

Generación de grupos superficiales oxigenados en carbones activados con H₃PO₄

M.J. Valero-Romero, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero

*Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias,
Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071, Málaga,
España*

mjvalero@uma.es

Palabras clave: carbones activos, complejos superficiales de fósforo, oxidación, DTP CO-CO₂.

1. Introducción

Los carbones activados preparados mediante activación química de residuos lignocelulósicos con ácido fosfórico presentan, además de una elevada superficie específica, una química superficial muy particular debido a la presencia de grupos funcionales superficiales de fósforo, en forma de COPO₃, CPO₃ y C₃P, que muestran una alta estabilidad química y térmica [1,2]. Estos grupos confieren a los carbones elevada resistencia a la oxidación y gran acidez superficial, convirtiéndolos en materiales muy interesantes para aplicaciones catalíticas.

El interés de este trabajo radica en estudiar la posible modificación y regeneración de los grupos oxigenados superficiales de este tipo de carbones activos. Para ello, se ha sometido al carbón activo a ciclos de oxidación-reducción a distintas temperaturas de reacción.

2. Experimental

El carbón activo fue preparado por activación química de hueso de aceituna con H₃PO₄ con relación de impregnación, ácido/hueso de aceituna, de 2:1, a una temperatura de activación de 800 °C, en atmósfera de N₂ durante 2 horas. Las características del carbón se muestran en la Tabla 1.

El carbón activo se ha expuesto a una atmósfera oxidante (aire) y a distintas temperaturas de reacción (20-350°C) durante 2 h. Antes y/o después de las oxidaciones se realizaron ensayos de DTP (Desorción Térmica Programada) de CO y CO₂, de RTP (Reducción Térmica Programada, 5%vol H₂), de adsorción/desorción de NH₃ y análisis de XPS.

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

cantidades desorbidas de otros gases con un espectrómetro de masas de Pfeiffer Vacuum® modelo ThermoStar MSC-200.

Tabla 1. Características del carbón.

A_{BET} (m ² /g)	A_t (m ² /g)	V_t (cm ³ /g)	$V_{0.95}$ (cm ³ /g)	O_{XPS} (at%)	P_{XPS} (at%)	Acidez (mMol _{PV} /g)
1360	433	0.438	0.654	7.34	1.65	1.2

3. Resultados y discusión

Se ha estudiado la generación de grupos superficiales oxigenados mediante oxidación con aire del carbón activo a diferentes temperaturas (120-350° C), sin una gasificación apreciable del carbón. La Figura 1 muestra la evolución de CO durante las DTPs después de las diferentes oxidaciones. La activación con ácido fosfórico genera una cantidad significativa de grupos oxigenados superficiales de elevada estabilidad térmica que desorben como CO (y CO₂) a elevadas temperaturas ($T > 700$ °C) [3,4]. La evolución de las DTPs sugiere que estos grupos superficiales de fósforo están siendo modificados al aumentar la temperatura de oxidación. Además, se están formando otros grupos oxigenados de carácter ácido (carboxilos y lactonas) que desorben como CO₂ en las DTPs (no mostrado).

Por otro lado, el carbón activo se sometió a sucesivos ciclos de oxidación-tratamiento térmico. Estas oxidaciones se realizaron a 350°C (Q350) y a 40°C (Q40). Los resultados obtenidos de DTPs después de las sucesivas oxidaciones, Figura 2, muestran que tras el tratamiento térmico (DTP1 y DTP2), se desorbe la misma cantidad de CO y CO₂, indicando la reversibilidad de estos grupos oxigenados de elevada estabilidad térmica y, por lo tanto, la versatilidad de la química superficial de este tipo de carbones activos, que los hace muy atractivos en aplicaciones catalíticas.

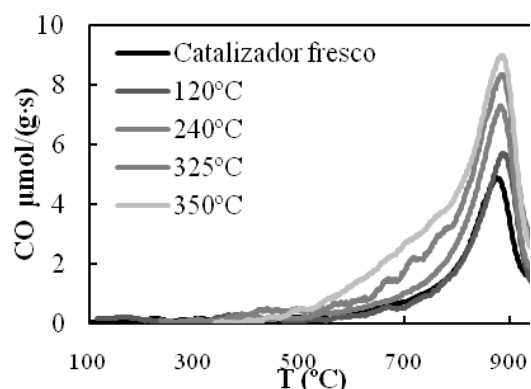


Fig 1. Evolución de CO con la temperatura tras oxidaciones a distintas temperaturas.

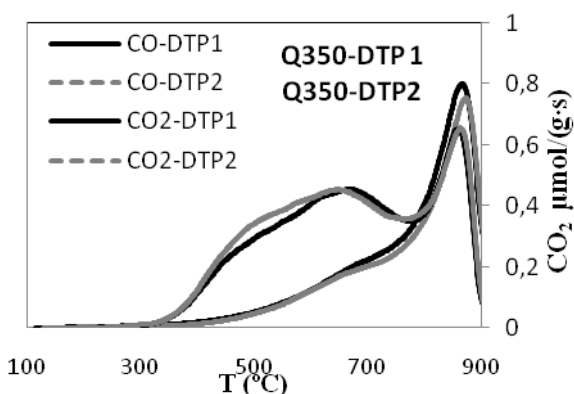


Fig 2. DTPs de CO y CO₂ tras sucesivos ciclos de oxidación a 350°C, Q350-DTP1-Q350-DTP2.

Agradecimientos

Proyectos MEC (CTQ2012-36408) y Junta de Andalucía (P09-FQMF-5156 y P10FQM-6768). MJVR al MEC por la concesión de una beca predoctoral.). Universidad de Málaga, CEI Andalucía Tech.

Bibliografía

- [1] J.M. Rosas, J. Bedia, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero. *Fuel* 2009; 88 (1): 19-26.
- [2] J.M. Rosas, J. Bedia, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero. *Ind. Eng. Chem.* 2008; 47 (4): 1288-1296.
- [3] C.A. Leon y Leon, L.R. Radovic, in: P.A. Thrower (Ed.), *Chem. Phy. Carbon*, vol. 25, Marcel Dekker, New York, 1992, pp. 213-310.
- [4] X. Wu, L.R. Radovic, *Carbon* 44 (2006) 141.