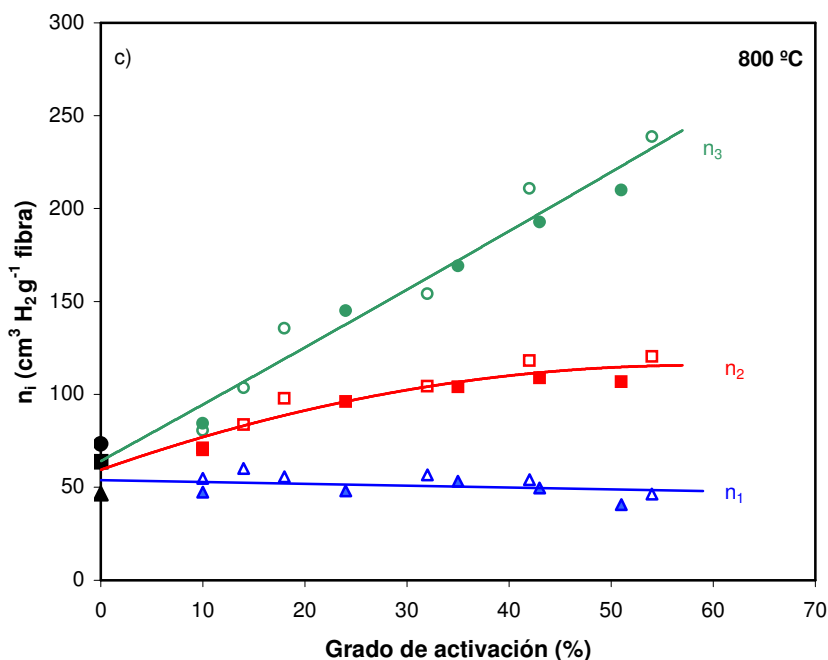
**Tabla 3.11-** *Parámetros de adsorción de  $H_2$  para el modelo N=3 de las ACFs preparadas con  $CO_2$  supercrítico y  $CO_2$  a presión atmosférica.*

Muestra	$n_1$ $cm^3 H_2 g^{-1}$	$10^2 K_1$ $mmHg^{-1}$	$n_2$ $cm^3 H_2 g^{-1}$	$10^2 K_2$ $mmHg^{-1}$	$n_3$ $cm^3 H_2 g^{-1}$	$10^2 K_3$ $mmHg^{-1}$
Fibra Carbonizada	46.7	46.1	63.6	2.6	73.4	0.16
<b>CO<sub>2</sub> supercrítico</b>						
750SC12	52.0	35.1	75.5	2.1	127.6	0.15
750SC17	47.7	45.9	79.3	2.4	104.4	0.16
750SC24	46.1	33.6	98.7	1.9	158.2	0.15
750SC39	48.3	25.2	111.4	1.5	211.0	0.11
750SC53	38.1	27.8	110.7	1.5	230.0	0.13
775SC11	51.4	45.9	77.2	2.5	94.7	0.16
775SC20	49.7	41.7	91.1	2.2	131.3	0.14
775SC30	48.2	31.8	103.9	1.8	171.0	0.13
775SC43	48.6	24.2	112.5	1.5	199.7	0.12
775SC51	39.9	28.1	114.6	1.5	239.0	0.12
800SC10	47.5	48.8	71.2	2.7	84.4	0.19
800SC24	48.2	38.2	96.1	2.0	145.1	0.14
800SC35	53.2	23.5	104.1	1.5	169.1	0.12
800SC43	49.7	19.6	108.9	1.3	192.8	0.12
800SC51	40.6	29.2	106.8	1.6	209.9	0.13
<b>CO<sub>2</sub> a presión atmosférica</b>						
750AT14	55.1	56.4	80.5	2.7	95.4	0.17
750AT20	57.8	41.8	91.2	2.3	117.5	0.16
750AT28	60.1	32.3	100.6	2.0	139.1	0.15
750AT47	56.2	31.7	120.5	1.7	215.6	0.12
750AT67	43.4	30.5	124.0	1.6	270.1	0.13
775AT10	59.1	44.3	72.9	2.4	89.8	0.14
775AT22	56.2	49.3	94.2	2.4	127.9	0.16
775AT27	55.7	49.6	99.6	2.4	137.9	0.16
775AT42	53.4	36.7	114.1	1.9	191.2	0.14
775AT58	43.6	33.4	122.3	1.6	263.5	0.13
800AT10	54.7	54.5	70.1	2.7	80.6	0.17
800AT14	60.1	41.9	83.7	2.3	103.5	0.15
800AT18	55.6	47.7	97.8	2.4	135.6	0.16
800AT32	56.6	41.0	104.4	2.1	154.1	0.15
800AT42	54.2	28.9	118.3	1.6	210.9	0.13
800AT54	46.4	34.2	120.4	1.7	238.7	0.14

La evolución de la capacidad máxima de adsorción de cada uno de los tipos de sitios,  $n_p$ , frente al grado de activación, para las ACFs preparadas con  $CO_2$  supercrítico y  $CO_2$  a presión atmosférica, queda reflejada en la *figura 3.72*, observándose que es independiente del agente activante

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN





**Figura 3.72.-** Evolución de  $n_1$ ,  $n_2$  y  $n_3$  frente al grado de activación para las ACFs preparadas con  $\text{CO}_2$  supercrítico (símbolos cerrados) y  $\text{CO}_2$  a presión atmosférica (símbolos abiertos) a las temperaturas: a) 750 °C; b) 775 °C y c) 800 °C.

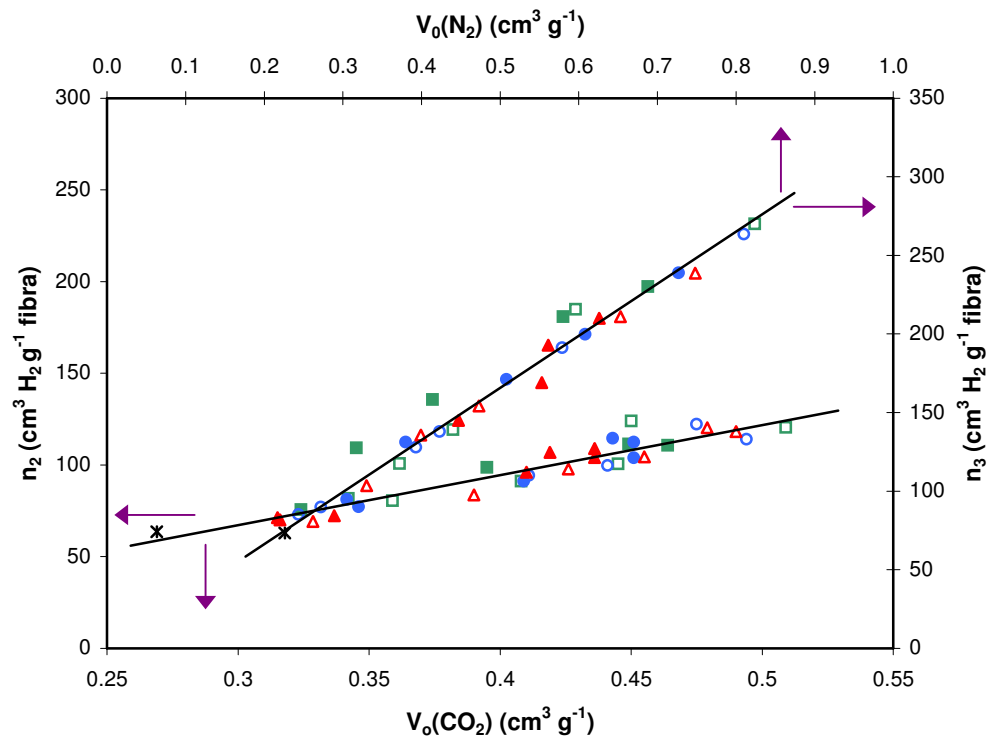
Igual que en las ACFs preparadas con agua el valor más pequeño corresponde también a  $n_1$  y el mayor a  $n_3$ .

La capacidad de adsorción de los *sitios 1* tiene una leve tendencia a disminuir desde el comienzo de la activación. Sin embargo,  $n_2$  crece progresivamente con el grado de activación, aunque lo hace lentamente. Por último  $n_3$  es el que experimenta un mayor crecimiento con el grado de activación, mostrando una tendencia lineal.

En la *tabla 3.11* también se recogen los parámetros  $K_i$ , mostrando que en todas las ACFs el valor de  $K_1$  es muy superior a  $K_2$  y a su vez este superior a  $K_3$ , indicando una interacción mucho más fuerte en los *sitios 1* que en los *sitios 2* y *3*, lo mismo que ocurría con las ACFs preparadas con agua supercrítica y vapor. En todas la series los valores de estos parámetros tienden a disminuir con el grado de activación.

En la *figura 3.73* se ha representado la evolución de  $n_2$  frente a  $V_0(\text{CO}_2)$  y  $n_3$  frente a  $V_0(\text{N}_2)$ , observándose en ambos casos una relación lineal, que confirma una vez más la relación de los *sitios 2* con los microporos detectados por  $\text{CO}_2$  (microporos pequeños) y los *sitios 3* con los microporos detectados por  $\text{N}_2$  (microporos mayores).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 3.73.-** Representación de  $n_2$  frente a  $V_0(\text{CO}_2)$  y  $n_3$  frente a  $V_0(\text{N}_2)$  para todas las ACFs preparadas con  $\text{CO}_2$  supercrítico (símbolos cerrados) y  $\text{CO}_2$  a presión atmosférica (símbolos abiertos).

## ***4. Conclusiones***



## 4.- CONCLUSIONES

La mayor parte de las conclusiones derivadas del análisis y discusión de los resultados han quedado expuestas en el capítulo anterior, no obstante aquí vamos a recoger, de forma general las más relevantes:

### *Del estudio cinético y mecanicista:*

- 1<sup>a</sup> La reactividad de la fibra carbonizada es muy superior cuando el agente activante se encuentra en estado supercrítico que cuando está a presión atmosférica.
- 2<sup>a</sup> La velocidad del proceso de activación de las fibras depende fuertemente de la temperatura. El estudio de esta dependencia proporciona parámetros cinéticos de activación distintos para los cuatro agentes activantes, sugiriendo un cambio del mecanismo de reacción, cuando esta se realiza con el fluido en estado supercrítico.
- 3<sup>a</sup> Se proponen dos nuevos mecanismos de reacción para explicar la mayor velocidad de las reacciones C/H<sub>2</sub>O y C/CO<sub>2</sub> cuando se realizan en condiciones supercríticas. Estos mecanismos estarían propiciados por la facilidad para formar clusters o agregados en el estado supercrítico.

### *Del modelo macroscópico de la gasificación:*

- 1<sup>a</sup> Se propone un modelo de gasificación inspirado en la *Teoría de Percolación*, en el que la diferente reactividad de los agentes activantes y la forma en que las fibras alcanzan la porosidad crítica, permiten explicar la distinta forma de activación de cada uno de ellos.
- 2<sup>a</sup> El aspecto macroscópico de las fibras activadas (grosor, fragmentación, superficie interna y externa, etc.) está fuertemente condicionado por el agente activante utilizado.

### *De las características texturales de las fibras:*

- 1<sup>a</sup> Aunque las ACFs preparadas con los cuatro agentes activantes son materiales altamente microporosos, sus características texturales son bastante diferentes.
- 2<sup>a</sup> El área superficial específica ( $S_{BET}$ ) aumenta rápidamente con la activación. Para las fibras preparadas con CO<sub>2</sub> a presión atmosférica alcanza valores muy altos, próximos a los

2000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Estos valores son ligeramente más bajos con CO<sub>2</sub> supercrítico y vapor de agua y significativamente más bajos con agua supercrítica.

- 3<sup>a</sup> El volumen de microporo determinado por adsorción de N<sub>2</sub> sigue un comportamiento similar al área superficial específica, siendo muy elevado para las fibras activadas con CO<sub>2</sub> atmosférico y supercrítico y algo más bajo para las activadas con vapor y agua supercrítica.
- 4<sup>a</sup> El volumen de microporo más pequeños detectados por la adsorción de CO<sub>2</sub>, sigue las mismas pautas que el volumen detectado por adsorción de N<sub>2</sub>, si bien en este caso para todos los agentes activantes, tiende a crecer inicialmente con la activación y luego a estabilizarse e incluso a disminuir.
- 5<sup>a</sup> Las distribuciones de tamaño de poro también son muy diferentes. Para las fibras activadas con CO<sub>2</sub> a presión atmosférica la distribución es muy estrecha, predominando los microporos más pequeños. Por el contrario, para las fibras activadas con agua supercrítica, la distribución es más ancha y predomina los microporos más anchos.

***De la adsorción de hidrógeno:***

- 1<sup>a</sup> Las fibras activadas con CO<sub>2</sub> atmosférico y supercrítico son las que consiguen almacenar más cantidad de H<sub>2</sub>, existiendo una cierta correlación entre la cantidad de H<sub>2</sub> retenido y el volumen de microporo detectado con N<sub>2</sub>.
- 2<sup>a</sup> Las fibras activadas con vapor y agua supercrítica, adsorben menos cantidad de hidrógeno que las preparadas con CO<sub>2</sub> y no muestran una correlación clara entre la cantidad de H<sub>2</sub> adsorbido y alguno de sus parámetros texturales.
- 3<sup>a</sup> El modelo de adsorción heterogénea de Langmuir con tres tipos de sitios energéticamente diferentes, permiten ajustar de una manera muy precisa las isothermas experimentales, así como extrapolar la capacidad de adsorción de las fibras a otras presiones superiores de equilibrio.
- 4<sup>a</sup> La cantidad de H<sub>2</sub> almacenada en cada uno de los tres tipos de sitios se identifica con poros de diferente tamaño presentes en las fibras.



## *5. Bibliografía*



## BIBLIOGRAFÍA

- Alcañiz-Monge, J., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., *Carbon*, **32**, 1277 (1994).
- Alcañiz-Monge, J., de la Casa-Lillo, M. A., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., *Carbon*, **35**, 291 (1997).
- Alcañiz-Monge, J., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., "*Fibras de carbón: preparación y aplicaciones*". Publicaciones de la Universidad de Alicante (1998).
- Austin, L. G., Walker, P. L. Jr., *A. I. Ch. E. J.*, **9**, 303 (1963).
- Balbuena, P. B., Lastoskie, C., Keith, E., Quirk, N., *Fundamentals of Adsorption*, Tokyo: Kodansha, **53** (1993).
- Basova, Y. V., Edie, D. D., Seak-Lee, Y., Reid, L. K. , Ryu, S. K., *Carbon*, **42**, 485 (2004).
- Baiker, A., *Chem. Rev.*, **99**, 453 (1999).
- Béguin, F., Kierzek, K., Friebe, M., Jankowska, A., Machnikowski, J., Jurewicz, K. , Frackowiak, E., *Electrochimica Acta*, **51**, 2161 (2006).
- Bhatia, S. K., Perlmutter, D. D., *A.I.Ch.E. J.*, **26**, 379 (1980).
- Bhatia, S. K., Perlmutter, D. D., *A.I.Ch.E. J.*, **27**, 247 (1981).
- Binford, J. S. Jr, Eyring, H., *J. Phys. Chem.*, **60**, 486 (1956).
- Blackwood, J. D., McGrory, F., *Aust. J. Chem.*, **11**, 16 (1958).
- Blackwood, J. D., Ingeme, A. J., *Aust. J. Chem.*, **13**, 194 (1960).
- Blanco-López, M. C., Martínez-Alonso, A., Tascón, J. M. D., *Carbon*, **38**, 1177 (2000).
- Botas, J. A., Calles, J. A., Dufour, J., San Miguel, G., *Asociación Española de Científicos*.
- Brasquet, C., Le Cloirec, P., *Carbon*, **35**, 1307 (1997).
- Brunauer, S., Emmet, P. H. , Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
- Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E., Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1723 (1940).
- Cai, Q., Huang, Z. H., Kang, F., Yang, J. B., *Carbon*, **42**, 775 (2004).

- Carrot, P. J. M., Nabais, J. M. V., Ribeiro-Carrot, M. M. L., Pajares, J. A., *Carbon*, **39**, 1543 (2001).
- De la Casa Lillo, M. A., Lamari-Darkrim. F., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., *J. Phys. Chem. B*, **106**, 10930 (2002).
- Caturla, F., Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F., *Carbon*, **29**, 999 (1991).
- Cazorla-Amorós, D., Alcañiz-Monge, J., de la Casa Lillo, M. A., Linares-Solano, A., *Langmuir*, **12**, 2820 (1996).
- Cazorla-Amorós, D., Alcañiz-Monge, J., de la Casa Lillo, M. A., Linares-Solano, A., *Langmuir*, **14**, 4589 (1998).
- Chachine, R., Bose, T. K., *Int. J. of Hydrogen Energy*, **19**, 161 (1994).
- Chambers, A., Park, C., Baker, R. T. K., Rodríguez, N. M., *J. Phys Chem B*, **102(22)**, 4253 (1998).
- Cubero-Gallego, R., *Tesis Doctoral*, Universidad de Salamanca (2005).
- Cuerda-Correa, E. M., Macías-García, A., Díaz-Díez, M. A., Ortiz, A. L., *Microporous and Mesoporous Materials*, **111**, 523 (2008).
- Czechowski, F., Kidawa, H., *Fuel Processing Technology*, **29**, 57 (1991).
- Daley, M., Mangun, C., deBarr, J., Riha, S., Lizzio, A., Donnals, G., *Carbon*, **34**, 1201 (1996).
- Do, D. D., "*Adsorption Analysis: Equilibria, Kinetics*", Imperial College Press, Vol. 2, p.252.
- Donnet, J. B., Bansal, R. C., "*Carbon Fibers*", International Fiber Science and Technology, 10. Marcell Dekker, New York (1990).
- Drago, R. S., Burns, D. S., Lafrenz, T. J., *J. Phys. Chem.*, **100**, 1718 (1996).
- Drago, R. S., Kassel, W. S., Burns, D. S., McGilvray, J. M., Showalter, S. K., Lafrenz, T. J., *J. Phys. Chem.*, **101**, 7548 (1997).
- Drago, R. S., Webster, C. E., McGilvray, J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 538 (1998).
- Dutta, S., Wen, C. Y., Belt, R. J., *Ind. Engng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **16**, 20 (1977a).
- Dutta, S., Wen, C. Y., *Ind. Engng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **16**, 31 (1977b).
- Elliot, D. C., Sealock, L. J.Jr., Baker, E. G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 566(1994).

- Ergun, S., *J. Phys. Chem.*, **60**, 480, (1956).
- Ergun, S., *US Bureau of Mines Bulletin*, **598**, 38 (1962).
- Evans, R., Marini Bettolo Marconi, U., Tarazona, P., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **82**, 1763 (1986).
- Fan, Y.Y., Liao, B., Liu, M., Wei, Y. L., Lu, M. Q., Cheng, H. M., *Carbon*, **37**, 1649 (1999).
- Figueiredo, J. L.; Poço, J. G. R., Thomaz, O., Aldeida, W., di Giorgi, V., Sakamoto, R. G., *Carbon*, **34**, 679 (1996).
- Figuerola-Torres, M. Z., Robau-Sánchez, A., de la Torre-Sáenz, L., Aguilar-Elguézabal, A., *Microporous and Mesoporous Materials*, **98**, 89 (2007).
- Frank, E. U., *Phys. Chem.*, **88**, 820 (1987).
- Freeman, J. J., Tomlinson, J. B., Sing, K. S. W., Theocharis, C. R., *Carbon*, **31**, 865 (1993).
- Freeman, J. J., Tomlinson, J. B., Sing, K. S. W., Theocharis, C. R., *Carbon*, **33**, 795 (1995).
- Fuertes, A. B., Marban, G., muñiz, J., *Carbon*, **34**, 223 (1996).
- Gadiou, R., Saadallah, S. E., Piquero, T., David, P., Parmentier, J., *Microporous and Mesoporous Materials*, **79**, 121 (2005).
- Gaur, V., Sharma, A. , Verma, N., *Chemical Engineering , Processing*, **45**, 1 (2006).
- Gavalas, G. R., *A. I. Ch. E.J.*, **26**, 577 (1980).
- Gadsby, J., Hinshelwood, C. N., Sykes, K. W., *Proc. R. Soc.*, **A187**, 129 (1946).
- Gondy, D., Ehrburger, P., *Carbon*, **35**, 1745 (1997).
- González, F. J., Encinar, M. J., González-García, C. M., Sabio, E., Ramiro, A., Canito, J. L., *Applied Surface Science*, **252**, 5999 (2006).
- Gregg, S. J., Sing, K. S. W., "*Adsorption, Surface Area and Porosity*", 2<sup>nd</sup> Edition, Academic Press, London (1982).
- Hattori, Y., Naguchi, N., Okino, F., Touhara, H., Nakahigashi, Y., *Carbon*, **45**, 1391 (2007).
- Hill, T. L., *J. Am. Soc.*, **68**, 535 (1946).

- Hirscher, M., Panella, B., *J. of Alloys and Compounds*, **404-406**, 399 (2005).
- Hoa-Phan, N., Rio, S., Faur, C., Le Coq, L., Le Cloirec, P., Nguyen, T. H., *Carbon*, **44**, 2569 (2006).
- Huidobro, A., Pastor, A. C., Rodríguez-Reinoso, F., *Carbon*, **39**, 389 (2001).
- Hurt, R. H., Dudek, D. R., Longwell, J. P., Sarofim, A. F., *Carbon*, **26**, 433 (1988).
- Illán-Gómez, M. J., García-García, C., Salinas-Martínez de Lecea, C., Linares-Solano, A., *Energy Fuels*, **10**, 1108 (1996).
- Ishii, C., Shindo, N., Kaneko, K., *J. Por. Mat.*, **4**, 181 (1997).
- Ishizaki, N., *Chem. Eng.*, **29**, 496 (1984).
- Jagtoyen, M., Thwaites, M., Stencil, J., McEnaney, B. , Derbyshire, F., *Carbon*, **30**, 1089 (1992).
- Jessop, P. G., Leitner, W., *Chemical Synthesis using Supercritical Fluids*. Wiley-VCH. Weinheim, (1999).
- Jin, H., Seak-Lee, Y., Hong, I., *Catalysis Today*, **120**, 399 (2007).
- Jordá-Benyeto, M., Suárez-García, F., Lozano-Castelló, D., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., *Carbon*, **45**, 293 (2007).
- Jung, M. J., Kim, J. W., Im, J. S., Park, S. J., Lee, Y. S., *J. of Ind. and Eng. Chem.* (2009) doi:10.1016/j.jiec.2008.11.001.
- Kanodo, K., Kajiuira, H., Shiraishi, M., *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 3392 (2003).
- Klaus, J. H., Wolfgang, F. M., *Carbon*, **30**, 883 (1992).
- Kunowsky, M., Weinberger, B., Lamari-Darkrim, F., Suárez-García, F., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., *Int. J. of Hydrogen Energy*, **33**, 3091 (2008).
- Kruk, M., Jaroniec, M., Berezniński, Y., *J. Colloid Interface Sci.*, **182**, 282 (1996).
- Laine, J., Yunes, S., *Carbon*, **30**, 601 (1992).
- Langmuir, I., *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918).
- Laurendeau, N. M., *Prog. Energy Combust. Sci.*, **4**, 221 (1978).
- Li, Z., Kruk, M., Jaroniec, M., Ryu, S. K., *J. of Colloid and Interface Science*, **204**, 151 (1998).

- Li, Y.Y., Mochidzuki, K., Sakoda, A., Suzuki, M., *Carbon*, **39**, 2143 (2001).
- Ling, L., Li, K., Liu, L., Miyamoto, S., Korai, Y., Kawano, S., Mochida, I., *Carbon*, **37**, 499 (1999).
- Long, F. J., Sykes, K. W., *Proc. R. Soc.*, **A193**, 377 (1948).
- Lozano-Castelló, D., Alcañiz-Monge, J., de la Casa Lillo, M. A., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., *Fuel*, **81**, 1777 (2002a).
- Lozano-Castelló, D., Raymundo-Piñero, E., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., Müller, M., Riekel, C., *Carbon*, **40**, 2727 (2002b).
- Lozano-Castelló, D., Maciá-Agulló, J. A., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., Müller, M., Burghammer, M., Riekes, C., *Carbon*, **44**, 1121 (2006).
- Luque de Castro, M. D., Valcárcel, M., Tena, M. T., "*Operaciones previas del proceso analítico*". Ed. Reverté (1993).
- Maciá-Agulló, J. A., Moore, B. C., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., *Carbon*, **42**, 1367 (2004).
- Maciá-Agulló, J. A., Moore, B. C., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., *Microporous and Mesoporous Materials*, **101**, 397 (2007).
- Martín-Martínez, J. M., Torregrosa-Maciá, R., Mittelmeijer-Hazeleger, M. C., *Fuel*, **74**, 111 (1995).
- Matsumura, Y., Xu, X., Antal, M. J. Jr., *Carbon*, **35**, 819 (1997).
- Melius, C. F., Bergan, N. E., Shepherd, J. E., *23<sup>rd</sup> Symposium (international) on Combustion*, The Combustion Institute: Pittsburgh, PA, 217 (1991).
- Menster, M., Ergun, S., *U.S. Bur. Mines Bull.*, 664 (1973).
- Mochida, I., Korai, Y., Shirahama, M., Kawano, S., Hada, T., Seo, Y., Yoshikawa, M., Yasutake, A., *Carbon*, **38**, 227 (2000).
- Modell, M., Thomason, T. B., *Hazardous waste*, **1**, 453 (1984).
- Molina-Sabio, M., Sánchez-Montero, M. J., Juárez-Galán, J. M., Salvador, F., Rodríguez-Reinoso, F., Salvador, A., *J. Phys. Chem. B*, **110**, 12360 (2006).
- Muñoz-Guillena, M. J., Illán-Gómez, M. J., Martín-Martínez, J. M., Linares-Solano, A., Salinas-Martínez de Lecea, C., *Energy & Fuels*, **6**, 9 (1992).

- Nijkamp, M. G., Raaymakers, J. E. M. J., van Dillen, A. J., de Jond, K. P., *Appl. Phys. A*, **72**, 619 (2001).
- Oakes, R.S., Clifford, A. A., Rainer, C. M., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 917 (2001).
- Olivier, J. P., Conklin, W. B., Szombathelty, M. V., *Characterization of Porous Solid III*, Amsterdam: Elsevier, **81** (1994).
- Panella, B., Hirscher, M., Roth, S., *Carbon*, **43**, 2209 (2005).
- Park, S. J., Jung, W. Y., *Journal of Colloid , Interface Science*, **265**, 245 (2003).
- Park, S. J., Kim, B. J., Seak-Lee, Y., Cho, M. J., *Int. J. of Hydrogen Energy*, **33**, 1706 (2008).
- Pastor, A. C., Rodríguez-Reinoso, F., Marsh, H., Martínez, M. A., *Carbon*, **37**, 1275 (1999).
- Pastor-Villegas, J., Durán-Valle, C. J., *Carbon*, **40**, 397 (2002).
- Petersen, E. E., *A.I.Ch.E. J.*, **3**, 443 (1957).
- Poirier, E., Chachine, R., Bose, T. K., *Int. J. of Hydrogen Energy*, **26**, 831 (2001).
- Radovic, L. R., Walker, P. L. Jr., Jenkins, R. G., *Fuel*, **62**, 849 (1983).
- Reyes, S., Jensen, K. F., *Chemical Engineering Science*, **41**, 333 (1986a).
- Reyes, S., Jensen, K. F., *Chemical Engineering Science*, **41**, 345 (1986b).
- Rodríguez-Reinoso, F., Editorial. Comité Internacional para la Caracterización y la terminología del carbón, *Carbon*, **27**, 305 (1989).
- Rodríguez-Reinoso, F., in *"Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification reactivity"*, (J. Lahaye , P. Ehrburger, Eds.), Kulver Academic, London, 533 (1991).
- Rodríguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M., *Carbon*, **30**, 1111 (1992).
- Rodríguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M., *Química e Industria*, Octubre, 563 (1998).
- Rodríguez-Reinoso, F., Linares-Solano, A., *"Chemistry and Physics of Carbon"*, **21H**. Thorwer, Ed., Marcell Dekker Inc. Pp 2-146 (1998).
- Rodríguez-Reinoso, F., Pastor, A. C., Marsh, H., Huidobro, A., *Carbon*, **38**, 397 (2000).
- Rosas, J. M., Bedia, J., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., *Fuel*, **88**, 19 (2009).



- Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. H., Pernicone, N., Ramsay, J. D. F., Sing, K. S. W., Unger, K. K., *Pure and Applied Chem.*, **66**, 1739 (1994).
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London (1999).
- Ryu, S. K., Jin, H., Gondy, D., Pusset, N., Ehrburger, P., *Carbon*, **31**, 841 (1993).
- Ryu, S. K., Ko, K. R., Gondy, D., Ehrburgurger, P., *Carbon*, **34**, 808 (1996).
- Ryu, Z., Zheng, J., Wang, M., *Carbon*, **36**, 427 (1998).
- Ryu, Z., Zheng, J., Wang, M., Zhang, B., *J. of Colloid Interface Science*, **230**, 312 (2000).
- Ryu, Z., Rong, H., Zheng, J., Wang, M., Zhang, B., *Carbon*, **40**, 1131 (2002).
- Rzepka, M., Lamp, P., de la Casa-Lillo, M. A., *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10894 (1998).
- Salvador, F., Sánchez, C., Merchán, M. D., Salvador, A., *Spain Patent* n° 2155746 (1998). *European Patent* n° 0974553. *USA Patent* n° 6239067.
- Salvador, F., Sánchez-Jiménez, C., Sánchez-Montero, M. J., Salvador, A., *Studies in Surface Science and Catalysis*, **144**, 379 (2002).
- Salvador, F., Sánchez-Montero, M. J., Izquierdo, C., *J. Phys. Chem. C*, **111**, 14011 (2007).
- Sánchez-Montero, M. J., *Tesis Doctoral*, Universidad de Salamanca (2004).
- Savage, P. E., Gopalan, S., Mizan, T. I., Martino, J., Brock, E. E., *AIChE J.*, **41**, 1723 (1995).
- Savage, P. E., *Chem. Rev.*, **99**, 603 (1999).
- Schlapbach, L., Züttel, A., *Nature*, **414**, 353 (2001).
- Schimmel, H. G., Kearley, G. J., Nijkamp, M. G., Visser, C. T., de Jong, K. P., Mulder, F. M., *Chem. Eur. J.*, **9**, 4764 (2003).
- Scott Kassel, W., Drago, R. S., *Microporous Materials*, **12**, 189 (1997).
- Scott, S. A., Davison, J. F., Dennis, J. S., Fennell, P. S., Hayhurst, A. N., *Proc. Combust. Inst.*, **30**, 2151 (2005).
- Seak-Lee, Y., Ho-Kim, Y., Sook-Hong, J., Kwon-Suh, J., Jin-Cho, G., *Catalysis Today*, **120**, 420 (2007).

- Seaton, N. A., Walton, J. P. R. B., Quirke, N., *Carbon*, **27**, 853 (1989).
- Schimieder, H., Dahmen, N., Schön, J., Wieg, G., "Industrial and, Environmental applications of supercritical fluids, in *Chemistry under extreme or non classical conditions*". R. Eldik y C. D. Hubbard Eds., 273, Wiley, New York (1997).
- Shao, X., Wang, W., Zhang, X., *Carbon*, **45**, 188 (2007).
- Shaw, J. T., *Fuel*, **56**, 134 (1977).
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T., *Pure & Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985).
- Sing, K. S. W., *Carbon*, **27**, 5 (1989).
- Sotelo Sancho, J. L., Ovejero Escudero, G., *Anales de la Química*, **99**, Octubre-Diciembre (2003).
- Stevens, F. R., Richard, R. S., Jason, D. A., *J. Phys. Chem. A*, **102**, 2673 (1998).
- Stoeckli, H. F., Ballerini, L., *Fuel*, **70**, 557 (1991).
- Strickland-Constable, R. F., *J. Chim. Phys.*, **47**, 356 (1950).
- Ströbel, R., Jörinsen, L., Schiliermann, T., Trapp, V., Schütz, W., Bohmhammel, K., Wolf, G., Grache, J., *Journal of Power Sources*, **84**, 221 (1999).
- Ströbel, R., Grache, J., Moseley, P. T., Jörinssen, L., Wolf, G., *Journal of Power Sources*, **159**, 781 (2006).
- Suárez-García, F., Martínez-Alonso, A., Tascón, J. M. D., *Carbon*, **42**, 1419 (2004a).
- Suárez-García, F., Martínez-Alonso, A., Tascón, J. M. D., *Microporous and Mesoporous Materials*, **75**, 73 (2004b).
- Sun Im, J., Park, S. J., Kim, T. J., Kim, Y. H., Lee, Y. S., *J. of Colloid and, Interface Science*, **318**, 42 (2008).
- U.S. DOE Energy Efficiency and Renewable Energy (EERE) (<http://www.eere.energy.gov/hydrogen.fuelcells/mypp/pds/storage.pdf>)
- Takagi, H., Hatori, H., Soneda, Y., Yoshizawa, N., Yamada, Y., *Materials Science and, Engineering B*, **108**, 817 (2004).
- Teng, H., Yeh, T. S., Hsu, L. Y., *Carbon*, **36**, 1387 (1998).
- Teng, H., Wang, S. C., *Carbon*, **38**, 817 (2000).

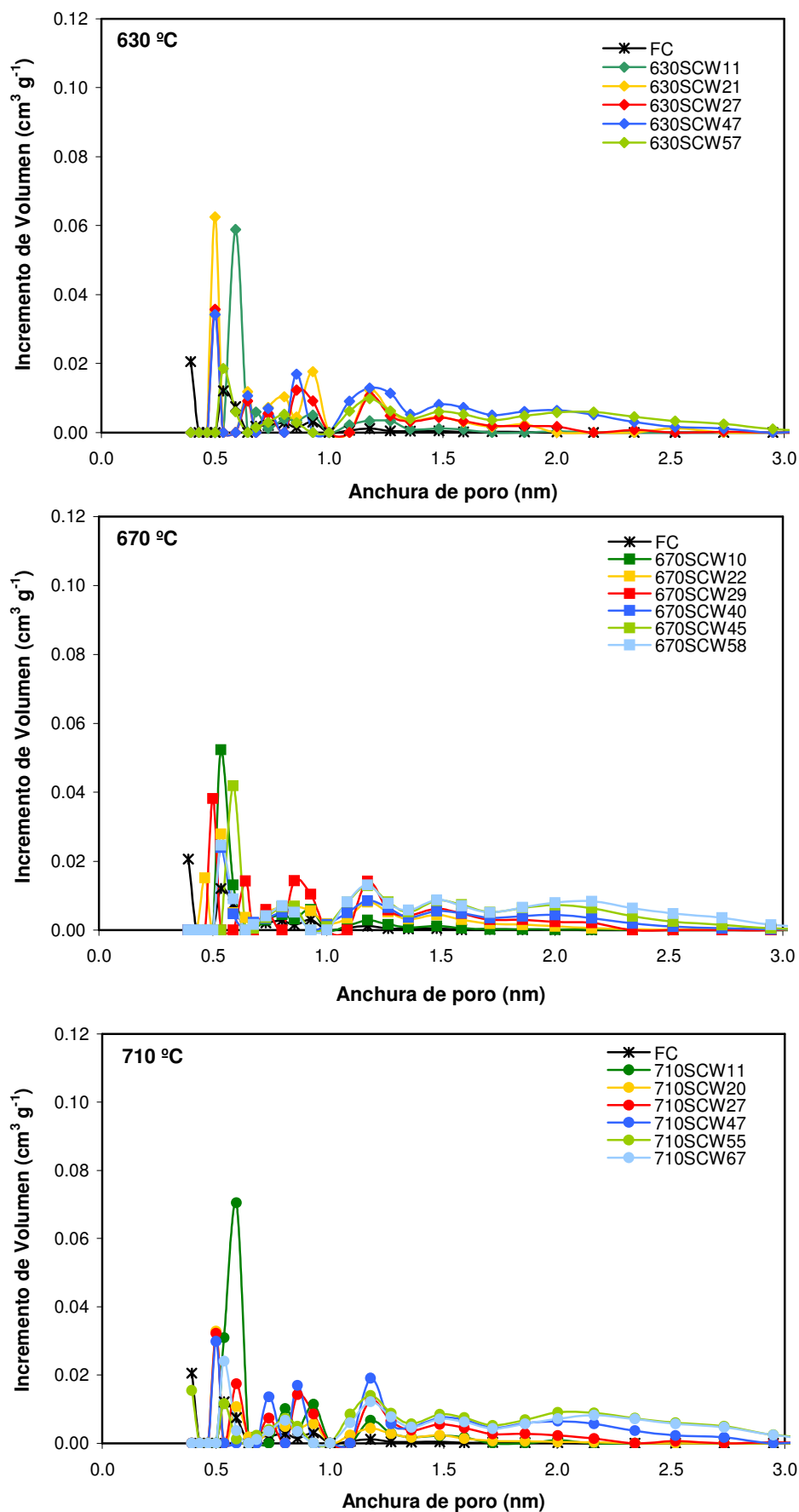
- Tester, J. W., Holgate, H. R., Armellini, F. J., Webley, P.A., Killelea, W. R., Hong, G. T., Barner, H. E., *Technologies for Hazardous Waste Management III ACS Symp. Series* (1993).
- Texier-Mandoki, N., Dentzer, J., Piquero, T., Saadallah, S., David, P., Vix-Guterl, C., *Carbon*, **42**, 2735 (2004).
- Thomas, M. K., *Catalysis Today*, **120**, 389 (2007).
- Tseng, H. P., Edgard, T. F., *A. I. Ch. E. Annual Meeting*, Los Ángeles, CA, 1982.
- Valente-Nabais, J. M., Carrot, P. J. M., Ribeiro-Carrot, M. M. L., Menéndez, J. A., *Carbon*, **42**, 1315 (2004).
- Vasiliev, L. L., Kanonchik, L. E., Kulakov, A.G., Mishkinis, D. A., Safonova, A. M., *Int. J. of Hydrogen Energy*, **32**, 5015 (2007).
- Vázquez-Santos, M. B., Martínez-Alonso, A., Tascón, J. M. D., *Carbon*, **46**, 818 (2008a).
- Vázquez-Santos, M. B., Castro-Muñiz, A., Martínez-Alonso, A., Tascón, J. M. D., *Microporous and mesoporous materials*, **116**, 622 (2008b).
- Villar-Rodil, S., Denoyel, R., Rouquerol, J., Martínez-Alonso, A., Tascón, J. M. D., *Journal of Colloid and Interface Science*, **252**, 169 (2002).
- Villaplana-Ortego, E., Maciá-Agulló, J. A., Alcañiz-Monge, J., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., *Microporous, Mesoporous Materials*, **112**, 125 (2007).
- Wang, Q., Johnson, K., *J. Phys. Chem. B*, **103**, 277 (1999).
- Webster, C. E., Cottone, A., Drago, R. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 12127 (1999).
- Xu, W. C., Takahashi, K., Matsuo, Y., Hattori, Y., Kumagi, M., Ishiyama, S., *Int. J. of Hydrogen Energy*, **32**, 2504 (2007).
- Yang, J. B., Ling, L. C., Liu, L., Kang, F. Y., Huang, Z. H., Wu, H., *Carbon*, **40**, 911 (2002).
- Yue, Z., Mangun, C. L., Economy, J., *Carbon*, **40**, 1181 (2002).
- Yue, Z., Economy, J., Mangun, C. L., *Carbon*, **41**, 1809 (2003).
- Zabaniotou, A., Stavropoulos, G., Skoulou, V., *Bioresource Technology*, **99**, 320 (2008).
- Zhao, X. B., Xiao, B., Fletcher, A. J., Thomas, K. M., *J. Phys. Chem. B*, **109**, 8880 (2005).

Zhou, Y., Zhou, L., *Science China*, **39**, 598 (1996).

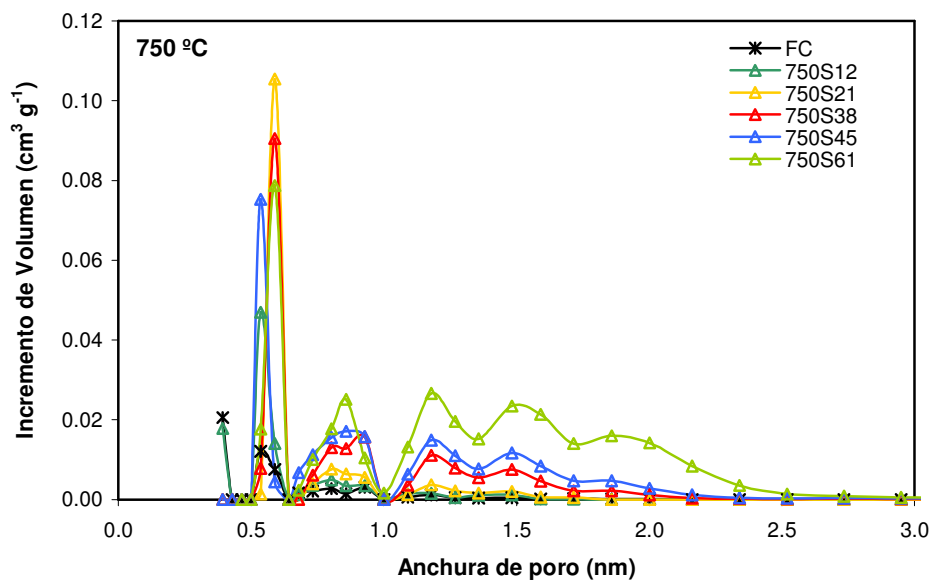
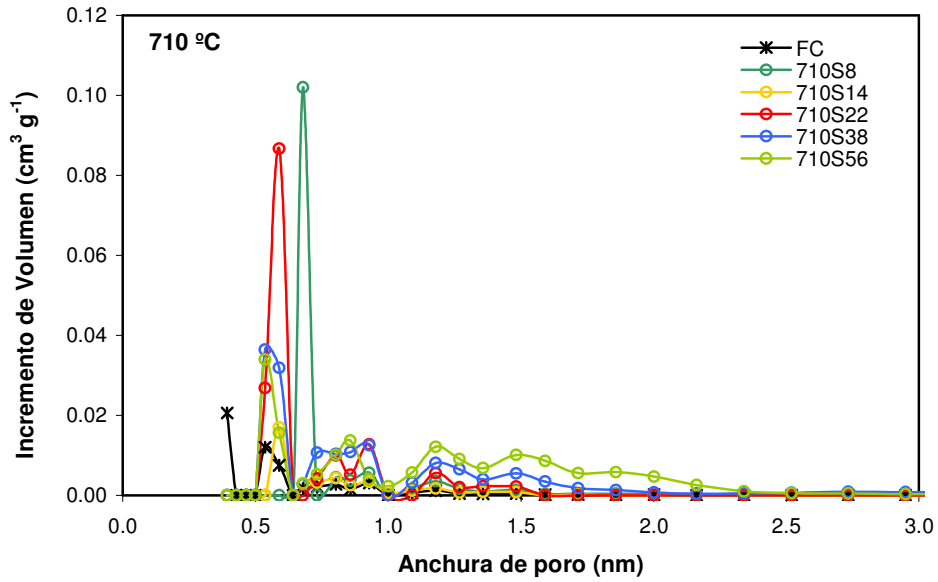
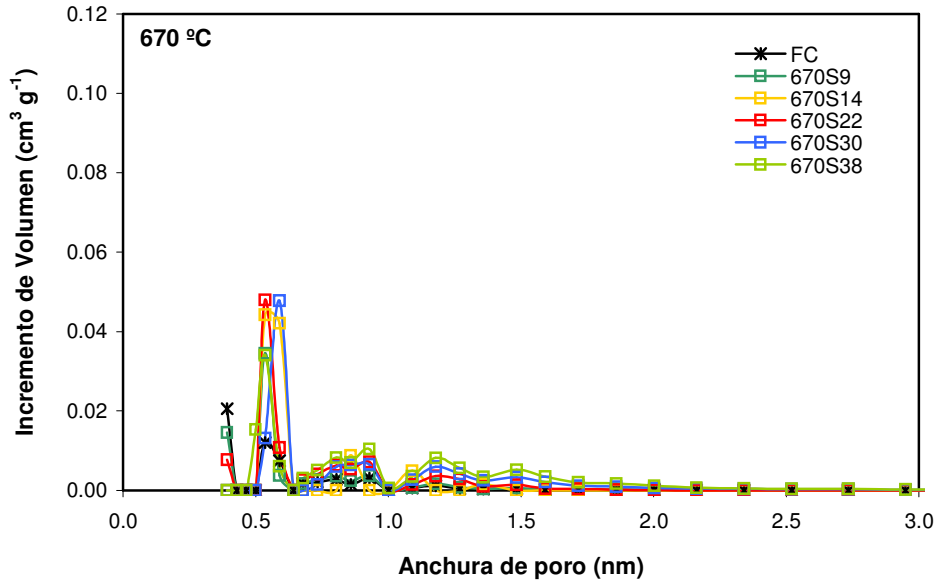
Züttel, A., Sudan, P., Mauron, P., Wenger, P., *Appl. Phys. A*, **78**, 941 (2004).

## *6. Apéndices*



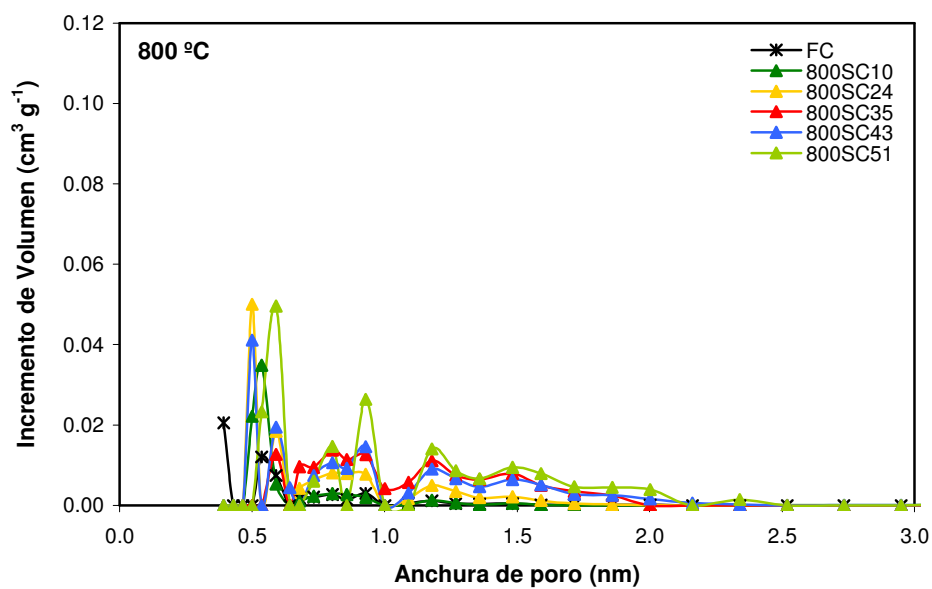
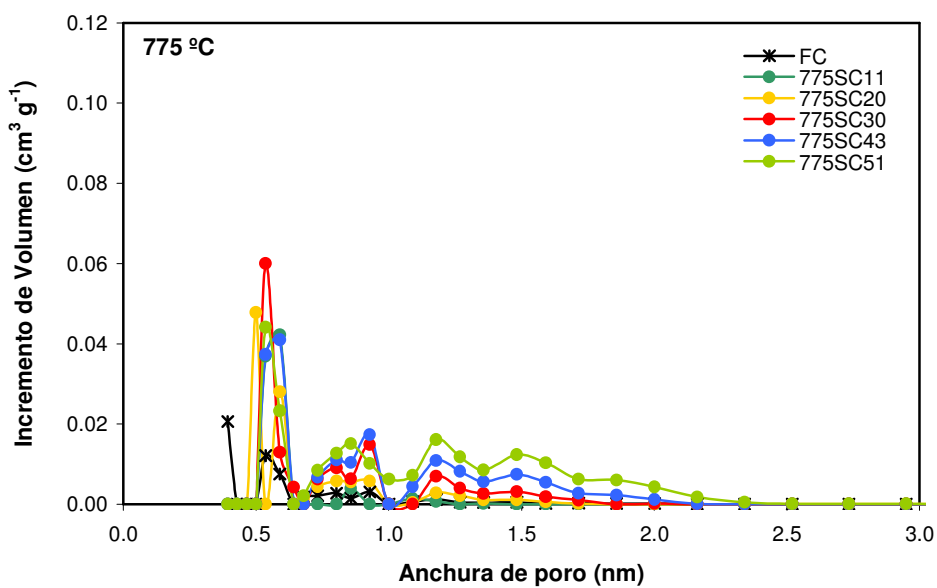
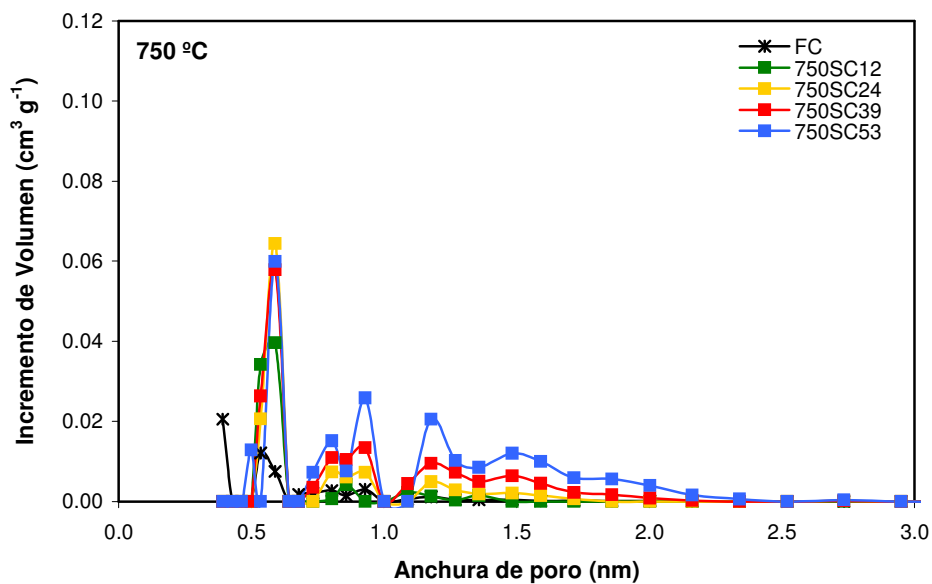


Apéndice I.1.- DFT de las ACFs preparadas con agua supercrítica.

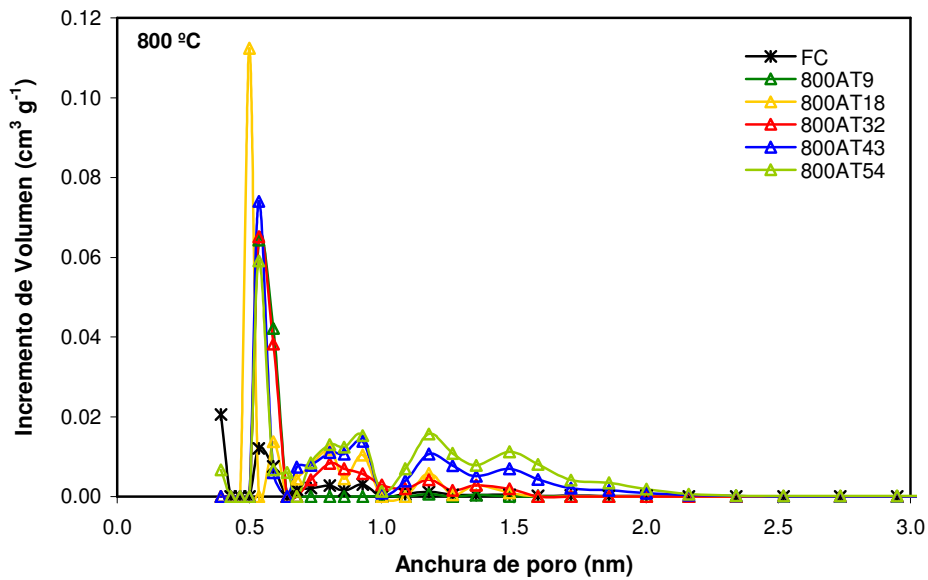
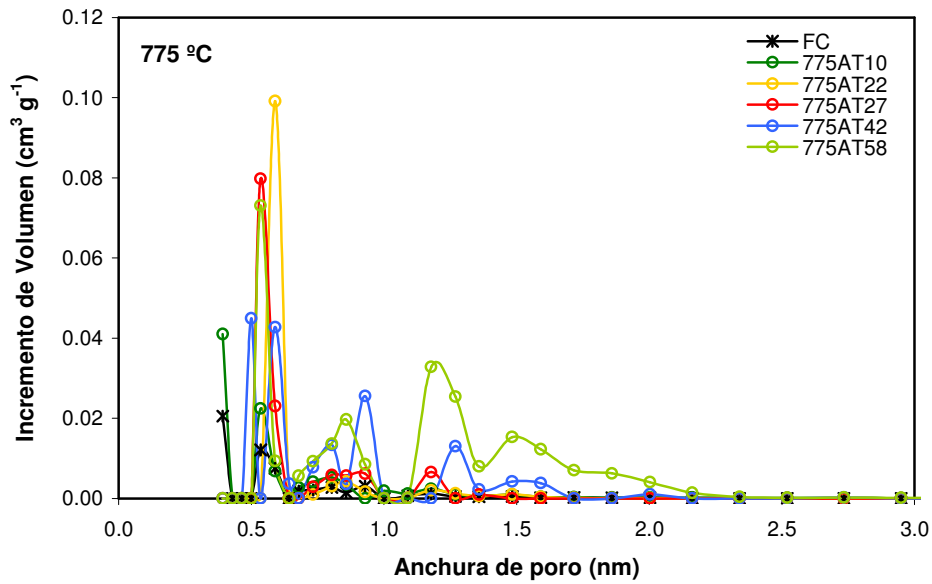
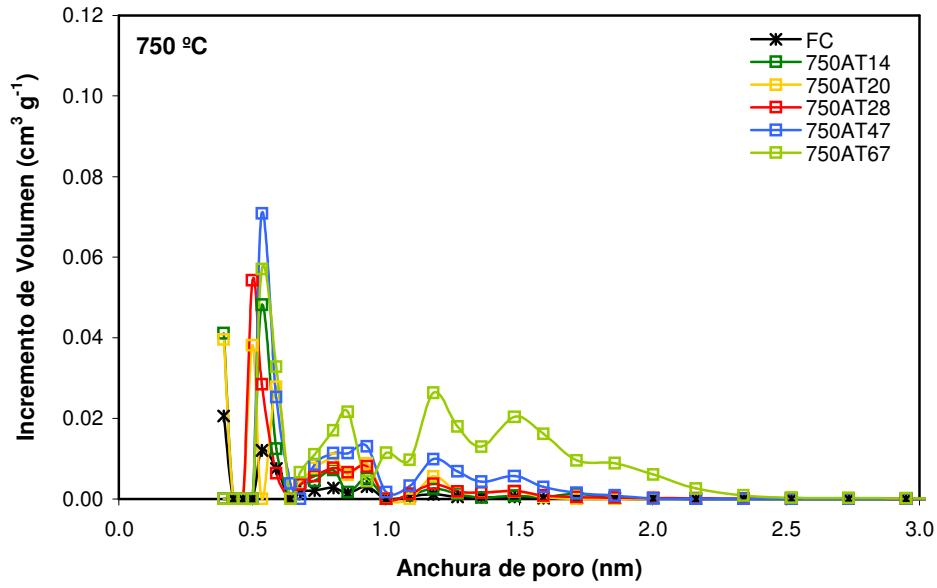


Apéndice I.2.- DFT de las ACFs preparadas con vapor de agua.

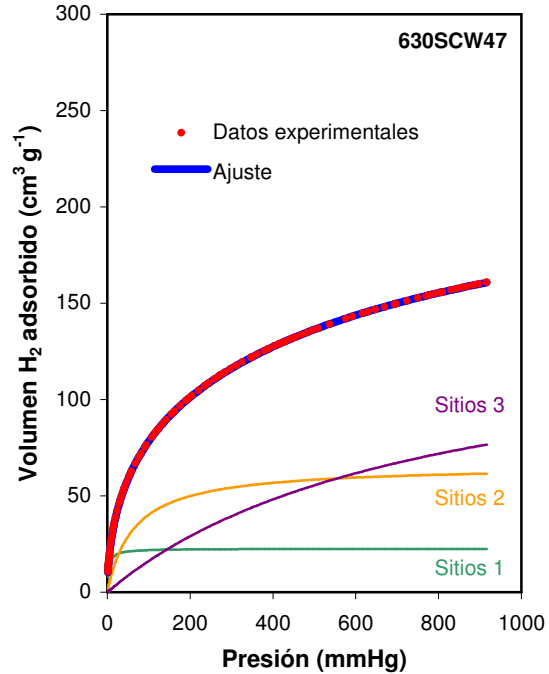
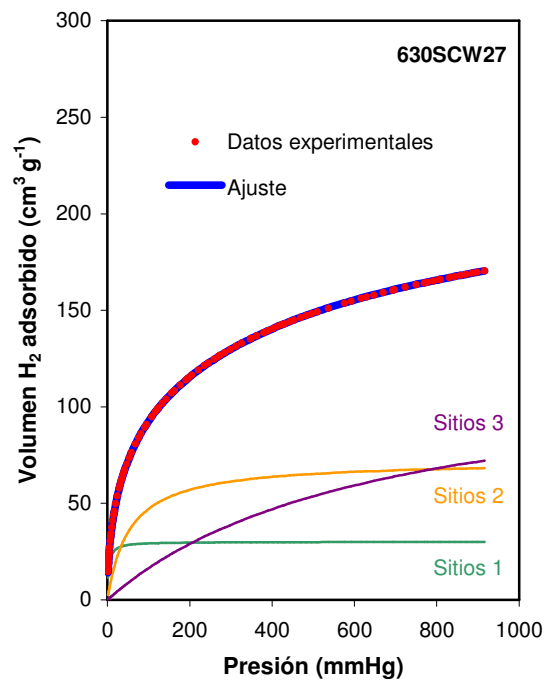
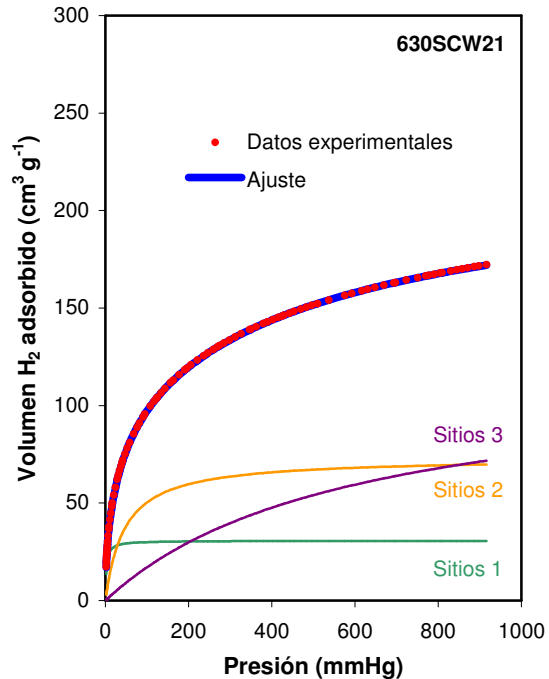
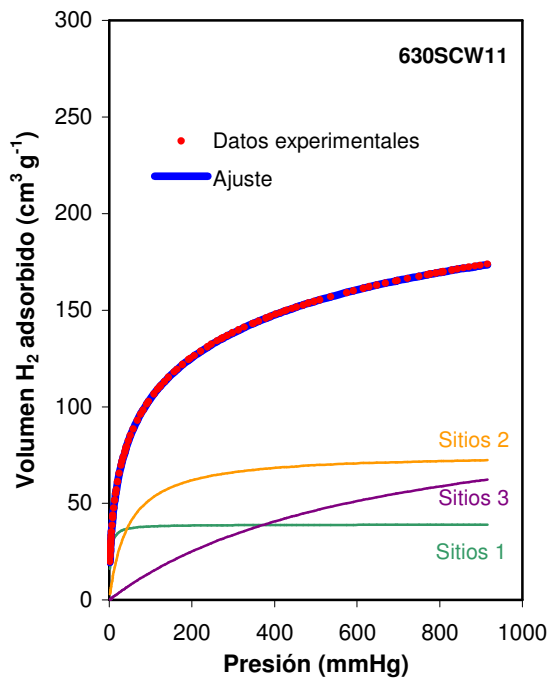


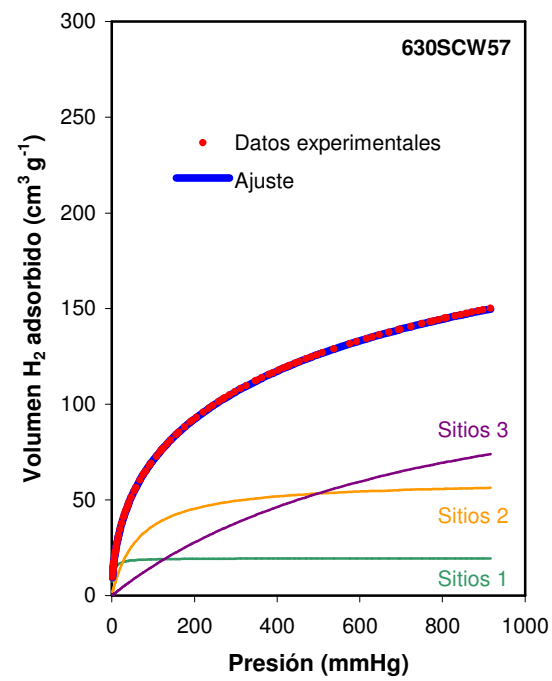


Apéndice I.3.- DFT de las ACFs preparadas con  $\text{CO}_2$  supercrítico.

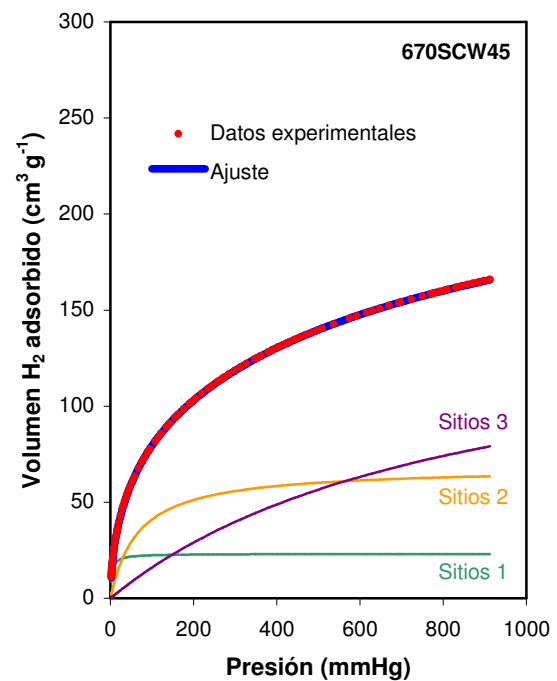
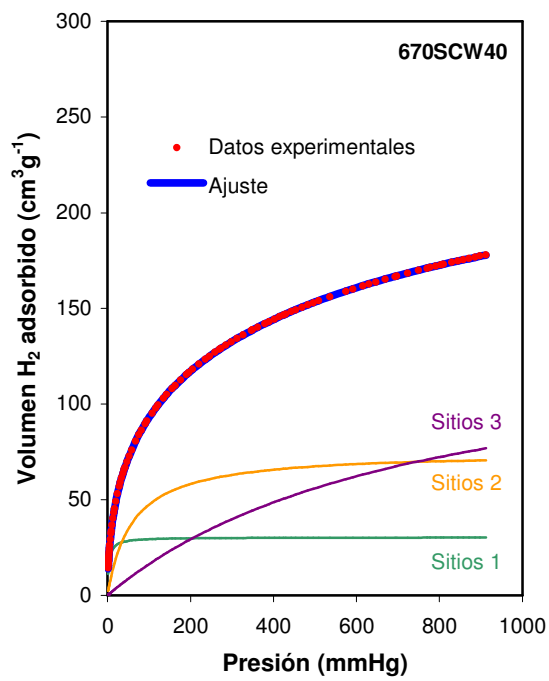
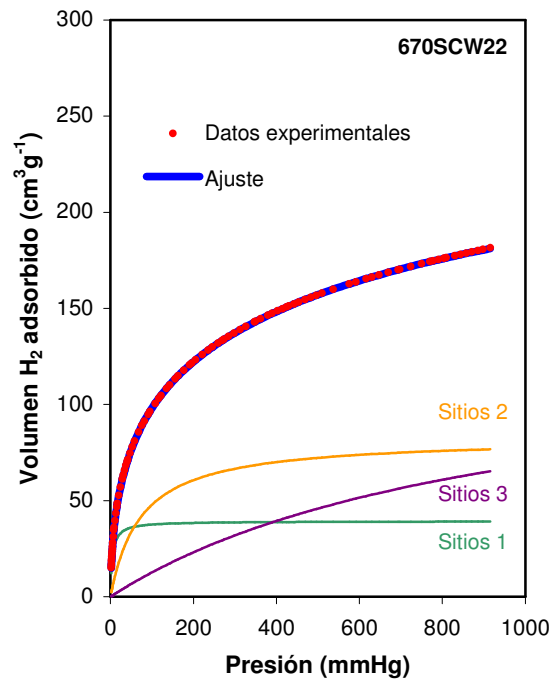
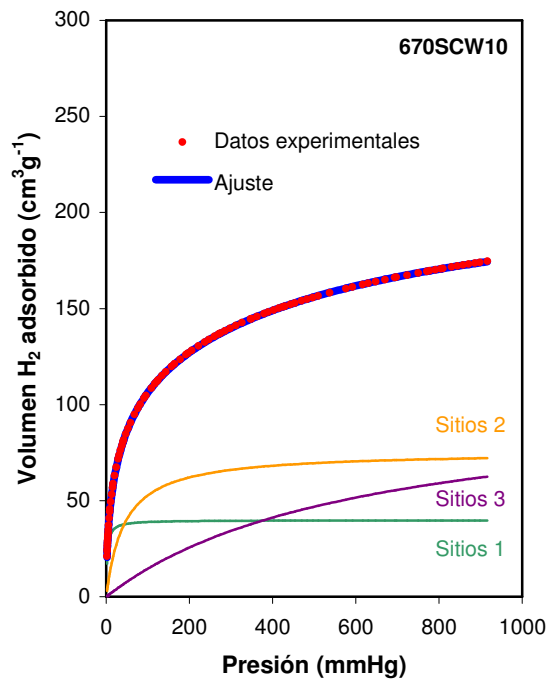


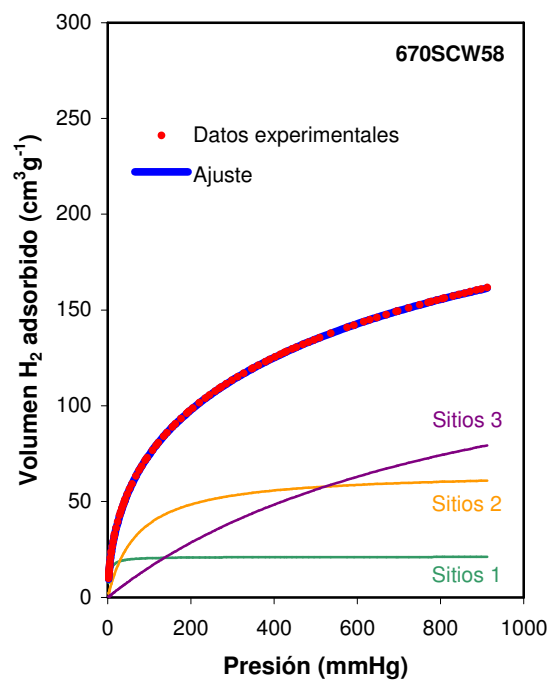
Apéndice I.4.- DFT de las ACFs preparadas con  $\text{CO}_2$  a presión atmosférica.



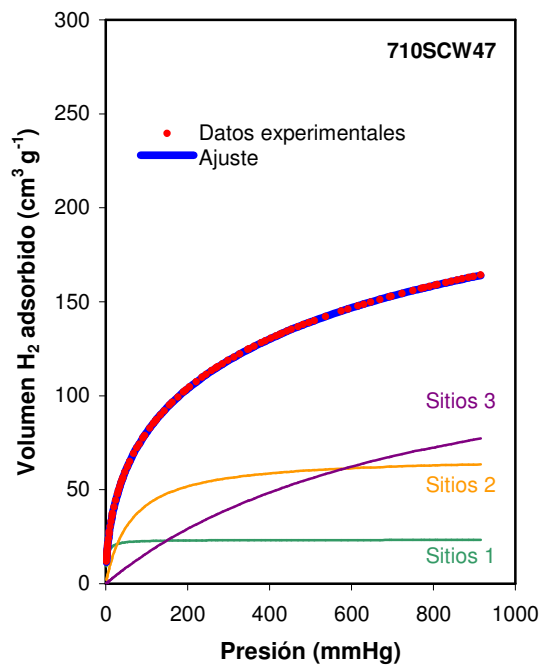
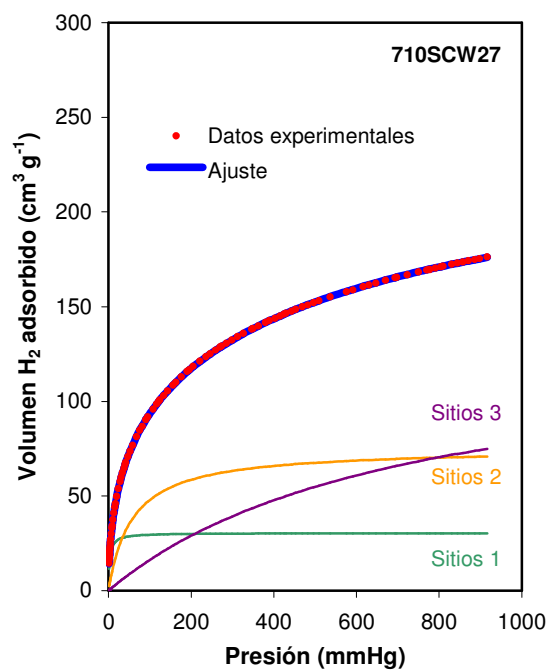
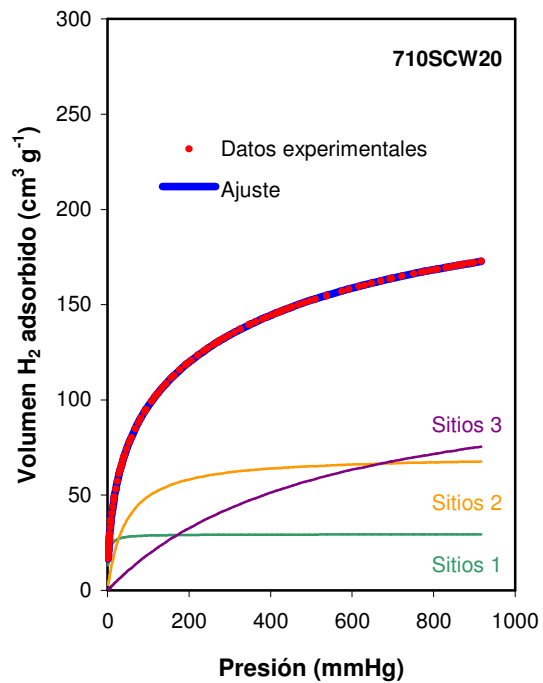
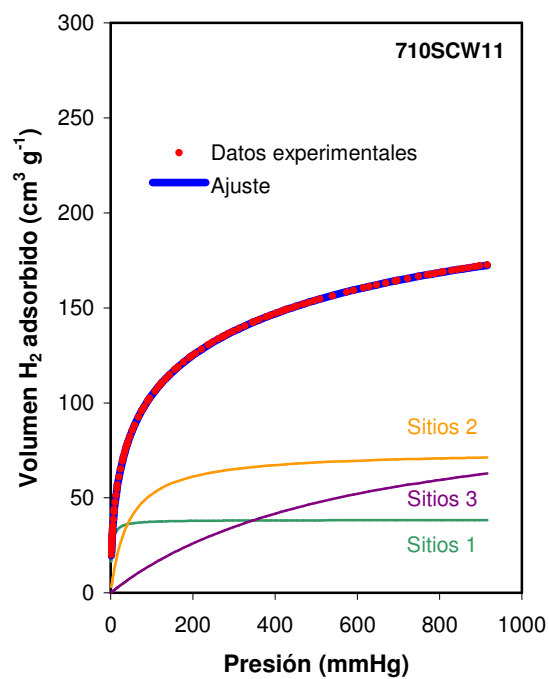


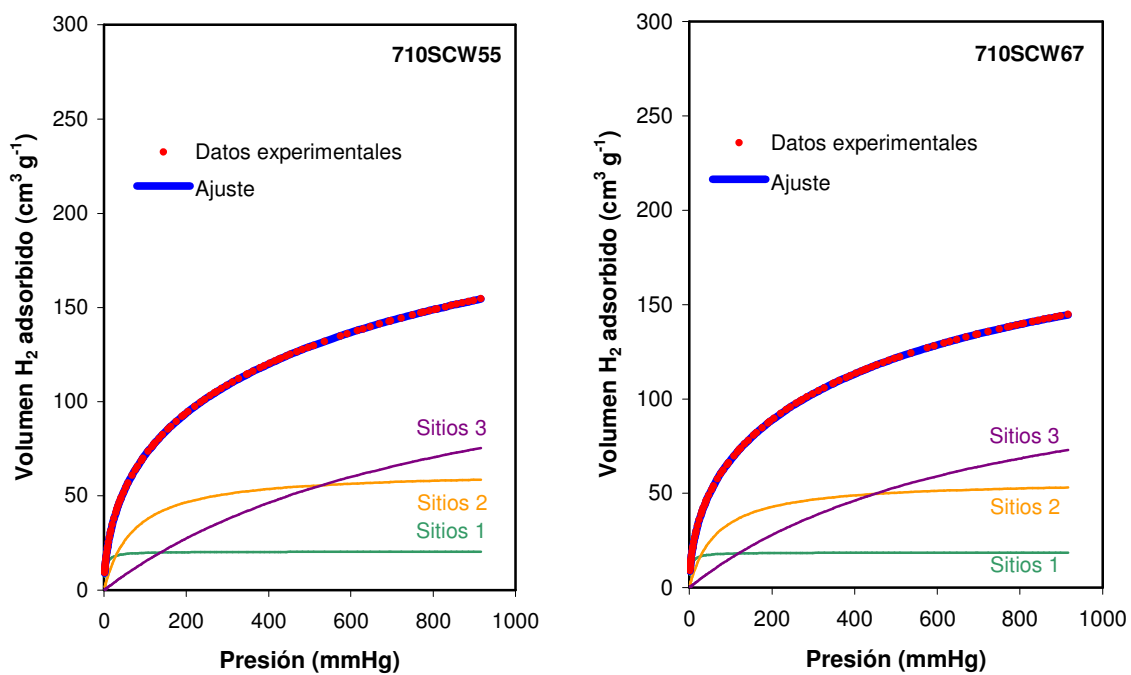
**Apéndice I.1.-** Ajuste de las isoterma de las ACFs preparadas con agua supercrítica a 630 °C al modelo de tres tipos de sitios de adsorción ( $N=3$ ).





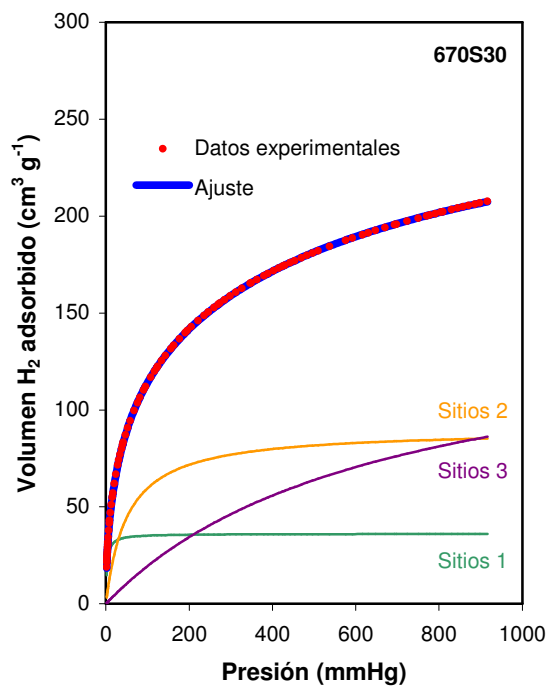
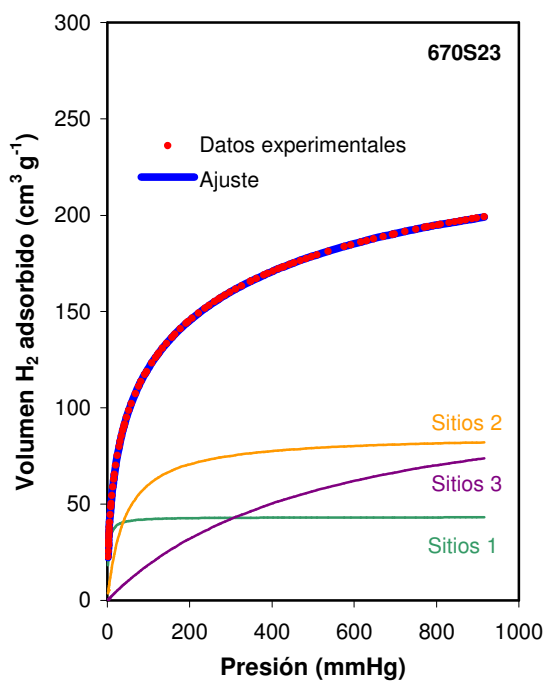
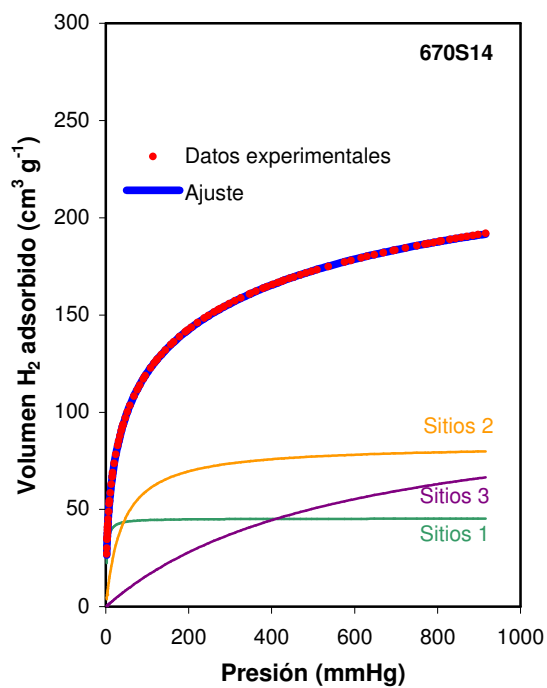
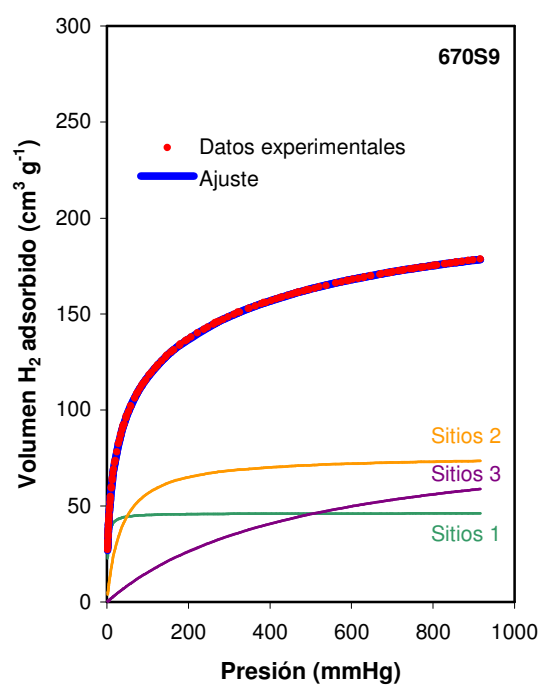
**Apéndice I.2.-** Ajuste de las isoterma de las ACFs preparadas con agua supercrítica a 670 °C al modelo de tres tipos de sitios de adsorción (N=3).

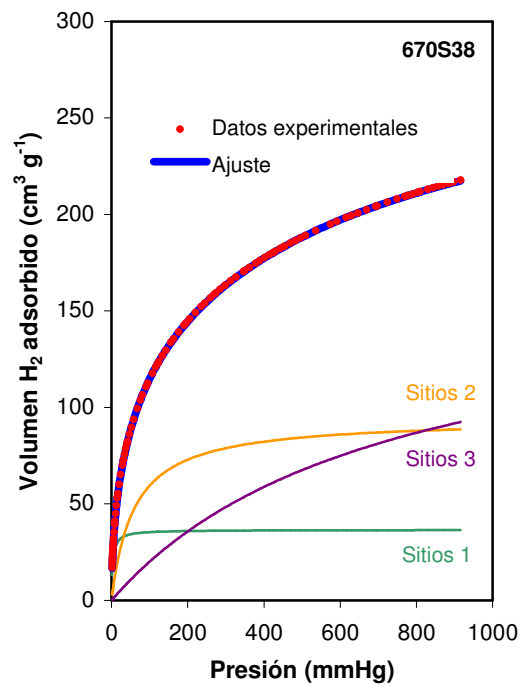




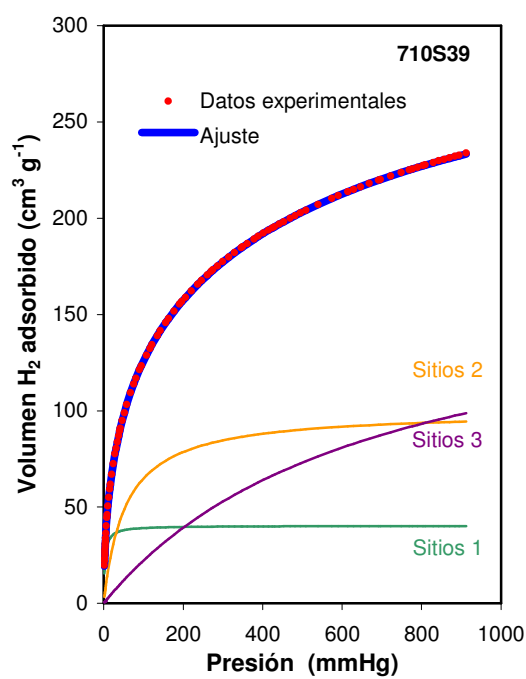
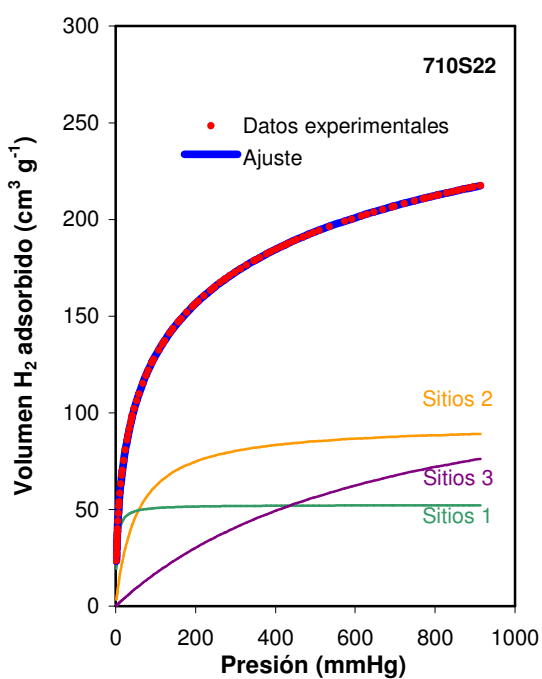
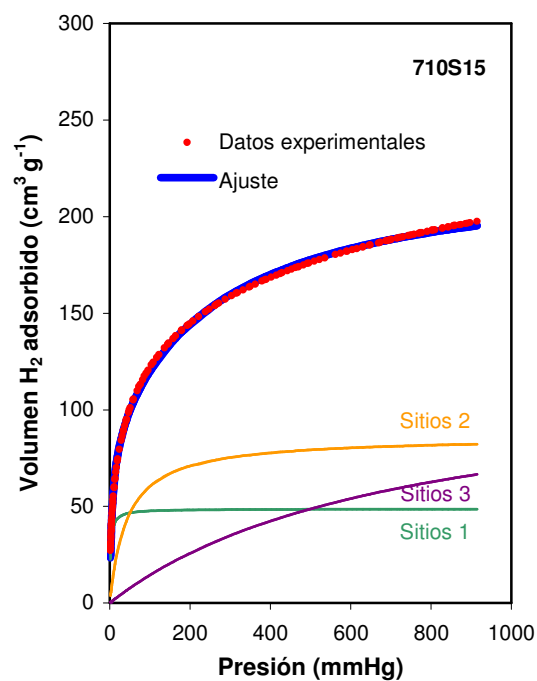
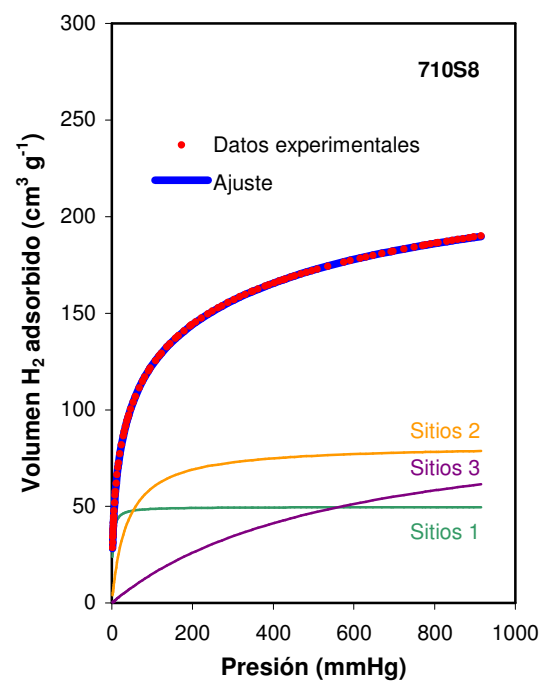
**Apéndice I.3.-** Ajuste de las isothermas de las ACFs preparadas con agua supercrítica a 710 °C al modelo de tres tipos de sitios de adsorción ( $N=3$ ).

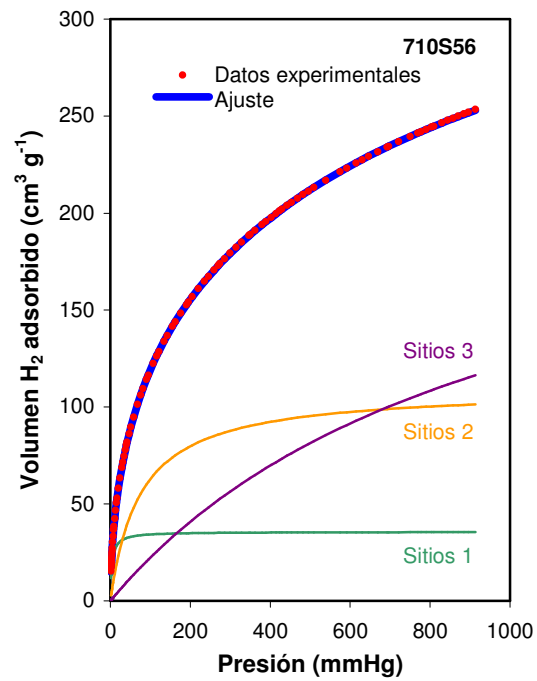




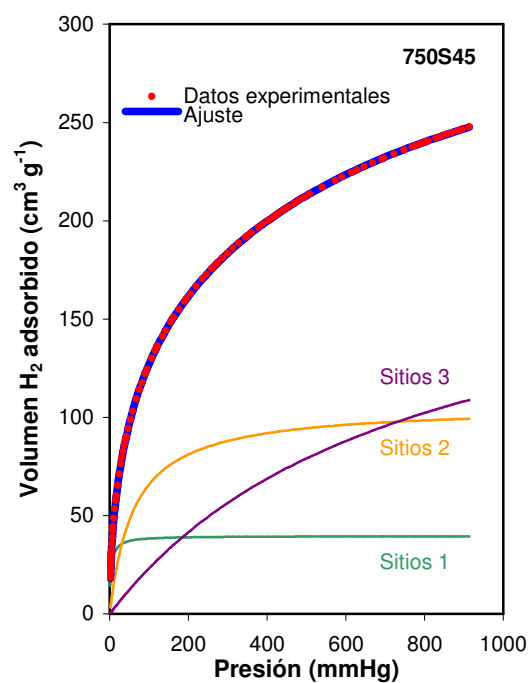
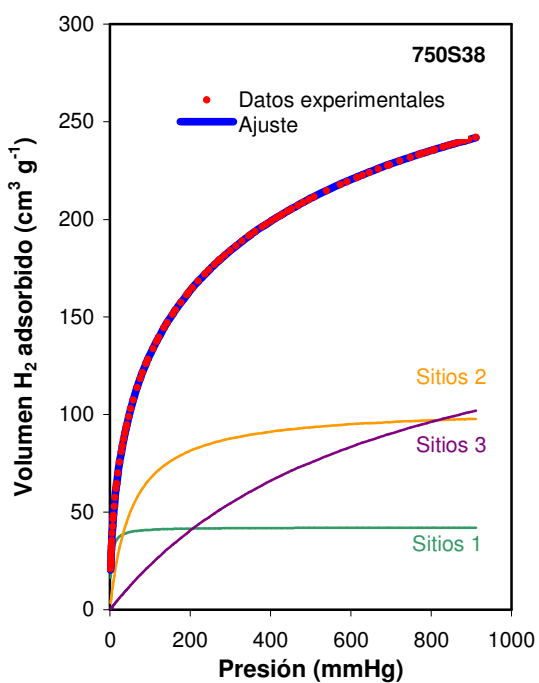
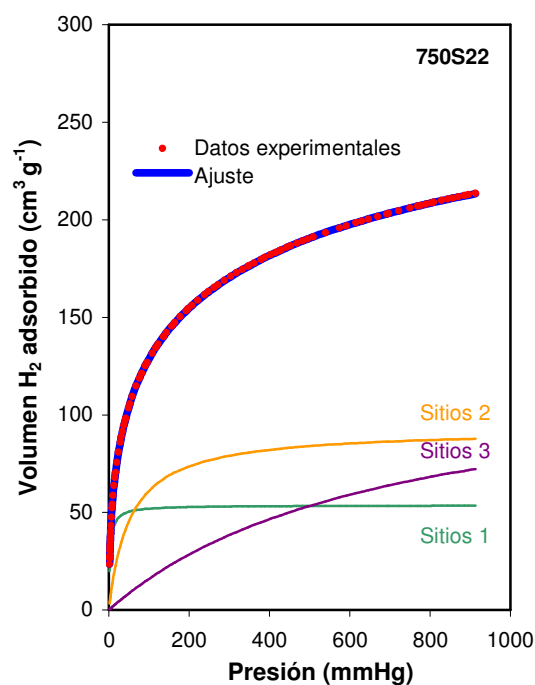
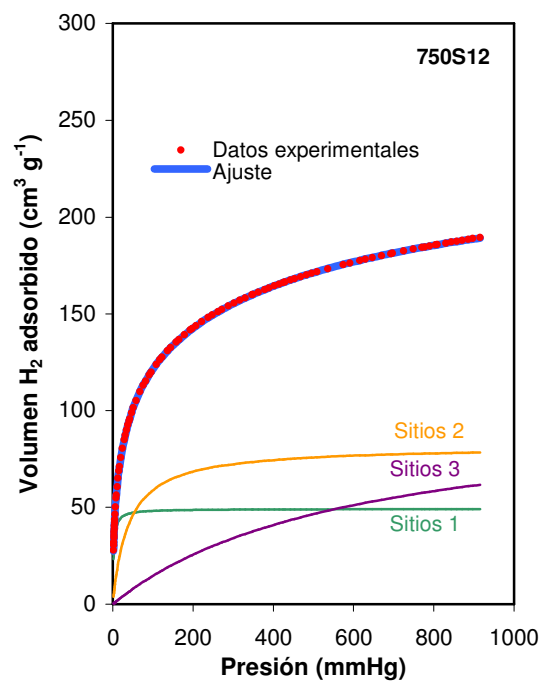


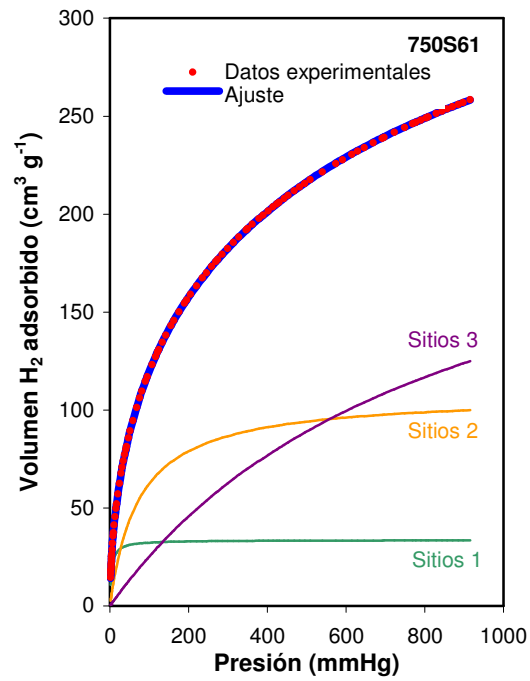
**Apéndice II.4.-** Ajuste de las isotermas de las ACFs preparadas con vapor de agua a 670 °C al modelo de tres tipos de sitios de adsorción ( $N=3$ ).



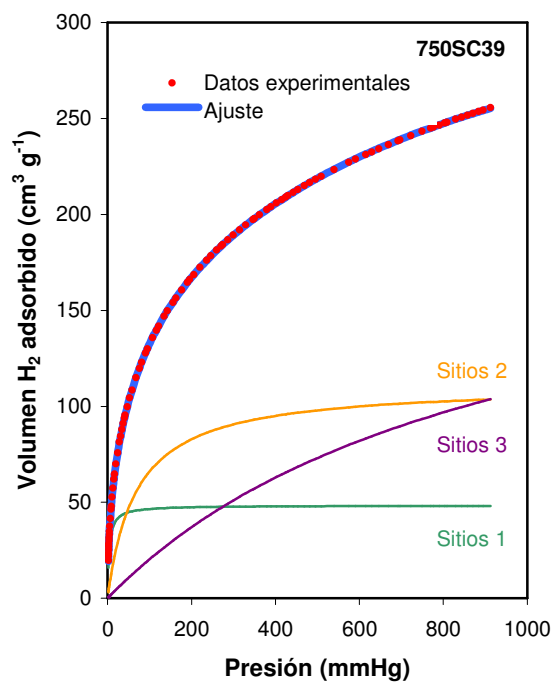
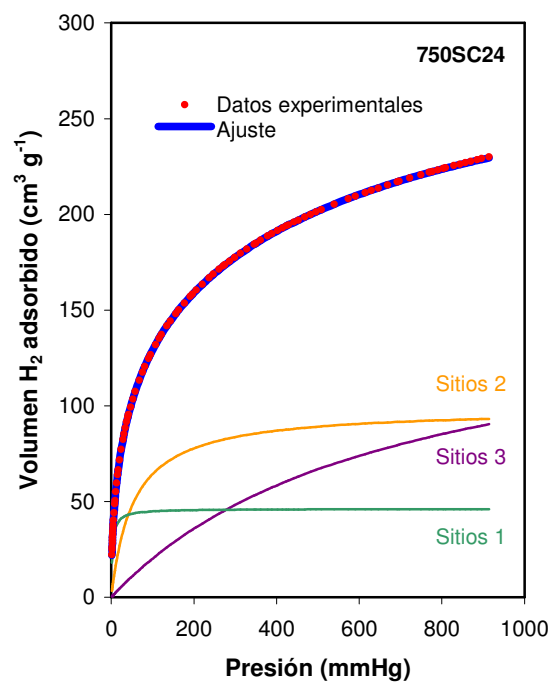
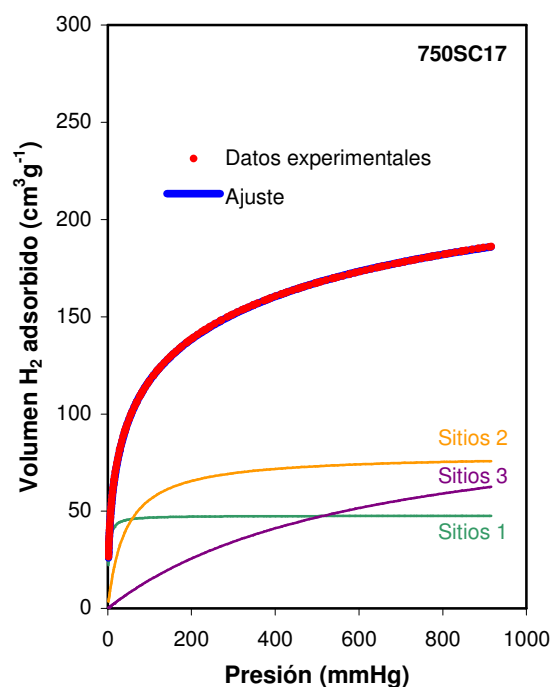
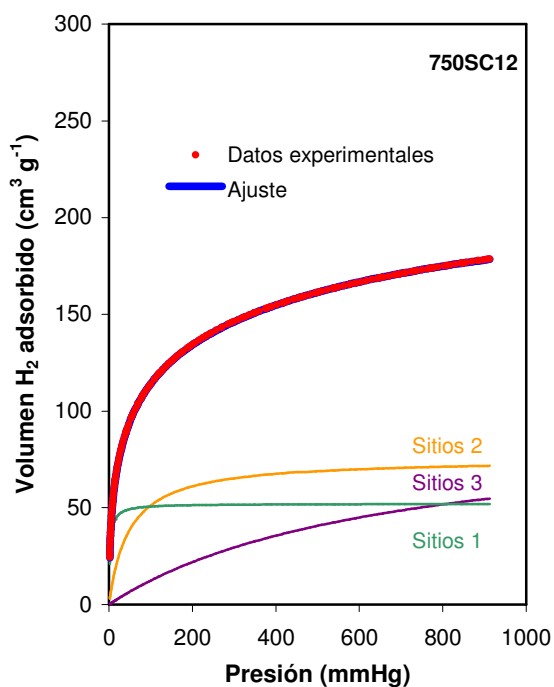


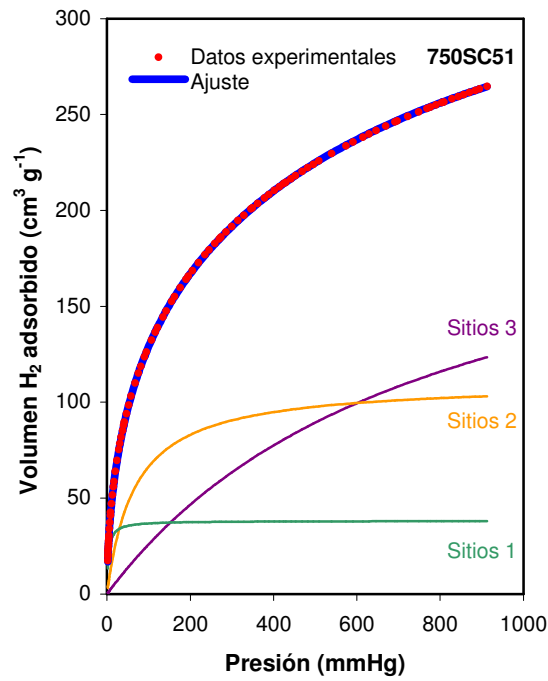
Apéndice II.5.- Ajuste de las isotermas de las ACFs preparadas con vapor de agua a 710 °C al modelo de tres tipos de sitios de adsorción ( $N=3$ ).





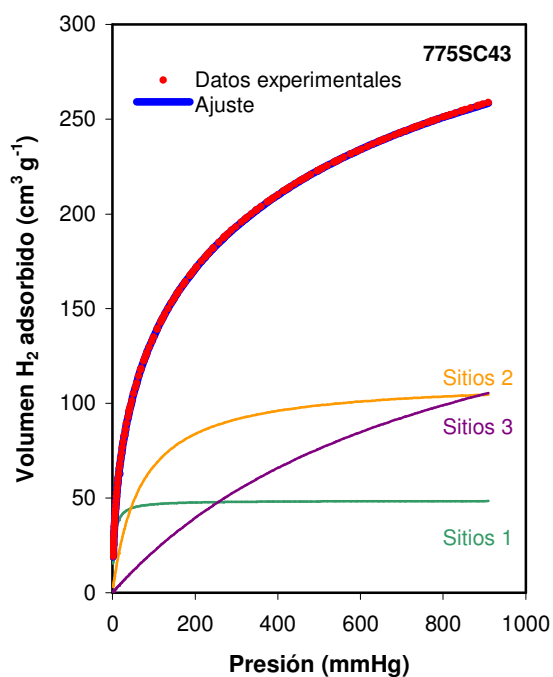
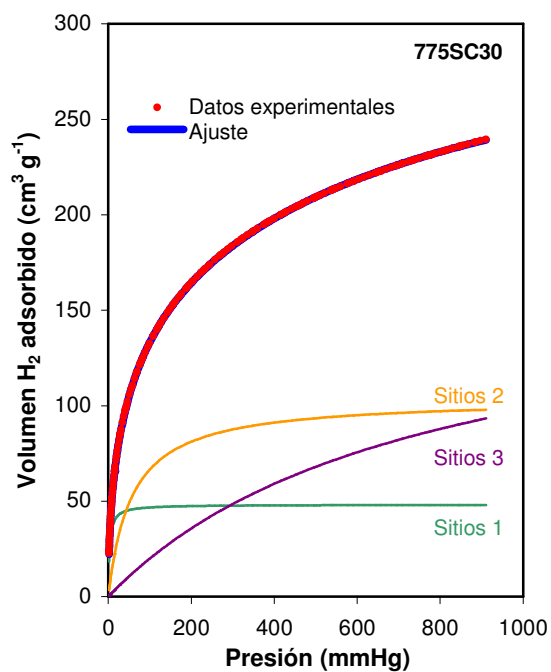
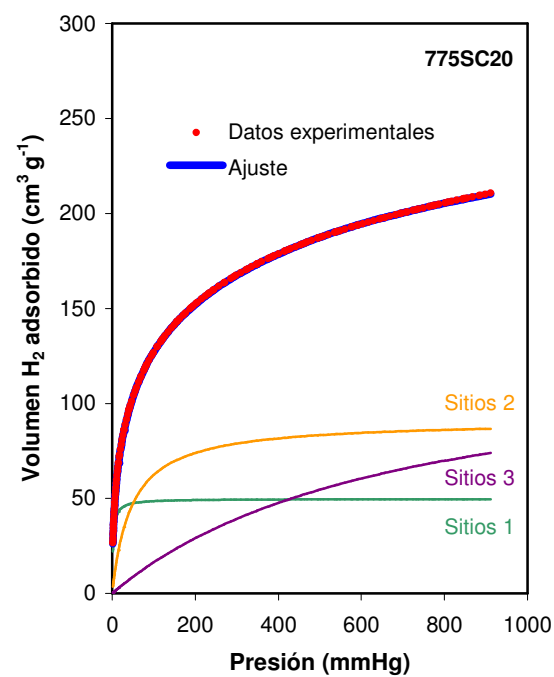
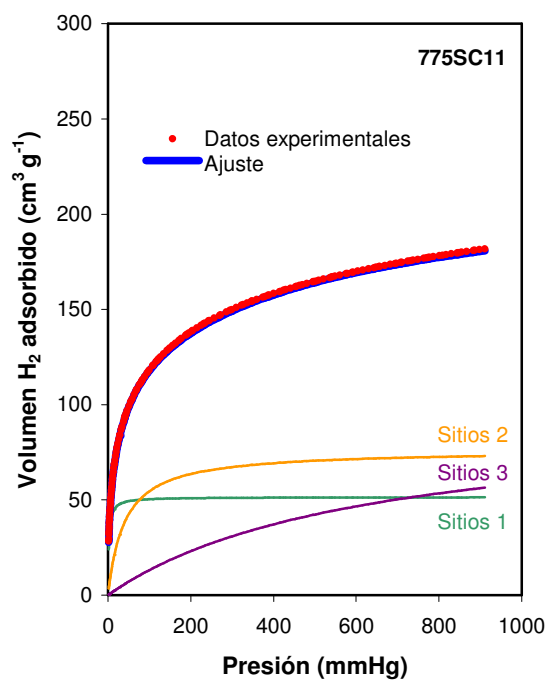
Apéndice II.6.- Ajuste de las isotermas de las ACFs preparadas con vapor de agua a 750 °C al modelo de tres tipos de sitios de adsorción ( $N=3$ ).

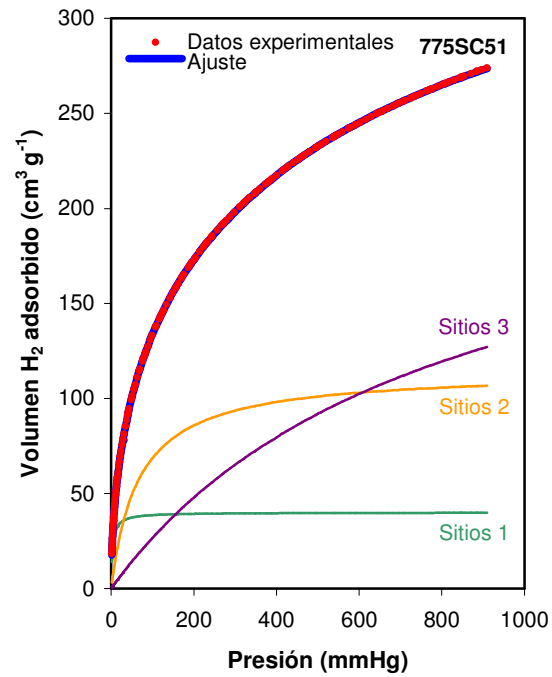




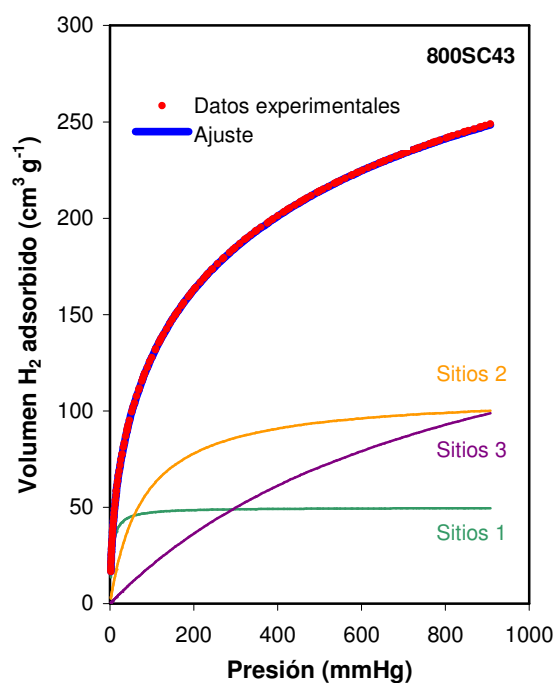
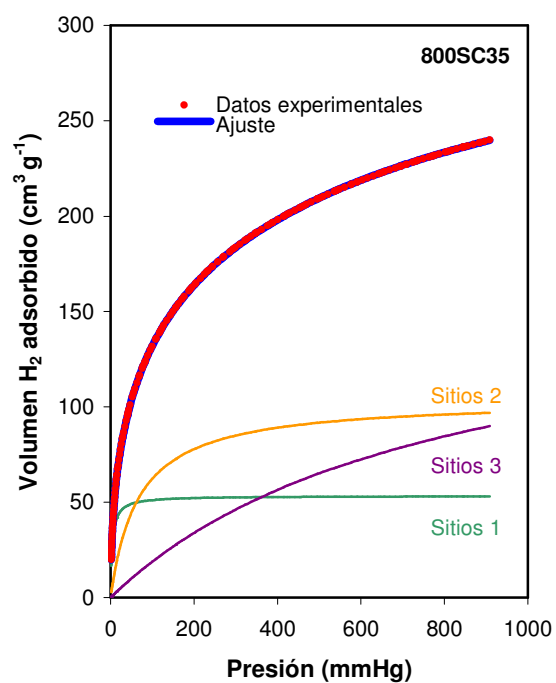
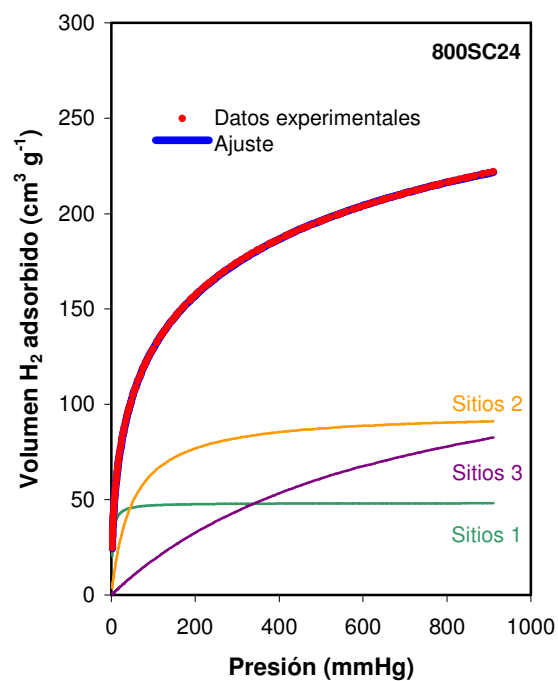
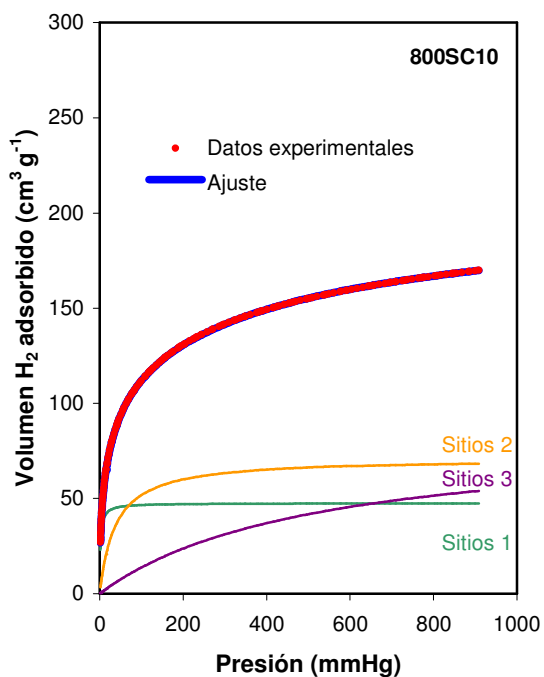
Apéndice II.7.- Ajuste de las isotermas de las ACFs preparadas con CO<sub>2</sub> supercrítico a 750 °C al modelo de tres tipos de sitios de adsorción (N=3).

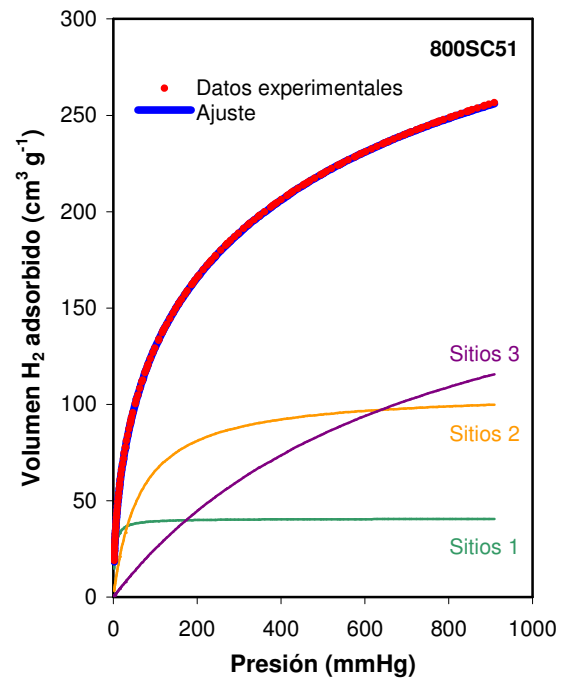




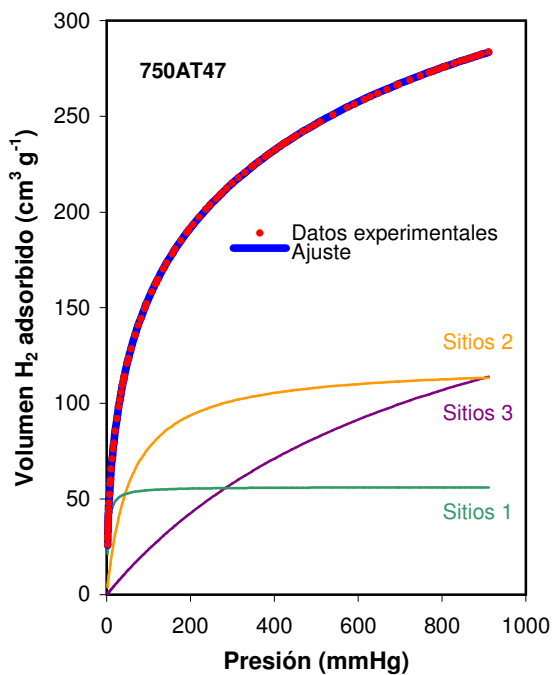
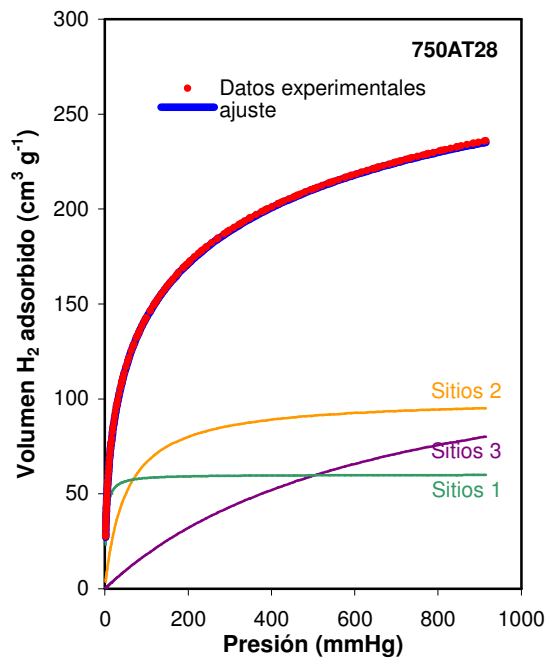
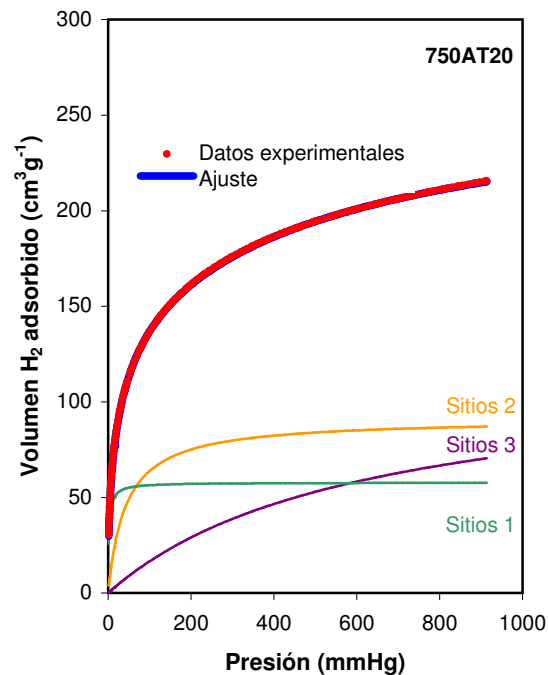
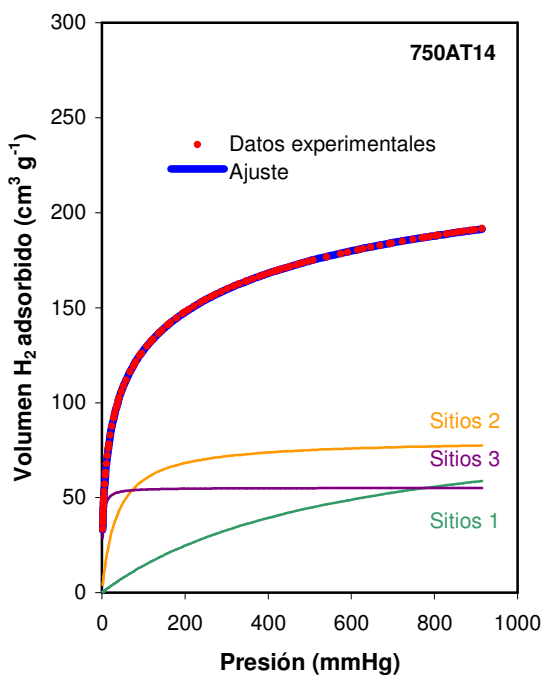


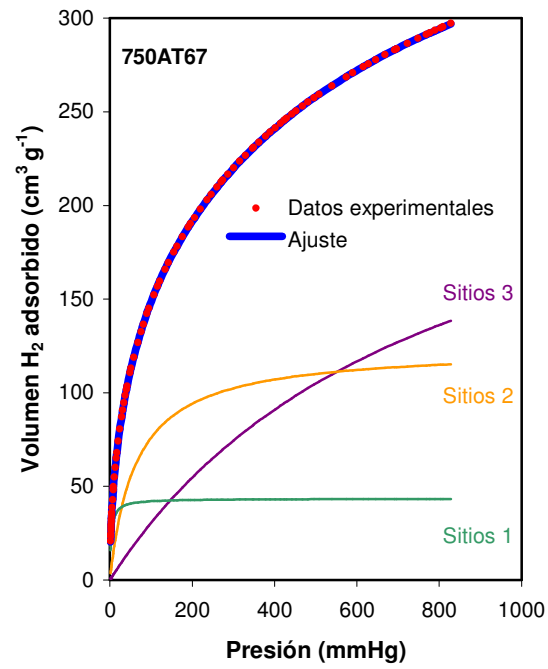
**Apéndice II.8.-** Ajuste de las isoterma de las ACFs preparadas con CO<sub>2</sub> supercrítico a 775 °C al modelo de tres tipos de sitios de adsorción (N=3).



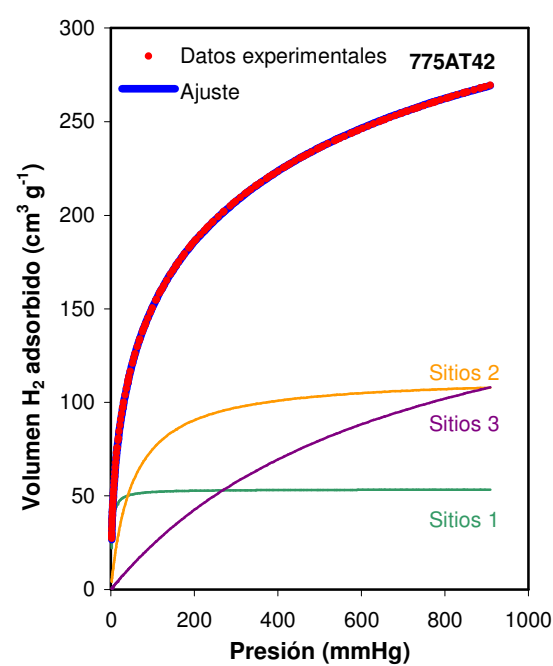
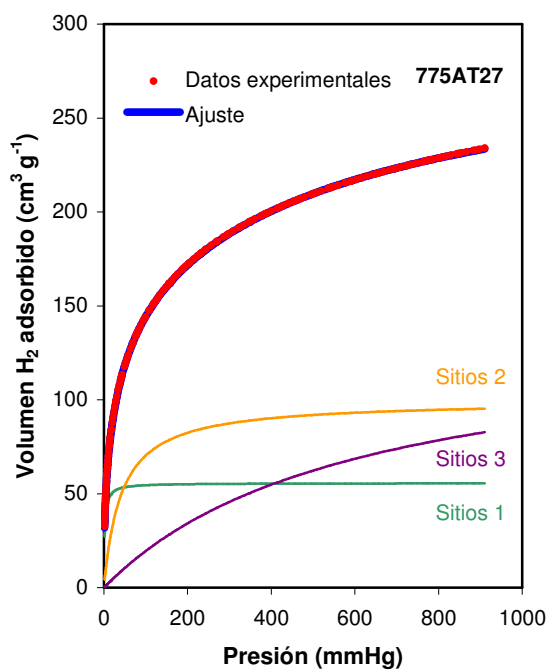
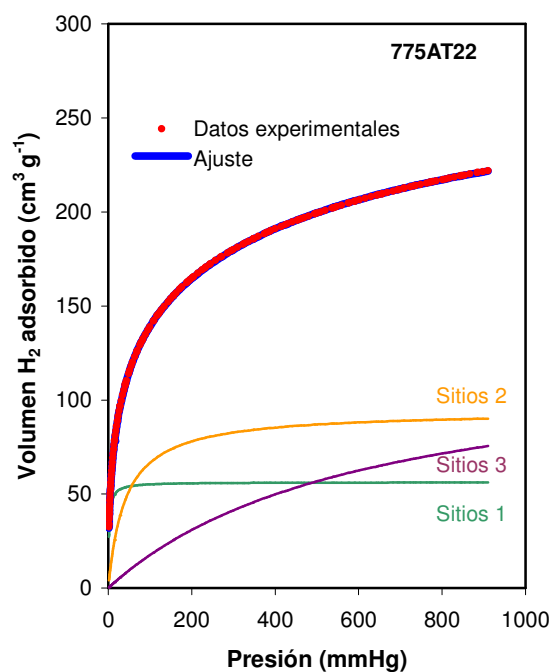
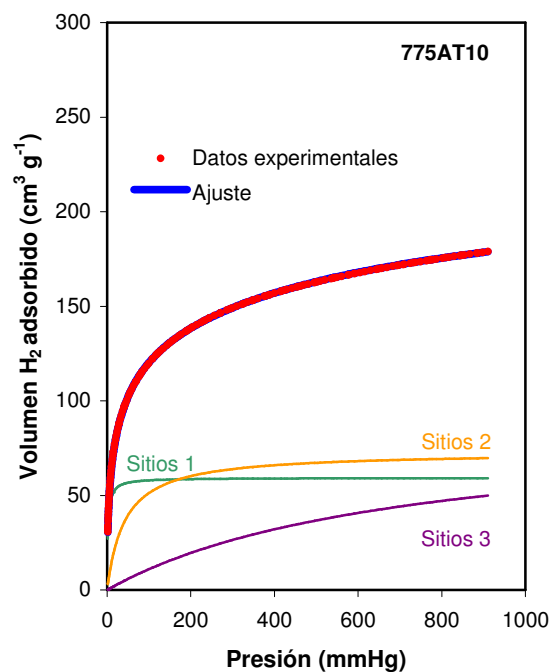


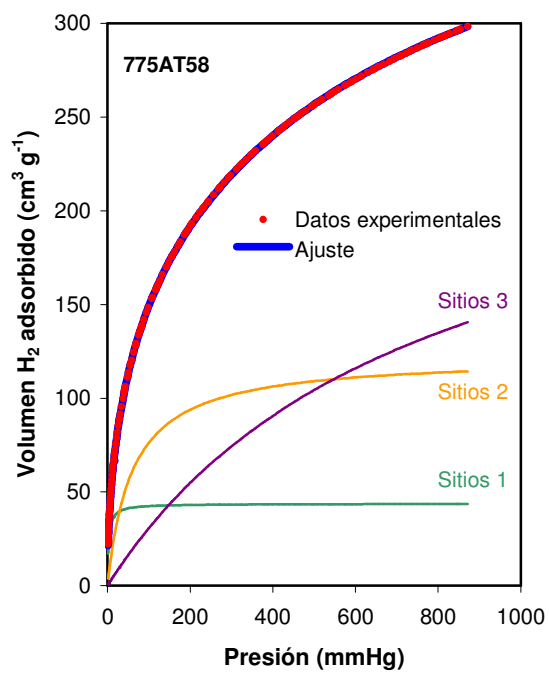
**Apéndice II.9.-** Ajuste de las isotermas de las ACFs preparadas con CO<sub>2</sub> supercrítico a 800 °C al modelo de tres tipos de sitios de adsorción (N=3).





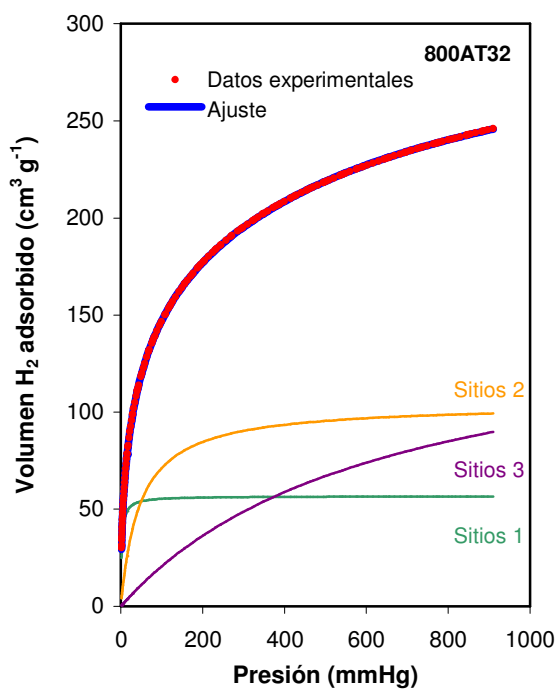
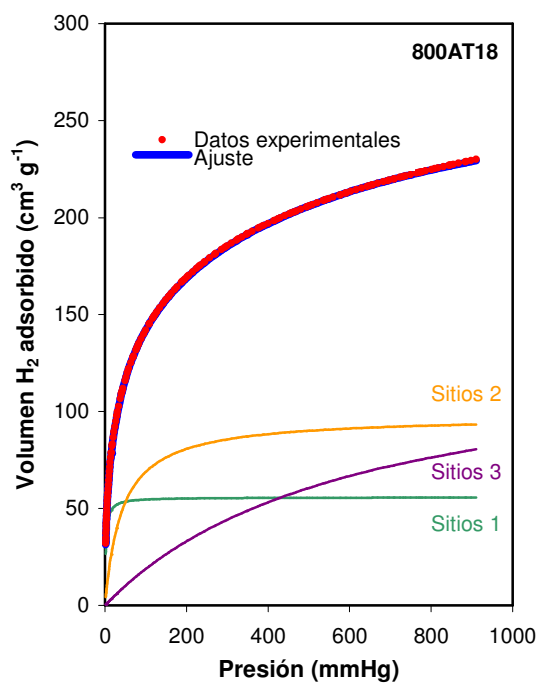
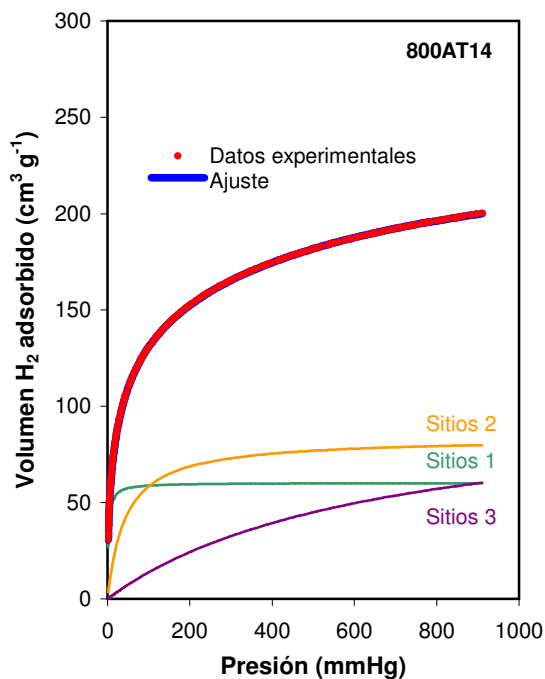
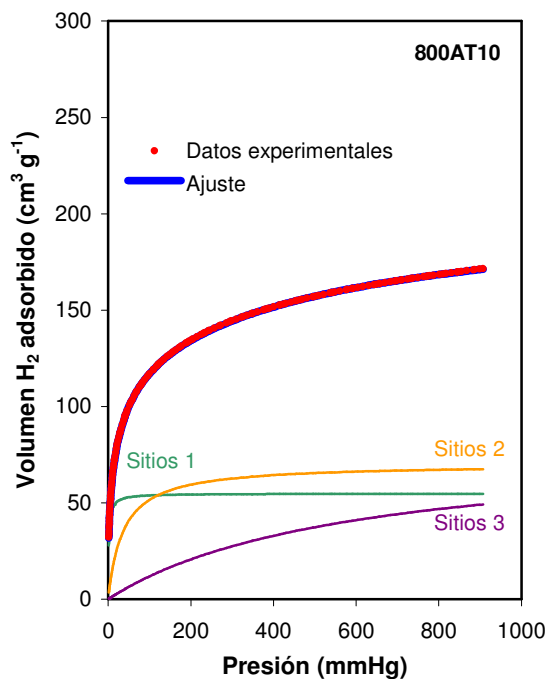
**Apéndice II.10.-** Ajuste de las isothermas de las ACFs preparadas con CO<sub>2</sub> a presión atmosférica a 750 °C al modelo de tres tipos de sitios de adsorción (N=3).

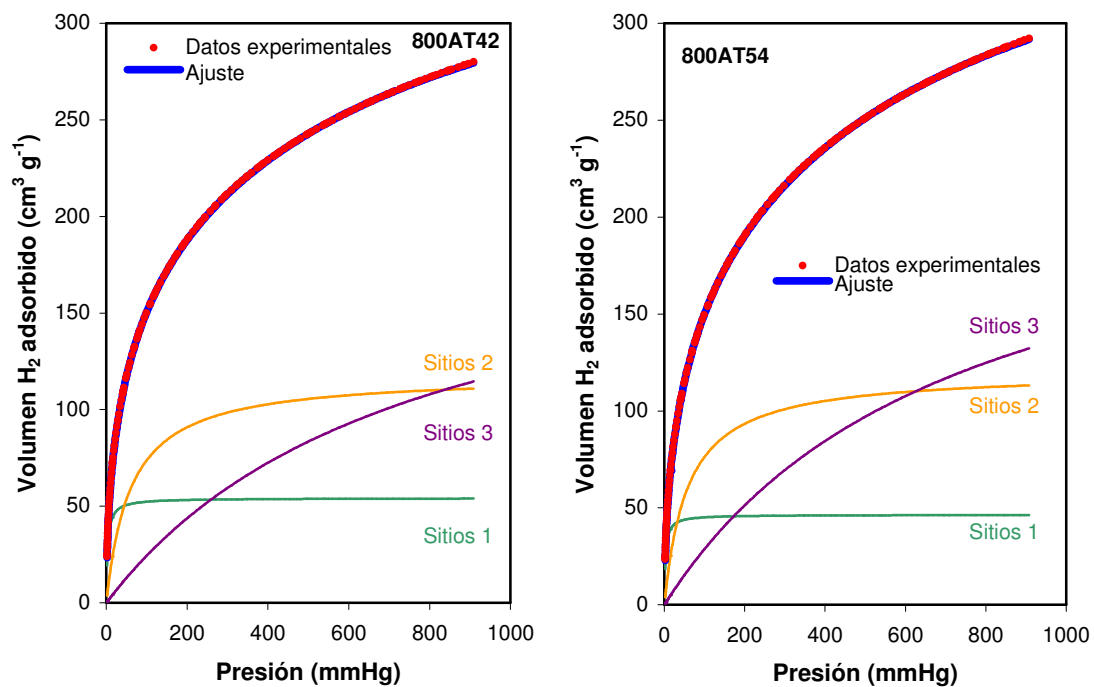




Apéndice II.11.- Ajuste de las isoterma de las ACFs preparadas con CO<sub>2</sub> a presión atmosférica a 775 °C al modelo de tres tipos de sitios de adsorción (N=3).







Apéndice II.12.- Ajuste de las isothermas de las ACFs preparadas con CO<sub>2</sub> a presión atmosférica a 800 °C al modelo de tres tipos de sitios de adsorción (N=3).