

ESTUDIO CINÉTICO DE LA OXIDACIÓN DE GRUPOS SUPERFICIALES DE FÓSFORO SOBRE CARBÓN ACTIVADO

Javier Torres-Liñán*, Ramiro Ruiz-Rosas, Juana María Rosas, José Rodríguez-Mirasol, Tomás Cordero

Dpto. de Ingeniería Química, Andalucía Tech, Universidad de Málaga, 29010, Málaga, España

**E-mail: javiertorres@uma.es*

Palabras clave: carbón activado; grupos oxigenados superficiales; cinética; oxidación; reacción no isoterma.

Introducción

La activación de residuos biomásicos con ácido fosfórico permite la obtención de materiales carbonosos con diferentes texturas porosas, mediante la selección de las condiciones de activación adecuadas. Este proceso, realizado a altas temperaturas, genera, además, en los carbones activados resultantes grupos superficiales de fósforo muy estables química y térmicamente. Estos grupos, en forma de enlaces C-O-P [C-O-PO₃, (C-O)₂PO₂ o (C-O)₃PO] o C-P [C-PO₃, C₂PO₂ o C₃PO] [1] confieren al carbón activo cierta acidez y resistencia a la oxidación. El carácter redox de estos grupos de fósforo permite una transferencia de oxígeno, desde la fase gas a la superficie del carbón, una vez que estos grupos se encuentran completamente oxidados, controlando la formación de diferentes grupos oxigenados superficiales. Este aspecto es de especial relevancia para las aplicaciones de estos carbones activados.

En este trabajo, se presentan los resultados de un estudio cinético de la oxidación de un carbón activado con grupos superficiales de fósforo. La ecuación de Elovich representa, de forma razonable, el proceso de oxidación y permite predecir la cantidad de grupos oxigenados superficiales que se forman para distintas condiciones de operación. Se han obtenido, también, las energías de activación que determina la formación de diferentes grupos oxigenados superficiales.

Experimental

Se ha preparado un carbón activado a partir de hueso de aceituna, activándolo químicamente con ácido fosfórico (relación másica ácido/precursor carbonoso de 2/1) en atmósfera inerte a 800 °C (rampa de 10 °C/min) durante 2 h. El carbón resultante se lavó con agua destilada a 60 °C hasta pH constante en el agua de lavado.

El procedimiento para obtener la cantidad de oxígeno quimisorbido en forma de C-O-P u otros grupos superficiales se puede dividir en tres etapas: un primer tratamiento térmico en atmósfera inerte hasta 1000 °C para eliminar la mayor parte de grupos superficiales de oxígeno, seguida de una etapa de oxidación con un 3% de oxígeno a diferentes tiempos y temperaturas y, a continuación, un análisis de desorción térmica programada (DTP), para evaluar la cantidad y tipo de grupos oxigenados formados.

Resultados y discusión

La ecuación de Elovich (eq. 1-2) se ha empleado ampliamente para cuantificar la cantidad de oxígeno quimisorbido en un carbón activado. Una de las ventajas de esta ecuación en la oxidación es que tiene en cuenta la presencia de diferentes sitios activos que presentan diferentes energías de activación, mediante el parámetro α [2].

$$\frac{dq_i}{dt} = a_i \cdot \exp(-b_i \cdot q_i) \quad (1)$$

$$a_i = \frac{k_{0,i}}{b_i} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a_i}}{R \cdot T}\right); b_i = \frac{\alpha}{R \cdot T} \quad (2)$$

La Figura 1 muestra una comparación entre la cantidad de oxígeno quimisorbida en la superficie del carbón obtenida experimentalmente y la calculada mediante la ecuación de Elovich. La Tabla 1 recoge los parámetros cinéticos para los diferentes grupos superficiales. Se observa un valor de energía de activación muy bajo para la oxidación de los grupos C-P a C-O-P, que explicaría el hecho de que se haya observado la oxidación superficial de este tipo de carbones activados, incluso, a temperatura ambiente [1]. A altas temperaturas, cuando se alcanza la oxidación completa de todos los grupos superficiales de fósforo, se empieza a producir la formación adicional de otros grupos oxigenados, como quinonas, éteres y anhídridos, por transferencia redox desde los grupos de fósforo, observándose que su formación conlleva mayores energías de activación.

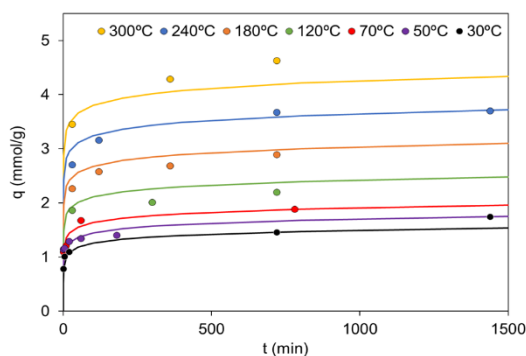


Figura 1. Cantidad de oxígeno quimisorbido con el tiempo.

Tabla 1. Parámetros cinéticos de la reacción de oxidación para la formación de diferentes grupos oxigenados superficiales.

Grupo funcional	E_a (kJ/mol)	k_0 (min^{-1})	α (kJ/mol)
C-O-P	13	$1.3 \cdot 10^7$	$4.3 \cdot 10^4$
Carbonil/Quinona	73	$4.7 \cdot 10^{11}$	$1.0 \cdot 10^5$
Éter	79	$1.5 \cdot 10^6$	$5.0 \cdot 10^4$
Anhidro	58	$3.5 \cdot 10^3$	$3.3 \cdot 10^5$
Lactona	61	$1.8 \cdot 10^4$	$1.0 \cdot 10^5$

Conclusiones

La ecuación de Elovich permite predecir, adecuadamente, la cantidad de oxígeno quimisorbida durante el proceso de formación de diferentes grupos oxigenados superficiales, en diferentes condiciones de oxidación. La oxidación del enlace C-P a C-O-P presenta la menor energía de oxidación (13 kJ/mol), lo que explicaría la rapidez con la que se oxida este grupo superficial de fósforo. Los resultados sugieren la necesidad de que este grupo sea completamente oxidado para que se generen el resto de grupos oxigenados en la superficie del carbón (58-79 kJ/mol).

Agradecimientos: Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (RTI2018-097555-B-I00) y a la Junta de Andalucía (UMA18-FEDERJA-110 y P18-RT-4592) por el soporte financiero. JT-L también agradece a la Universidad de Málaga por la concesión de un contrato post-doctoral.

Referencias

- [1] M.J. Valero-Romero, F.J. García-Mateos, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, Role of surface phosphorus complexes on the oxidation of porous carbons, *Fuel Process. Technol.* 157 (2017) 116–126.
- [2] C. Aharoni, F.C. Tompkins, Kinetics of Adsorption and Desorption and the Elovich Equation, *Advances in Catalysis* 21 (1970) 1-49