



# Diseño y preparación de catalizadores soportados en materiales carbonosos estructurados

Nicolás Rodríguez Riaño

Universidad Nacional de Colombia- Universidad de Sevilla  
Facultad de Ciencias, Departamento de Química.- Doctorado en Ciencia y Tecnología de  
Nuevos Materiales  
Bogotá, D. C., Colombia- Sevilla, España  
2020

ÁMBITO- PREFIJO

GEISER

Nº registro

00008744e2000053429

CSV

GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular



ÁMBITO- PREFIJO

**GEISER**

Nº registro

**00008744e2000053429**

CSV

**GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe**

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

**<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>**

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

**27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular**



GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe

# Diseño y preparación de catalizadores soportados en materiales carbonosos estructurados

Tesis doctoral bajo el régimen de co-tutela

**Nicolás Rodríguez Riaño**

Director (a):

Dr. Yazmín Yaneth Agamez Pertuz

Codirector (a):

Dr. Miguel Ángel Centeno Gallego

Dr. José Antonio Odriozola Gordón

Línea de Investigación:

Materiales y Energía

Grupo de Investigación:

Laboratorio de investigación en combustibles y energía – Química de superficie y catálisis

Universidad Nacional de Colombia- Universidad de Sevilla

Facultad de Ciencias, Departamento de Química.- Doctorado en Ciencia y Tecnología de

Nuevos Materiales

Bogotá, D. C., Colombia- Sevilla, España

2020

ÁMBITO- PREFIJO

**GEISER**

Nº registro

**00008744e2000053429**

CSV

**GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe**

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

**<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>**

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

**27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular**



NICOLÁS RODRÍGUEZ RIAÑO  
CC 1.018'429978

ÁMBITO- PREFIJO

**GEISER**

Nº registro

**00008744e2000053429**

CSV

**GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe**

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

**<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>**

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

**27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular**



*A mi familia*

*“The circle is now complete. When I left you, I was but the learner. Now I am the master.”.*

*DV*

ÁMBITO- PREFIJO

**GEISER**

Nº registro

**00008744e2000053429**

CSV

**GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe**

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

**<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>**

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

**27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular**



ÁMBITO- PREFIJO

**GEISER**

Nº registro

**00008744e2000053429**

CSV

**GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe**

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

**<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>**

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

**27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular**



## Agradecimientos

Antes que nada, quiero agradecer a Dios por permitirme realizar este trabajo, por rodearme de personas maravillosas que estuvieron conmigo en diferentes momentos de este largo camino. A mi familia y todos aquellos seres que se preocuparon por mi bienestar.

A los profesores Yazmín Yaneth Agamez Pertuz, Miguel Ángel Centeno Gallego y José Antonio Odrizola Gordón por ser mis y principales colaboradores durante este trabajo. Me considero un afortunado por haberme permitido trabajar junto a ellos y haber aprendido nuevos y valiosos conocimientos de índole académico y personal. Al profesor Germán Moreno por ser ejemplo de vida y por su colaboración incondicional durante todos los años que he conocido.

Dado que este trabajo se desarrolló en conjunto entre varias instituciones debo agradecer a los diferentes miembros de los grupos de trabajo a los que pertencí que hicieron posible se llevase a cabo este trabajo.

Empiezo por el Laboratorio de Investigación en Combustibles y Energía – LICE, que me ha acogido por más de 6 años, al profesor José de Jesús Díaz, líder por muchos años del grupo y mi primer mentor, al profesor Eduard Ricardo Romero por todos sus aportes, consejos y ayuda que me brindó, a los profesores Andrés Cabrera, Josué Clavijo, Orlando Hernández y Luis Ignacio Rodríguez por las contribuciones que hicieron en sus respectivos momentos.

ÁMBITO- PREFIJO

**GEISER**

Nº registro

**00008744e2000053429**

CSV

**GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe**

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

**<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>**

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

**27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular**



Agradezco al Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (Centro Mixto CSIC – Universidad de Sevilla), lugar dónde realicé gran parte de este trabajo. También al Centro de Investigación Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS) por permitirme utilizar diferentes técnicas de caracterización con las que allí cuentan. A los profesores Svetlana Ivanova, Francisca Romero, María Isabel Domínguez, Marcela Martínez, Oscar Laguna, Luis Boadilla por ayudarme siempre que lo necesité. A mis compañeros de trabajo, José Luis Santos, Rafael Castillo, Lola Azancot, Juan Carlos Navarro y en especial a Nuria García Moncada, Victoria Garcilaso de la Vega y Elena María Jiménez, quienes son personas que me alegraron la estancia y me enseñaron todo lo que estuvo a su alcance sin ningún tipo de interés.

A la convocatoria 617 de Colciencias para doctorados Nacionales por el apoyo económico para mis estancias en Sevilla y el aporte para mi manutención durante estos últimos años. Al Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia por su colaboración y poner a disposición los equipos de espectroscopía Raman y difracción de rayos X. A la universidad de Sevilla por el ‘apoyo al desarrollo de tesis doctorales cotuteladas, ref 2.9, memorias 2016’.

A mi madre que es mi cómplice número uno, a mi papá que es el ejemplo de vida de como ser un caballero y un gran hombre, a mí abuelita Luci y mi tía Marce que son los focos de amor que mueven mi vida, a mi hermano por ser mi ídolo, a Monchi que es mi otro hermano, a Alejandra y Natalia que son las personas que más reciben el ejemplo de lo que soy hoy día. A mis tíos que siempre han sido incondicionales conmigo. A Vane por brindarme su amor incondicional.

A los miembros del grupo de ‘Trabajo’ Félix, Norberto, Ariel, Rodrigo, Alejo, Carlos, que son y serán mis amigos toda la vida, a Andrés y Anderson que me han acompañado desde que éramos niños, a todos los amigos que me ha dado el fútbol, y hago una acotación importante para los que he conocido por intermedio de la selección de fútbol de la facultad de Ciencias y con los que hemos celebrado en la denominada oficina, Santi, Dani, Diego, Álvaro, Omar,





Fabián, César, Felipe, Cristian; a los amigos que me ha dejado la vida como Camilo R, Diego M, Brian Castro, Adrián, Ana, Caro, Edward. Todos son personas que estoy seguro Dios ha puesto en mi camino para que aprenda a ser mejor persona cada día.

---

ÁMBITO- PREFIJO

**GEISER**

Nº registro

**00008744e2000053429**

CSV

**GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe**

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

**<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>**

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

**27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular**



ÁMBITO- PREFIJO

**GEISER**

Nº registro

**00008744e2000053429**

CSV

**GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe**

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

**<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>**

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

**27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular**



## Resumen

La presente tesis desarrolla una nueva metodología de preparación de monolitos de carbono a partir de diversos materiales carbonosos abarcando desde carbones minerales hasta materiales diseñados con características específicas preparados a nivel laboratorio, empleando una solución de resorcinol - formaldehído con adición de almidón soluble como medio de suspensión de las materias primas carbonosas y asistiendo la formación de las múltiples geometrías logradas con moldes diseñados y elaborados mediante impresión 3D. En la exploración de materias primas que constituyeran los monolitos se prepararon y caracterizaron un coque derivado de un carbón mineral colombiano, diferentes carbones activados obtenidos a partir de un residuo agrícola denominado cuesco generado por la obtención de biodiesel a partir de aceite de palma africana, aerogeles de carbono y xerogeles de carbono en los que se incluyó de manera sistemática la adición de aglomerantes como glicerina y almidón como aditivos, los cuales mantuvieron la estructura microporosa que suele colapsar en el secado convectivo. Una vez estudiadas las posibles materias primas se presenta un sondeo para determinar los diferentes efectos de la variación de algunos parámetros en la novedosa metodología para la preparación de monolitos. Con el xerogel de carbono obtenido y estudiado en la exploración de materias primas que se empleó como medio de suspensión en la metodología de preparación de monolitos, se prepararon catalizadores para la reacción de desplazamiento de vapor de agua (WGSR) y se prepara un catalizador en polvo y uno estructurado para la cetonización de ácido acético, esto con le fin de aplicar el conocimiento desarrollado en este trabajo en como posibles soportes catalíticos de reacciones de interés medio ambiental.

**Palabras clave: Monolito, xerogel de carbono, almidón, WGSR, cetonización de ácido acético**



## Abstract

This thesis develops a new methodology for the preparation of carbon monoliths from various carbonaceous materials, ranging from mineral coals to materials designed with specific characteristics prepared at the laboratory level, using a resorcinol-formaldehyde solution with the addition of soluble starch as a suspension medium of carbonaceous raw materials and assisting the formation of the multiple geometries achieved with molds designed and manufactured by 3D printing. In the exploration of raw materials that constituted the monoliths, a coke derived from a Colombian mineral coal was prepared and characterized, different activated carbons obtained from an agricultural residue called shell generated by obtaining biodiesel from African palm oil, aerogels of carbon and carbon xerogels in which the addition of binders such as glycerin and starch as additives was systematically included, which maintained the microporous structure that usually collapses in convective drying. Once the possible raw materials have been studied, a survey is presented to determine the different effects of the variation of some parameters in the novel methodology for the preparation of monoliths. With the carbon xerogel obtained and studied in the exploration of raw materials that was used as a suspension medium in the monolith preparation methodology, catalysts were prepared for the water gas shift reaction (WGSR) and a catalyst is prepared in powder and a structured one for acetic acid ketonization, this in order to apply the knowledge developed in this work as possible catalytic supports for reactions of environmental interest.

**Keywords:** Monolith , carbon xerogel, starch, WGSR, acetic acid ketonization

ÁMBITO- PREFIJO

GEISER

Nº registro

00008744e2000053429

CSV

GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular



GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe

## Contenido

<b>Introducción.....</b>	<b>23</b>
1.1 Referencias.....	34
<b>1.Capítulo 1.....</b>	<b>40</b>
<b>Métodos de caracterización.....</b>	<b>40</b>
Resumen.....	40
1.1. Técnicas de caracterización.....	41
1.1.1. Análisis textural - Adsorción de N <sub>2</sub> a 77 K.....	41
1.1.2. Difracción de rayos X (DRX).....	45
1.1.3. Espectroscopía Raman.....	47
1.1.4 Espectroscopía infrarroja: reflectancia difusa (DRIFTS, por sus siglas en inglés)....	49
1.1.5. Microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). ....	50
1.1.6. Microscopia electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) .....	52
1.1.7. espectrometría de emisión atómica por plasma (ICP, por sus siglas en inglés).....	52
1.1.8 Análisis termogravimétrico.....	53
1.2. Referencias.....	53
<b>2. Capítulo 2.....</b>	<b>57</b>
<b>Síntesis y preparación de materiales carbonosos.....</b>	<b>57</b>
Resumen.....	57
2.1 Introducción.....	59
2.2 Metodología.....	65
2.2.1 Síntesis de aerogeles y xerogeles de carbono.....	65
2.2.2 Preparación de carbonos activados.....	68
2.2.3 Preparación de un carbonizado a partir de un carbón de origen mineral. ....	69
2.3 Resultados y discusión.....	69
2.3.1 Difracción de rayos X.....	69
2.3.2 Espectroscopia Raman.....	80
2.3.3 Isotermas de Adsorción.....	87
2.3.4 DRIFTS.....	94
2.3.5 SEM.....	99
2.4. Conclusiones.....	100
2.5 Referencias.....	102



<b>3. Capítulo 3</b> .....	<b>109</b>
<b>Estructuración de materiales carbonosos</b> .....	<b>109</b>
<b>Resumen</b> .....	<b>109</b>
3.1 Introducción.....	111
3.2 Metodología .....	116
3.3 Modelado de estructuras 3 D .....	120
3.4 Caracterización de monolitos .....	124
3.4.1 Preparación de monolitos con carbón activado comercial y diferentes solventes .	124
3.4.2 Preparación de monolitos de carbono tipo pellet con xerogeles de carbono – Efecto de la velocidad de calentamiento en la carbonización.....	128
3.4.3 Monolitos con carbón mineral carbonizado - Coque.....	132
3.5 Conclusiones .....	133
3.6 Referencias .....	134
<b>4. Capítulo 4</b> .....	<b>139</b>
<b>Reacción de desplazamiento de vapor de agua – (WGSR)</b> .....	<b>139</b>
Resumen.....	139
4.1 Introducción.....	140
4.2. Preparación de los catalizadores.....	144
4.2.1 Preparación de los soportes.....	144
4.2.2 Síntesis de los catalizadores .....	145
4.3. Caracterización de los catalizadores.....	146
4.3.1 Difracción de rayos X.....	146
4.3.2 Isotermas de adsorción – desorción a 77 K.....	147
4.3.3 DRIFT .....	149
4.3.4 Espectroscopia Raman .....	151
4.3.5 SEM .....	153
4.3.6 TEM.....	155
4.3.7 ICP .....	156
4.3.7 Análisis termogravimétrico .....	157
4.4. Actividad catalítica.....	159
4.4.1 Test catalítico .....	159
4.4.2 Catalizadores PtNa para la WGSR.....	160
4.5 Conclusiones .....	164
4.6 Referencias .....	165
<b>5. Capítulo 5</b> .....	<b>170</b>
<b>Reacción de cetonización de ácido acético</b> .....	<b>170</b>
Resumen.....	170
5.1 Introducción.....	171
5.2. Preparación de los catalizadores.....	174
5.2.1 Preparación de los soportes.....	174
5.2.2 Preparación de los Catalizadores .....	176
5.2.3 Actividad catalítica .....	177
5.3 Caracterización de los catalizadores .....	179



5.3.1 Difracción de rayos X .....179

5.3.2 Isotermas de adsorción – desorción a 77 K .....180

5.3.3 DRIFT .....182

5.3.4 Espectroscopia Raman.....184

5.3.5 SEM .....185

5.4 Actividad Catalítica ..... 188

**Conclusiones ..... 192**

5.5 Referencias ..... 193

**Conclusiones y recomendaciones..... 196**

Conclusiones ..... 196

Recomendaciones..... 198

Código seguro de Verificación : GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe | Puede verificar la integridad de este documento en la siguiente dirección : <https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>

ÁMBITO- PREFIJO

**GEISER**

Nº registro

**00008744e2000053429**

CSV

**GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe**

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

**27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular**



GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe

## Lista de figuras

Figura 0-1 Procedimiento general para la elaboración de xerogeles, aerogeles y criogeles de carbono

Figura 1 - 1 Derivada de una isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> para determinar gráficamente el límite superior del rango de aplicabilidad de la ecuación BET ..... 43

Figura 2 - 1 Esquema de la reacción de policondensación entre resorcinol y formaldehído. Tomado de Pekala [11]..... 60

Figura 2 - 2 a) Reacción de policondensación de Resorcinol – formaldehído b) Entrecruzamiento con el almidón. .... 61

Figura 2 - 3 Reacción de glicerol y formaldehído..... 63

Figura 2 - 4 a) Esquema de funcionamiento y b) equipo utilizado para el secado supercrítico. Tomado de Briceño [51]. ..... 67





Figura 2 - 5 Difractogramas de los xerogeles de carbono (a) y aerogeles de carbono (b) preparados con adición de almidón como aglomerante.....70

Figura 2 - 6 Difractogramas de los xerogeles de carbono preparados con glicerol como aglomerante.....73

Figura 2 - 7 Difractogramas del carbón activado y sus productos obtenidos por modificación con H<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> (NC) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (PC).....77

Figura 2 - 8 Difractograma del coque preparado.....80

Figura 2 - 9 Espectros Raman de los materiales preparados: a) xerogeles de carbono con almidón, b) aerogeles de carbono con almidón, c) xerogeles con glicerina.....83

Figura 2 - 10 Descomposición de los espectros Raman de los materiales CX15 y CA15 utilizando la metodología propuesta por Kouketsu.....84

Figura 2 - 11 Espectros Raman del coque y los carbones activados preparados.....87

Figura 2 - 12 Isotermas a 77 K a) Xerogeles de carbono con almidón; b) Aerogeles de carbono con almidón; c) Xerogeles de carbono con glicerina.....89

Figura 2 - 13 Isotermas a 77 K de los carbones activados preparados.....91

Figura 2 - 14 Isoterma a 77 K del coque.....93

Figura 2 - 15 Espectros DRIFT de materiales carbonosos preparados; a) Serie CX. b) Serie CA c) Espectros de diferencia que muestran la influencia de la adición de almidón. d) Serie GLI97

Figura 2 - 16 Espectros DRIFT de los carbones activados preparados y el coque.....98

Figura 2 - 17 Micrografías SEM representativas de algunos materiales carbonosos preparados ..... 100

Figura 3 - 1 Monolitos clásicos de materiales cerámicos. A) tipo colmena, B) tipo espuma . 111

Figura 3 - 2 Parámetros más influyentes en la preparación de monolitos ..... 112

Figura 3 - 3 Diagrama de flujo para la preparación de los monolitos integrales de carbono. 119



Figura 3 - 4 a) Molde empleado para la preparación de monolitos, b) Monolito obtenido en el ejemplo 1..... 120

Figura 3 - 5 Página de inicio del software utilizado ..... 121

Figura 3 - 6 Ejemplos de modelos de monolitos diseñados con FreeCAD. a) 49 pines 1 mm de diámetro. b) 12 pines de 1.5 mm de diámetro c) 17 pines de 1.5 mm de diámetro..... 121

Figura 3 - 7 Ultimaker 3 y pantalla inicial del software CURA ..... 122

Figura 3 - 8 Ejemplos de monolitos obtenidos a) Coque + Solución orgánica de Xerogel en etanol b) Xerogel de Carbono almidón 5%+ Solución orgánica de Xerogel en etanol c) Xerogel de Carbono almidón 5%+ Solución orgánica de Xerogel en AGUA..... 123

Figura 3 - 9. Isotermas a 77 K del carbón activado comercial DARCO y de los monolitos m1, m2 y m3..... 126

Figura 3 - 10 Difractogramas del carbón activado comercial y los monolitos m1, m2 y m3. 127

Figura 3 - 11 Isotermas de adsorción – desorción para los monolitos de carbono obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento para la pirólisis. .... 129

Figura 3 - 12 Difractogramas de los monolitos CX5/CX5 a diferentes temperaturas..... 131

Figura 4 - 1 Difractogramas de los catalizadores preparados sobre CXB (a) y sobre CX5 (b). ..... 147

Figura 4 - 2 Isotermas de adsorción desorción para los catalizadores soportados sobre a) CXB, b) CX ..... 148

Figura 4 - 3 Espectros DRIFT de los catalizadores WGS preparados; a) Soportados sobre CXB. b) Soportados sobre CX5 ..... 150

Figura 4 - 4 Espectros Raman de los catalizadores preparados ..... 152

Figura 4 - 5 Micrografías SEM para el soporte CX5 ..... 154

Figura 4 - 6 Micrografías SEM para el catalizador 2Pt2Na/CX5 ..... 155



Figura 4 - 7 Distribución de tamaño de partícula obtenido por microscopía electrónica de transmisión ..... 156

Figura 4 - 8 Termogramas de los catalizadores preparados en atmosfera de N<sub>2</sub> 30mL/min. 158

Figura 4 - 9 Termogramas de los catalizadores preparados en atmosfera oxidante. Oxígeno diluido..... 159

Figura 4 - 10 Curvas de conversión de CO para los cuatro catalizadores preparados. .... 162

Figura 4 - 11 Variación de las condiciones experimentales para el catalizador 2Pt2NaCX5. 164

Figura 5 - 1 Reactor utilizado para los ensayos catalíticos de la cetonización de ácido acético ..... 177

Figura 5 - 2 Difractogramas de los soportes y los catalizadores preparados. .... 180

Figura 5 - 3 Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K para CeO<sub>2</sub> y los catalizadores preparados181

Figura 5 - 4 Espectros DRIFT de los catalizadores preparados para la cetonización de ácido acético; a) Soportado sobre CX5. b) Soportado sobre mCX5 ..... 183

Figura 5 - 5. Espectros Raman para los catalizadores preparados para la reacción de cetonización de ácido acético soportados sobre a) polvo de CX5 y b) monolito mCX5 ..... 185

Figura 5 - 6 Imágenes SEM obtenidas para los catalizadores para la reacción de cetonización de ácido acético soportados en polvo de Ce/CX5 (a, b y c) y el monolítico Ce/mCX5 (d, e y f) ..... 188

Figura 5 - 7 Conversión y rendimiento calculados para los catalizadores preparados. 34 bar, 400 rpm, 4h. .... 189

Figura 5 - 8 Variación de las rpm para Ce/mCX5. 673 K, 34 bar de presión inicial y 4 h. .... 190

Figura 5 - 9 Variación de la presión inicial para Ce/mCX5 a 673 K y 400 rpm ..... 191

Figura 5 - 10 Conversión y rendimiento para Ce/CX5 y Ce/mCX5 según los ciclos de reutilización ..... 192

Código seguro de Verificación : GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe | Puede verificar la integridad de este documento en la siguiente dirección : https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida



Código seguro de Verificación : GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe | Puede verificar la integridad de este documento en la siguiente dirección : <https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>

ÁMBITO- PREFIJO

**GEISER**

Nº registro

**00008744e2000053429**

CSV

**GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe**

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

**<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>**

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

**27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular**



GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe

## Lista de tablas

Tabla 2 - 1 Acrónimos de los aerogeles y xerogeles preparados .....	68
Tabla 2 - 2 Parámetros de red para CX y CA.....	72
Tabla 2 - 3 Parámetros de red para los xerogeles obtenidos con adición de almidón y glicerol .....	75
Tabla 2 - 4 Parámetros estructurales para los carbones activados preparados.....	79
Tabla 2 - 5 Resultados de la descomposición de los espectros Raman de los xerogeles y aerogeles de carbono preparados (* Bandas con posiciones fijadas) .....	86
Tabla 2 - 6 Características superficiales de los xerogeles y aerogeles preparados. ....	90
Tabla 2 - 7 Características superficiales de los xerogeles y aerogeles preparados. ....	92
Tabla 2 - 8 Características de la superficie de algunos aerogeles y xerogeles de carbono.....	94
Tabla 3 - 1 Parámetros estructurales obtenidos para los monolitos de carbón activado comercial variando el tipo de solvente. ....	128
Tabla 3 - 2 Parámetros texturales calculados para los monolitos TIPO PELLET obtenidos variando la velocidad de calentamiento en la etapa de pirólisis.....	130
Tabla 3 - 3 Parámetros estructurales obtenidos para los monolitos obtenidos variando la velocidad de calentamiento en la etapa de pirolisis .....	132
Tabla 3 - 4 Parámetros texturales calculados para los monolitos obtenidos a partir de coque y xerogel de carbono y en agua y etanol.....	133
Tabla 3 - 5 Parámetros estructurales obtenidos para los monolitos obtenidos a partir de coque y xerogel de carbono .....	133



Tabla 4 - 1 Parámetros texturales de los catalizadores preparados a partir de las isothermas de adsorción desorción a 77 K..... 149

Tabla 4 - 2 Resultados de la descomposición de los espectros Raman de los catalizadores preparados (\* Bandas con posiciones fijadas)..... 153

Tabla 4 - 3 Resultados obtenidos por ICP ..... 157

Tabla 4 - 4 Condiciones de flujo y cantidad de catalizador empleados para los catalizadores preparados..... 160

Tabla 4 - 5 Velocidades de reacción específicas para catalizadores de WGSR..... 162

Tabla 5 - 1 Monolito obtenidos como soportes para la síntesis de catalizadores y molde empleado para su elaboración..... 176

Tabla 5 - 2 Parámetros texturales de los catalizadores preparados a partir de las isothermas de adsorción desorción a 77 K..... 182



## Introducción

En los últimos años los catalizadores soportados sobre materiales carbonosos vienen siendo empleados en más procesos industriales por la gran versatilidad, disponibilidad, relativo bajo precio, baja densidad y la gran variedad de propiedades fisicoquímicas que éstos presentan. El estudio de estos materiales se ha centrado en la síntesis y/o modificación de nuevos soportes carbonosos que puedan mejorar los catalizadores actuales teniendo muy presente su disposición en los medios de reacción siendo la geometría, la estructura química y la estructura superficial focos de estudio. Las caídas de presión en sistemas empaquetados que no permiten aprovechar al máximo la porosidad de los materiales y los problemas de resistencia mecánica y térmica en temperaturas relativamente altas son las principales dificultades que resolver en el estudio de la disposición de catalizadores en reactores. Es por esto que una metodología de preparación de soportes y catalizadores en base a materiales carbonosos libres de componentes inorgánicos (excluyendo la fase activa en el caso de los catalizadores) con geometría definida, porosidad y/o resistencia totalmente definida se postula como línea de investigación [1-5].

Es en este punto donde aparecen las estructuras monolíticas de carbón o los recubrimientos carbonosos sobre estructuras cerámicas o metálicas como respuesta a los inconvenientes detectados, ya que además de presentar las ventajas antes mencionadas, pueden demostrar resistencia mecánica característica de estructuras rígidas y mantienen la flexibilidad de la estructura porosa del carbón [6].

Se han estudiado diferentes rutas de preparación de monolitos de carbono, las cuales se desarrollan de una manera particular para materiales carbonosos específicos [7-9]. La principal característica de los monolitos es la presencia de poros que permiten trabajar con velocidades de flujo relativamente altas a bajas contrapresiones. La manera más conocida para la fabricación de monolitos de carbono parte de una mezcla homogénea de polimerización que contiene los



monómeros, el iniciador de radicales y los disolventes adecuados [10]. Mientras que la reacción de polimerización se lleva a cabo se utilizan moldes o rejillas extrusoras. Una vez polimerizado, los grupos funcionales presentes en la superficie del polímero dependerán del monómero, solventes e iniciador utilizados. Alternativamente, la superficie del monolito puede alterarse por diferentes metodologías. Puesto que estos polímeros se preparan *in situ* dentro de un molde o una rejilla extrusora, adquieren diferentes formas, como grandes pellets cilíndricos porosos usualmente utilizados como columnas de HPLC estándar, pellet cilíndricos con un orificio central utilizados columnas capilares, discos monolíticos prediseñados y reactores con algunos canales [10]. Un área emergente de interés ha sido la incorporación de nanoestructuras en la matriz polimérica. El uso de nanopartículas se basa en la gran relación entre superficie y volumen que éstos presentan, así como sus propiedades que difieren de los de los correspondientes materiales en polvo.

La gran variedad de materiales carbonosos como los son los carbones de origen mineral, los de origen vegetal, los modificados y los sintéticos como el grafeno, xerogeles o nanotubos, presentan múltiples características específicas relacionadas con sus propiedades químicas, físicas que los postulan como materiales que se pueden utilizar como materias primas en la elaboración de estructuras monolíticas con diferentes aplicaciones en diferentes campos de la investigación [11, 12].

Los carbones de origen mineral se clasifican en tres grandes grupos, lignitos, bituminosos y antracitas, variando principalmente el contenido de carbono, donde los lignitos son los de menor porcentaje y las antracitas las de mayor [13]. Los principales usos de estos carbones son el aprovechamiento como fuente directa de energía obtenida a partir de la combustión de estos y el uso como materias primas en la obtención de otros materiales de valor agregado e.g el coque, un carbonizado obtenido de carbones bituminosos empleado en la producción de acero a nivel industrial [14]. El coque es un material caracterizado por presentar una alta resistencia mecánica y una relativa estabilidad térmica. Estas características varían según la naturaleza de los carbones utilizados [13, 14]. Entre la gran variedad de carbones de origen mineral, los principales carbones que se emplean en las mezclas son los llamados carbones coquizantes (bituminosos), algunos carbones no aglomerantes (antracitas, meta antracitas, térmicos) y carbones aglomerantes, los cuales además de modificar las características del coque obtenido,





también se busca reducir costos en la producción, aumentar el rendimiento del proceso y/o modificar las condiciones de operación racionando el carbón coquizante el cual suele ser el recurso limitado y de mayor precio en este proceso [15]. Aunque estos materiales presentan bajas áreas superficiales y poca reactividad química, su resistencia mecánica y estabilidad térmica los postulan como materiales con características interesantes que se podrían aprovechar en la fabricación de monolitos de carbono que se llegasen a utilizar en procesos que trabajen a altas temperaturas (valores superiores a 873K) y requieran alta resistencia mecánica [16, 17].

Los denominados carbones vegetales son los producidos por la combustión de materia vegetal [18]. El uso común de este tipo de materiales es la combustión para generar brasas. Su aprovechamiento y estudio se ha basado en la modificación de los carbones bien sea postcombustión o en la modificación de las condiciones de obtención, buscando principalmente la formación de una superficie desarrollada. Estos materiales se suelen llamar carbones activados de origen vegetal [19]. Los carbones activados se caracterizan por presentar una estructura porosa que se representa por altas áreas superficiales y volúmenes de porosidad elevados, esto si se compara con otros sólidos porosos [20]. Estas características han catapultado el uso de estos materiales como adsorbentes en procesos en fase gaseosa y/o en fase líquida [18]. Los carbones activados además se caracterizan por su versatilidad en la fabricación, en la cual se explora y aprovecha la posibilidad de modificar su estructura porosa y química superficial con base en las condiciones requeridas por la aplicación concreta [21-23]. Estos materiales facilitan la recuperación del adsorbato y presentan la facilidad de una rápida y eficiente regeneración de este material. En los procesos de adsorción de gases los carbones activados constituyen alrededor del 20% del uso a nivel mundial, empleándose principalmente en la recuperación de vapores de combustibles de automóviles, la adsorción de gases contaminantes producidos industrialmente, la adsorción de vapores tóxicos o causantes de malos olores, en algunos sistemas de aire acondicionado, máscaras de gas y soportes de catalíticos. Es en esta última línea de investigación en la que el aprovechamiento de las características de los carbones activados se podría implementar en soportes monolíticos con grandes áreas microporosas que incluyan el uso de materiales derivados de fuentes vegetales [18].



Los materiales carbonosos elaborados en laboratorios como el grafeno, los nanotubos de carbono, aerogeles, xerogeles y criogeles de carbono son materiales con características muy específicas las cuales se diseñan desde el momento de su preparación [24-26]. Estos materiales se caracterizan por tener una muy baja o nula presencia de compuestos inorgánicos dentro de su estructura y por el elevado grado a nivel estructural que presentan respecto a los carbones de origen mineral, vegetal o carbones activados. El grafeno y los nanotubos de carbono son materiales muy estudiados por su aplicación como supercapacitores. Los aerogeles, xerogeles y criogeles de carbono son denominados materiales nano estructurados por la posibilidad de controlar su porosidad en escala nanométrica. Son materiales libres de componentes inorgánicos que se han empleado como soportes de catalizadores, aislantes térmicos y/o acústicos y supercondensadores entre otros [27-31]. La principal diferencia que existe entre estos tres materiales es el proceso de secado o de extracción del solvente que mantiene el gel. Los aerogeles se obtienen cuando la fase líquida del gel se reemplaza con un gas que logra mantener o afectar muy poco la nanoestructura obtenida en el proceso de gelificación, usualmente se emplea CO<sub>2</sub> supercrítico [32-34]. El denominado xerogel es el que se obtiene al eliminar el solvente por evaporación siendo este proceso relativamente más rápido donde el material carbonoso conserva las características meso, pero suele colapsar toda la estructura microporosa. Los criogeles se obtienen congelando y sublimando la fase líquida del gel conservando todas las propiedades microporosas y se logran áreas de hasta 900 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> [35]. A nivel metodológico se requiere mucha rigurosidad y control en las condiciones del secado, de lo contrario la estructura puede colapsar o generar grietas que disminuyen la resistencia drásticamente [36, 37].

En la figura 0-1 se muestra un resumen de la metodología general para preparar este tipo de materiales. La preparación de la muestra consiste en escoger un compuesto fenólico con formaldehído para generar una reacción de polimerización catalizada en medio ácido o básico. Posteriormente se realiza el proceso de gelificación para dar paso a la etapa de secado que es aquella que diferencia las tres familias de compuestos. Por último se realiza la carbonización [27, 29, 35].



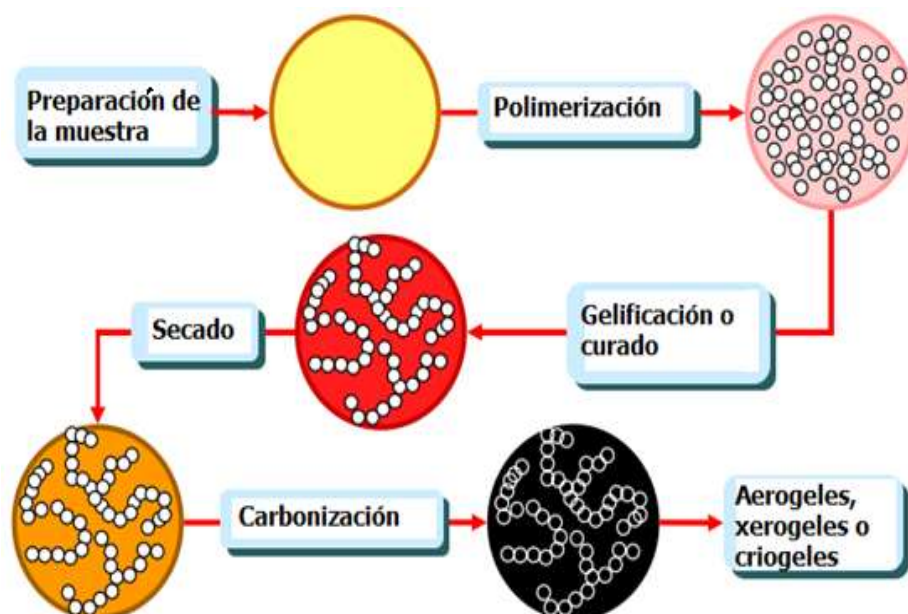


Figura 0-1 Procedimiento general para la elaboración de xerogeles, aerogeles y criogeles de carbono

No existe una etapa más determinante que otra, ya que diferentes estudios muestran como el control de cada una de las etapas modifica de una manera significativa el producto final [38, 39]. En la etapa de polimerización, una relación muy alta del compuesto fenólico (R) con el catalizador (C), e.g. R/C: 1500, genera clúster grandes enlazados unidos por cuellos estrechos y se denominan materiales coloidales; mientras que una relación pequeña, e.g. R/C: 50 (alta concentración de catalizador), genera pequeños clúster que estarán enlazados entre sí, formando materiales con alta densidad y aspecto fibroso que se denominan materiales poliméricos [40]. El solvente que se emplea afecta la cinética de polimerización y el proceso de secado o intercambio de solvente, por ende la morfología y la porosidad del material [41]. El tiempo de gelificación es el tiempo necesario para que la disolución deje fluir, es decir, que se forme completamente el gel. Algunos autores utilizan medios ácidos después de la formación del gel para aumentar el entrecruzamiento generado por activación de los grupos fenólicos del polímero [37, 42, 43]. Durante el proceso de carbonización, la salida de los gases atrapados en la estructura o los generados por la descomposición térmica pueden colapsar la estructura o afectar la micro, meso y macroporosidad del material. Una vez obtenido el producto, como



todo material carbonoso, éste puede activarse y/o modificarse para aumentar o controlar sus características superficiales y texturales [44-46]. Estos materiales se han logrado sintetizar con formas monolíticas tipo pellet en las que el recipiente de gelificación es el principal responsable de la estructura final. De esta manera los aerogeles, xerogeles y criogeles de carbono podrían estudiarse con el fin de modificar las condiciones de preparación con el fin de obtener monolitos de carbono con características meso y microporosas sistemáticamente controladas.

De manera general, los materiales carbonosos de diferentes naturalezas o bien sea los materiales elaborados a nivel laboratorio se han empleado en cuatro líneas de investigación: la preparación de supercondensadores, materiales adsorbentes, fases estacionarias para cromatografía y soportes catalíticos [47, 48].

Los materiales carbonos empleados de manera monolítica como supercondensadores por lo general constan de un marco tridimensional con partículas de carbono con alta microporosidad en su interior y meso o macroporosidad entre las partículas de carbono. Estas características dan lugar a una alta conductividad eléctrica, por lo general del orden de  $1 \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$  a temperatura ambiente [49].

Las grandes áreas que pueden presentar los diferentes materiales carbonosos y las interacciones que pueden existir principalmente con moléculas orgánicas se aprovechan en sistemas de adsorción de gases. Oschatz et al. trabajaron con monolitos de carbones derivados de carburos con áreas de  $3100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  y volúmenes de poro mayores a  $1,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Reportaron capacidades de almacenaje de metano ( $214 \text{ mg/g}$  a  $80 \text{ bar}/298 \text{ K}$ ), hidrógeno ( $55,6 \text{ mg/g}$  a  $40 \text{ bar}/77 \text{ K}$ ), y *n*-butano ( $860 \text{ mg/g}$  a  $77 \text{ vol}\%/298 \text{ K}$ ) mayores que un material de referencia, atribuyendo dicho comportamiento a una activación con  $\text{CO}_2$  a  $1073 \text{ K}$  [50]. Lozano-Castelló et al. investigaron la influencia de diferentes aglutinantes en la fabricación de monolitos de carbón activado para el almacenamiento de metano. Encontraron que los monolitos preparados tienen menos capacidad de almacenamiento que el carbón activado en polvo y notaron que ese resultado se debe al bloqueo generado por el aglutinante en la formación del monolito. Realizaron pruebas de compresión para los monolitos y obtuvieron estabilidad mecánica con todos los aglutinantes trabajados; además reportaron que no se encontraron problemas difusionales en la adsorción de metano trabajando con monolitos tipo pellet [51].

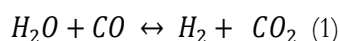


El desarrollo histórico y la utilidad de monolitos de carbono recubiertos con polímeros rígidos se han centrado en las separaciones de grandes moléculas, en particular las biomoléculas como las proteínas. Gran parte del desarrollo de estos materiales se enfoca en la optimización de la estructura de poro y el área superficial de los monolitos para mejorar dos aspectos muy importantes: el transporte de masa que es impulsado de manera convectiva y biocompatibilidad del material con la fase estacionaria. Este último aspecto es de particular importancia para la separación y purificación de grandes proteínas y biomoléculas tales como proteínas sin que éstas sean desnaturizadas o modificadas física o químicamente. Si bien existe un fuerte interés en mejorar el desempeño de los monolitos para la separación de moléculas pequeñas, el desarrollo de la separación de moléculas grandes en columnas cromatográficas sigue siendo importante [52, 53].

Las diversas características de los monolitos de carbono despiertan interés en múltiples áreas del conocimiento y se podrían estudiar como soportes de diferentes reacciones catalíticas de interés actual que emplean materiales carbonosos en polvo como soportes e.g. la síntesis directa de  $H_2O_2$  a partir de  $H_2$  y  $O_2$  [54], reducción electroquímica de  $CO_2$  [55, 56], hidrogenaciones selectivas [57-59], oxidación de  $CO$  [60], desoxigenación catalítica de lignina [61], descomposición de perclorato de amonio [62], hidrogenólisis de 5-hidroximetilfurfural (HMF) hacia 2,5-dimetilfurano (DMF) [63], síntesis de biodiesel [64], hidredesoxigenación de vanilina [65], síntesis de Fischer Tropsch [66], entre otros.

A continuación, se expondrá un resumen de las reacciones que soportes carbonosos funcionarían y son de especial interés para este trabajo.

La reacción de desplazamiento de vapor de agua (WGSR por sus siglas en inglés) (1) se utilizó en un principio como una reacción para la producción de hidrógeno como materias primas en procesos industriales muy importantes como la síntesis de amoníaco por el proceso Haber – Bosch o como el responsable de mantener la relación  $H_2/CO$  en la síntesis de Fischer – Tropsch. Hoy en día también se usa después de procesos de reformado o procesos de gasificación [67, 68].



La gasificación del carbón, en lugar de la combustión, es un método con mejores condiciones para la generación de electricidad. Entre los productos de las reacciones de gasificación y reformado se encuentra el monóxido de carbono, el cual se hace reaccionar con agua mediante la WGSR para producir hidrógeno y reducir la concentración del CO [69-71]. Los catalizadores para WGSR comúnmente requieren unas características particulares, vacancias de oxígeno, actividad en la disociación de agua y baja energía de adsorción de CO. Se han preparado con numerosas y diferentes metodologías incluyendo promotores, diluyentes y múltiples metales, así como combinaciones de estos [72-74]. La WGSR es una reacción exotérmica y presenta un equilibrio térmico que se alcanza más rápido a altas temperaturas. Existen catalizadores de baja temperatura (413-483 K) y alta conversión que presentan limitaciones cinéticas, así que los procesos a dichas temperaturas son lentos. Es por esto que usualmente la WGSR se realiza en dos reactores, uno a alta temperatura (583 – 623 K) y otro a baja [75]. Otra aplicación de la WGSR muy estudiada es la implementación de ésta en la tecnología asociada a pilas de combustible como purificadores de la corriente de gases evitando el envenenamiento de los catalizadores de Pt por el CO [76]. En la reacción de Fischer-Tropsch, la WGSR también ha jugado un rol importante por ser la que ajusta la relación H<sub>2</sub>/CO aumentando la conversión de la reacción [77].

Los carbones activados como soportes han sido estudiados en esta reacción. Buitrago et al. [78] prepararon catalizadores de Pt/Ce/C y encontraron que al aumentar la concentración de CeO<sub>2</sub> se llega al equilibrio a temperaturas más bajas (~573 K). Ma et al. [79] soportaron Ru sobre un carbón activado y emplearon potasio como metal alcalino para activar el agua en la reacción WGS. El K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> presentó los mejores resultados trabajando con una concentración de Ru constante al 10 % en masa. Arbeláez et al. [80] trabajaron con cobre y níquel y estudiaron el efecto de cambiar la proporción de estos metales en la fase activa del catalizador. La carga de los metales fue de un 20 % en masa, trabajaron con el catalizador en forma de pastilla y reportaron que llegan al equilibrio en una composición definida cerca de los 570 K.

Pocos estudios reportan trabajos con materiales carbonosos como soportes catalíticos para la WGSR en los últimos años, a pesar de que se han encontrado resultados muy interesantes y aún hay muchas variables por estudiar. Debido a esto, la exploración de catalizadores sobre diferentes materiales carbonosos con fases bimetálicas (un metal de transición y uno alcalino o



alcalinotérreo) es una línea de investigación que despierta gran interés como reacción exploratoria.

La constante demanda por combustibles líquidos de origen fósil y el asociado cambio climático han aumentado el interés científico por la producción de hidrocarburos derivados de biomasa. Industrialmente la pirólisis rápida y la hidrólisis han sido las tecnologías más estudiadas en la obtención de productos derivados de biomasa. Por medio de la pirólisis rápida se han alcanzado rendimientos cercanos al 80 % hacia productos líquidos que se caracterizan por ser una mezcla de compuestos con alto contenido de oxígeno que varían su composición principalmente por el tipo de biomasa que se trabaja. Estos productos suelen ser muy reactivos entre sí, generando productos de condensación aldólica mientras están almacenados, disminuyendo así la calidad de la fase líquida generada en la pirólisis rápida. Es por esto que una de las primeras estrategias para la mejora de la fracción líquida es la eliminación de ácidos orgánicos, donde la cetonzación juega un papel importante, ya que elimina los grupos carboxílicos que son muy reactivos y genera enlaces C-C que aumentan el poder calorífico y la estabilidad de la fracción líquida orgánica [81-83]. La mejora de ácidos grasos por cetonzación catalítica puede eliminar los grupos carboxílicos dando como resultado cadenas orgánicas largas con un único grupo funcional carbonilo, que podrían alimentar una refinería para hidro craqueo o isomerización para la producción de combustibles tipo diésel [84, 85]. Igualmente, la estabilización de productos líquidos obtenidos por conversión hidrotérmica de biomasa de segunda generación constituye otra aplicación dado que elimina ácidos orgánicos que catalizan reacciones indeseadas, corroen los contenedores durante el transporte de los mismos y reaccionan con algunos otros compuestos presentes [86-88]. La aplicación industrial de la cetonzación está principalmente enfocada en la producción de cetonas que se emplean como solventes o en química fina. Se han probado catalizadores ácidos, catalizadores básicos, catalizadores soportados, zeolitas, entre otros. Las propiedades que más se han estudiado de estos catalizadores son la interacción superficial de la fase activa con el grupo carboxilato, las propiedades ácido-base y las propiedades redox [82, 83]. Los materiales carbonosos tienen la posibilidad de modificar su superficie mediante activación química o física con el fin de obtener o cambiar dichas propiedades por lo que se postulan como materiales interesantes para la reacción de cetonzación (2); sin embargo, se han estudiado poco y por lo tanto se sugiere la reacción de una molécula modelo como el ácido acético para iniciar un estudio [89].





Las posibilidades para generar investigación basada en materiales carbonosos con estructuras monolíticas permitirían la exploración de variables como la disposición del catalizador en el reactor, ciclos de reutilización, influencia de la forma geométrica del catalizador en la difusión de los reactivos, entre otros. Es por esto que establecer una metodología que permita la obtención de monolitos con diversas geometrías que incluya materiales de diferentes naturalezas con propiedades químicas y físicas definidas tendría una amplia aplicación, ya que además de las ventajas de la estructuración, las variaciones químicas a las cuales se pueden someter los materiales de partida como modificaciones superficiales o incluso modificación de la estructura molecular, abre un amplio campo en la investigación de materiales carbonosos como posibles soportes catalíticos.

En las últimas décadas, los materiales carbonosos se han abierto paso en muchas reacciones catalíticas debido a las interesantes propiedades que éstos presentan, especialmente por su estabilidad térmica en ausencia de oxígeno, la fácil manipulación de sus propiedades superficiales, su bajo costo y su versatilidad. Algunas reacciones de interés ambiental y energético como la WGS o la cetonización de ácido acético, entre otras, son ejemplos de reacciones en la que los materiales carbonosos empiezan a emplearse como soportes de catalizadores. Aunque existen catalizadores comerciales con muy buenos rendimientos en estas reacciones, aún queda un gran camino por recorrer en la búsqueda de las mejores condiciones de reacción, nuevos catalizadores y no menos importante, la disposición de estos en el lecho de reacción de una manera definida y estructurada.

Teniendo en cuenta lo mencionado hasta el momento, el diseño y la preparación de monolitos de carbono empelando una metodología que abarque la mayor posible las diferentes naturalezas de materiales carbonosos como los carbones minerales o vegetales o los materiales elaborados en el laboratorio como aerogeles y xerogeles de carbono, que incluyan un estudio sistemático de condiciones de preparación que definan características estructurales y superficiales deseadas para una aplicación específica o como posibles soportes catalíticos, es un área de potencial investigación para el desarrollo de nuevos materiales aplicables en reacciones de interés energético y medio ambiental.





Una optimización de los procesos implicaría la variación de las condiciones de reacción, incluyendo la forma y disposición de los monolitos en su aplicación. En este sentido, es necesario explorar el uso de materiales estructurados, tales como los monolitos que cuentan con una geometría definida y/o conocida y que permiten mejorar las condiciones de operación por mayor accesibilidad de los reactantes y disminución de las caídas de presión.

Debido a esto, en este trabajo se presenta la preparación de diferentes y diversos materiales carbonosos, una metodología innovadora de su estructuración para obtener monolitos de tipo integral, es decir con muy poco o nulo contenido inorgánico, que permita emplear estos materiales como posibles soportes de reacciones de interés medio ambiental. En este trabajo se exploran catalizadores soportados sobre materiales carbonosos preparados previamente de manera sistemática en la WGSR y la cetonización de ácido acético.

En el primer capítulo se presentan las principales técnicas de caracterización utilizadas en los materiales carbonosos preparados como posibles soportes catalíticos y en los catalizadores preparados. El capítulo dos se enfoca en la preparación y caracterización de nuevos materiales carbonosos con propiedades estructurales definidas que podrían usarse como soportes de catalizadores para las reacciones mencionadas anteriormente o como materia prima en la preparación de monolitos integrales de carbono. En el capítulo tres se revela una metodología novedosa para la preparación de monolitos de carbono utilizando diferentes tipos de materiales carbonosos, en la cual xerogeles de carbono estudiados en el capítulo anterior tienen un rol muy protagonista en la nueva tecnología. El capítulo cuatro explora la WGSR con catalizadores en polvo soportados sobre xerogeles de carbono. El quinto y último capítulo presenta la comparación de los resultados catalíticos obtenidos entre un catalizador en polvo y uno monolítico en la reacción de cetonización de ácido acético. El orden en el que presentan los capítulos de este documento pretende exponer al lector el camino recorrido durante el desarrollo de esta investigación, en el cual hay una exploración sistemática en la búsqueda y preparación de nuevos materiales carbonosos como posibles soportes carbonosos, continuando con el desarrollo de una nueva tecnología en la fabricación de monolitos estructurados de carbono y terminando con la exploración de catalizadores en polvo y uno monolítico en las reacción de WGSR y cetonización de ácido acético.



## 1.1 Referencias

- [1] M. Cano, P. Villuendas, A.M. Benito, E.P. Urriolabeitia, W.K. Maser, Carbon nanotube-supported gold nanoparticles as efficient catalyst for the selective hydrogenation of nitroaromatic derivatives to anilines, *Materials Today Communications*, 3 (2015) 104-113.
- [2] B. Kaya, S. Irmak, A. Hasanoglu, O. Erbatur, Evaluation of various carbon materials supported Pt catalysts for aqueous-phase reforming of lignocellulosic biomass hydrolysate, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 10135-10140.
- [3] A. Shaikjee, N.J. Coville, The synthesis, properties and uses of carbon materials with helical morphology, *Journal of Advanced Research*, 3 (2012) 195-223.
- [4] J.P.R. Vissers, T.J. Lensing, V.H.J. De Beer, R. Prins, Carbon black composites as carrier materials for sulphide catalysts, *Applied Catalysis*, 30 (1987) 21-31.
- [5] K. Zhu, J. Sun, H. Zhang, J. Liu, Y. Wang, Carbon as a hard template for nano material catalysts, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 21 (2012) 215-232.
- [6] P.E. Imoisili, K.O. Ukoba, T.-C. Jen, Synthesis and characterization of amorphous mesoporous silica from palm kernel shell ash, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, (2019).
- [7] Q. Han, Q. Liang, X. Zhang, L. Yang, M. Ding, Graphene aerogel based monolith for effective solid-phase extraction of trace environmental pollutants from water samples, *Journal of Chromatography A*, 1447 (2016) 39-46.
- [8] Y.-H. Shih, S. Lirio, C.-K. Li, W.-L. Liu, H.-Y. Huang, Determination of imidazole derivatives by micellar electrokinetic chromatography combined with solid-phase microextraction using activated carbon-polymer monolith as adsorbent, *Journal of Chromatography A*, 1428 (2016) 336-345.
- [9] A.K. Vipin, B. Fugetsu, I. Sakata, H. Tanaka, L. Sun, S. Tanaka, M. Terrones, M. Endo, M. Dresselhaus, Three dimensional porous monoliths from multi-walled carbon nanotubes and polyacrylonitrile, *Carbon*, 101 (2016) 377-381.
- [10] L. Chen, J. Ou, Z. Liu, H. Lin, H. Wang, J. Dong, H. Zou, Fast preparation of a highly efficient organic monolith via photo-initiated thiol-ene click polymerization for capillary liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1394 (2015) 103-110.
- [11] Z. Zhu, Z. Xu, The rational design of biomass-derived carbon materials towards next-generation energy storage: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 134 (2020) 110308.
- [12] T.A. Khan, A.S. Saud, S.S. Jamari, M.H.A. Rahim, J.-W. Park, H.-J. Kim, Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review, *Biomass Bioenergy*, 130 (2019) 105384.
- [13] A. Ochoa, J. Bilbao, A.G. Gayubo, P. Castaño, Coke formation and deactivation during catalytic reforming of biomass and waste pyrolysis products: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 119 (2020) 109600.
- [14] N.S. Kamal Baharin, V.C. Koesoemadinata, S. Nakamura, W.J. Yahya, M.A. Muhammad Yuzir, F.N. Md Akhir, K. Iwamoto, N.a. Othman, T. Ida, H. Hara, Conversion and characterization of Bio-Coke from abundant biomass waste in Malaysia, *Renewable Energy*, 162 (2020) 1017-1025.
- [15] J. Laine, Perspective of the preparation of agrichars using fossil hydrocarbon coke, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 5597-5602.



- [16] X. Jin, X. Li, J. Kong, W. Xie, M. Wang, J. Wang, W. Bao, L. Chang, Insights into coke formation during thermal reaction of six different distillates from the same coal tar, *Fuel Process. Technol.*, 211 (2021) 106592.
- [17] Z. Klika, J. Serenčíšová, I. Kolomazník, L. Bartoňová, P. Baran, Prediction of CRI and CSR of cokes by two-step correction models for stamp-charged coals – Statistical analysis, *Fuel*, 262 (2020) 116623.
- [18] J.K. Brooks, N. Bashirelahi, M.A. Reynolds, Charcoal and charcoal-based dentifrices: A literature review, *The Journal of the American Dental Association*, 148 (2017) 661-670.
- [19] R. Jothi Ramalingam, M. Sivachidambaram, J.J. Vijaya, H.A. Al-Lohedan, M.R. Muthumareeswaran, Synthesis of porous activated carbon powder formation from fruit peel and cow dung waste for modified electrode fabrication and application, *Biomass Bioenergy*, 142 (2020) 105800.
- [20] S.D. Lakshmi, P.K. Avti, G. Hegde, Activated carbon nanoparticles from biowaste as new generation antimicrobial agents: A review, *Nano-Structures & Nano-Objects*, 16 (2018) 306-321.
- [21] N.A. Rashidi, S. Yusup, A review on recent technological advancement in the activated carbon production from oil palm wastes, *Chemical Engineering Journal*, 314 (2017) 277-290.
- [22] L.S. Rocha, D. Pereira, É. Sousa, M. Otero, V.I. Esteves, V. Calisto, Recent advances on the development and application of magnetic activated carbon and char for the removal of pharmaceutical compounds from waters: A review, *Sci. Total Environ.*, 718 (2020) 137272.
- [23] R.V. McQuillan, G.W. Stevens, K.A. Mumford, The electrochemical regeneration of granular activated carbons: A review, *J. Hazard. Mater.*, 355 (2018) 34-49.
- [24] A.G. Olabi, M.A. Abdelkareem, T. Wilberforce, E.T. Sayed, Application of graphene in energy storage device – A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135 (2021) 110026.
- [25] M.T.H. Siddiqui, S. Nizamuddin, H.A. Baloch, N.M. Mubarak, M. Al-Ali, S.A. Mazari, A.W. Bhutto, R. Abro, M. Srinivasan, G. Griffin, Fabrication of advance magnetic carbon nano-materials and their potential applications: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (2019) 102812.
- [26] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, Synthesis and functionalization of carbon xerogels to be used as supports for fuel cell catalysts, *Journal of Energy Chemistry*, 22 (2013) 195-201.
- [27] S. Singh, A. Bhatnagar, V. Dixit, V. Shukla, M.A. Shaz, A.S.K. Sinha, O.N. Srivastava, V. Sekkar, Synthesis, characterization and hydrogen storage characteristics of ambient pressure dried carbon aerogel, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 3561-3570.
- [28] I. Yang, S.-G. Kim, S.H. Kwon, J.H. Lee, M.-S. Kim, J.C. Jung, Pore size-controlled carbon aerogels for EDLC electrodes in organic electrolytes, *Current Applied Physics*, 16 (2016) 665-672.
- [29] H. Zhuo, Y. Hu, X. Tong, L. Zhong, X. Peng, R. Sun, Sustainable hierarchical porous carbon aerogel from cellulose for high-performance supercapacitor and CO<sub>2</sub> capture, *Industrial Crops and Products*, 87 (2016) 229-235.
- [30] C. Li, X. Yang, G. Zhang, Mesopore-dominant activated carbon aerogels with high surface area for electric double-layer capacitor application, *Materials Letters*, 161 (2015) 538-541.
- [31] D. Liu, J. Shen, N. Liu, H. Yang, A. Du, Preparation of activated carbon aerogels with hierarchically porous structures for electrical double layer capacitors, *Electrochimica Acta*, 89 (2013) 571-576.



- [32] R.W. Pekala, Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde, *J. Mater. Sci.*, 24 (1989) 3221-3227.
- [33] R.W. Pekala, C.T. Alviso, J.D. LeMay, Organic aerogels: microstructural dependence of mechanical properties in compression, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 125 (1990) 67-75.
- [34] R.W. Pekala, D.W. Schaefer, Structure of organic aerogels. 1. Morphology and scaling, *Macromolecules*, 26 (1993) 5487-5493.
- [35] N. Job, F. Sabatier, J.-P. Pirard, M. Crine, A. Léonard, Towards the production of carbon xerogel monoliths by optimizing convective drying conditions, *Carbon*, 44 (2006) 2534-2542.
- [36] Y.-L. He, T. Xie, Advances of thermal conductivity models of nanoscale silica aerogel insulation material, *Applied Thermal Engineering*, 81 (2015) 28-50.
- [37] S.E. Bozbag, L.C. Zhang, M. Aindow, C. Erkey, Carbon aerogel supported nickel nanoparticles and nanorods using supercritical deposition, *The Journal of Supercritical Fluids*, 66 (2012) 265-273.
- [38] K.-J. Huang, L. Wang, J.-Z. Zhang, K. Xing, Synthesis of molybdenum disulfide/carbon aerogel composites for supercapacitors electrode material application, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 752 (2015) 33-40.
- [39] L.-T. Song, Z.-Y. Wu, H.-W. Liang, F. Zhou, Z.-Y. Yu, L. Xu, Z. Pan, S.-H. Yu, Macroscopic-scale synthesis of nitrogen-doped carbon nanofiber aerogels by template-directed hydrothermal carbonization of nitrogen-containing carbohydrates, *Nano Energy*, 19 (2016) 117-127.
- [40] H. Tamon, A.G. Olabi, *Carbon Aerogels*, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier 2016.
- [41] H. Maleki, Recent advances in aerogels for environmental remediation applications: A review, *Chemical Engineering Journal*, 300 (2016) 98-118.
- [42] S. Morales-Torres, F.J. Maldonado-Hódar, A.F. Pérez-Cadenas, F. Carrasco-Marín, Structural characterization of carbon xerogels: From film to monolith, *Microporous Mater*, 153 (2012) 24-29.
- [43] S. Tang, G. Sun, J. Qi, S. Sun, J. Guo, Q. Xin, G.M. Haarberg, Review of New Carbon Materials as Catalyst Supports in Direct Alcohol Fuel Cells, *Chinese Journal of Catalysis*, 31 (2010) 12-17.
- [44] X. Wang, X. Wang, L. Liu, L. Bai, H. An, L. Zheng, L. Yi, Preparation and characterization of carbon aerogel microspheres by an inverse emulsion polymerization, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357 (2011) 793-797.
- [45] P. Rana, N. Mohan, C. Rajagopal, Electrochemical removal of chromium from wastewater by using carbon aerogel electrodes, *Water Research*, 38 (2004) 2811-2820.
- [46] M. Ouattara-Brigaudet, S. Berthon-Fabry, C. Beauger, P. Achard, Correlations between the catalytic layer composition, the relative humidity and the performance for PEMFC carbon aerogel based membrane electrode assemblies, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 1420-1429.
- [47] J.A. Nieves, A.J. Aristizábal, I. Dyrer, O. Báez, D.H. Ospina, Energy demand and greenhouse gas emissions analysis in Colombia: A LEAP model application, *Energy*, 169 (2019) 380-397.
- [48] K. Gao, Y. Wang, X. Wei, L. Qiang, B. Zhang, J. Zhang, Hydrogenated amorphous carbon films with different nanostructure: A comparative study, *Chemical Physics Letters*, 715 (2019) 330-334.
- [49] A. Garcia-Gomez, P. Miles, T.A. Centeno, J.M. Rojo, Uniaxially oriented carbon monoliths as supercapacitor electrodes, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 8539-8544.



- [50] M. Oschatz, L. Borchardt, I. Senkovska, N. Klein, M. Leistner, S. Kaskel, Carbon dioxide activated carbide-derived carbon monoliths as high performance adsorbents, *Carbon*, 56 (2013) 139-145.
- [51] D. Lozano-Castelló, M. Jordá-Beneyto, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, J.F. Burger, H.J.M. ter Brake, H.J. Holland, Characteristics of an activated carbon monolith for a helium adsorption compressor, *Carbon*, 48 (2010) 123-131.
- [52] M. Ahmed, M.M.A. Yajadda, Z.J. Han, D. Su, G. Wang, K. Ostrikov, A. Ghanem, Single-walled carbon nanotube-based polymer monoliths for the enantioselective nano-liquid chromatographic separation of racemic pharmaceuticals, *Journal of Chromatography A*, 1360 (2014) 100-109.
- [53] E. Mayadunne, Z. El Rassi, Facile preparation of octadecyl monoliths with incorporated carbon nanotubes and neutral monoliths with coated carbon nanotubes stationary phases for HPLC of small and large molecules by hydrophobic and  $\pi$ - $\pi$  interactions, *Talanta*, 129 (2014) 565-574.
- [54] H.T. Thuy Vu, V.L. Nam Vo, Y.-M. Chung, Geometric, electronic, and synergistic effect in the sulfonated carbon-supported Pd catalysts for the direct synthesis of hydrogen peroxide, *Applied Catalysis A: General*, 607 (2020) 117867.
- [55] C. Jiménez, M.I. Cerrillo, F. Martínez, R. Camarillo, J. Rincón, Effect of carbon support on the catalytic activity of copper-based catalyst in CO<sub>2</sub> electroreduction, *Sep. Purif. Technol.*, 248 (2020) 117083.
- [56] N.M. Latiff, X. Fu, D.K. Mohamed, A. Veksha, M. Handayani, G. Lisak, Carbon based copper(II) phthalocyanine catalysts for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction: Effect of carbon support on electrocatalytic activity, *Carbon*, 168 (2020) 245-253.
- [57] S. Carlier, J. Gripekoven, M. Philippo, S. Hermans, Ru on N-doped carbon supports for the direct hydrogenation of cellobiose into sorbitol, *Applied Catalysis B: Environmental*, 282 (2021) 119515.
- [58] L.F. Sosa, V.T. da Silva, P.M. de Souza, Hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone using carbon nanotubes supported nickel catalysts, *Catalysis Today*, (2020).
- [59] S. Dong, M. Chen, J. Zhang, J. Chen, Y. Xu, Visible-Light-Induced Hydrogenation of Biomass-Based Aldehydes by Graphitic Carbon Nitride Supported Metal Catalysts, *Green Energy & Environment*, (2020).
- [60] M. Avhad, V. Flaud, L. Burel, J. Cavailles, T. Sakpal, L. Lefferts, H. Kaper, Porous carbon as catalyst support for CO oxidation: Impact of nitrogen doping, *Carbon*, 169 (2020) 297-306.
- [61] S. Mukundan, J. Beltrami, K.G. Kumar, D.S. Ravindran, Surface engineering of carbon supported CoMoS— an effective nanocatalyst for selective deoxygenation of lignin derived phenolics to arenes, *Applied Catalysis A: General*, 606 (2020) 117811.
- [62] T. Chen, Y.-w. Hu, C. Zhang, Z.-j. Gao, Recent progress on transition metal oxides and carbon-supported transition metal oxides as catalysts for thermal decomposition of ammonium perchlorate, *Defence Technology*, (2020).
- [63] T.-W. Tzeng, C.-Y. Lin, C.-W. Pao, J.-L. Chen, R.J.G. Nuguid, P.-W. Chung, Understanding catalytic hydrogenolysis of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) to 2,5-dimethylfuran (DMF) using carbon supported Ru catalysts, *Fuel Process. Technol.*, 199 (2020) 106225.
- [64] D.N. Faria, D.F. Cipriano, M.A. Schettino, Á.C. Neto, A.G. Cunha, T.R. Lopes, J.C.C. Freitas, Study of thermal transformations in Na,Ca-based catalysts supported on activated



- carbon and their application in the synthesis of biodiesel from soybean oil, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (2020) 104208.
- [65] S. Alijani, S. Capelli, C. Evangelisti, L. Prati, A. Villa, S. Cattaneo, Influence of carbon support properties in the hydrodeoxygenation of vanillin as lignin model compound, *Catalysis Today*, (2020).
- [66] T.W. van Deelen, H. Yoshida, R. Oord, J. Zečević, B.M. Weckhuysen, K.P. de Jong, Cobalt nanocrystals on carbon nanotubes in the Fischer-Tropsch synthesis: Impact of support oxidation, *Applied Catalysis A: General*, 593 (2020) 117441.
- [67] W.-H. Chen, C.-Y. Chen, Water gas shift reaction for hydrogen production and carbon dioxide capture: A review, *Applied Energy*, 258 (2020) 114078.
- [68] T.E. Tolley, B.M. Fronk, Investigation of the benefits of diabatic microreactors for process intensification of the water-gas shift reaction within the steam reforming process, *International Journal of Hydrogen Energy*, (2020).
- [69] Y.I. Choi, H.J. Yoon, S.K. Kim, Y. Sohn, Crystal-facet dependent CO oxidation, preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich, water-gas shift reactions, and supercapacitor application over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanostructures, *Applied Catalysis A: General*, 519 (2016) 56-67.
- [70] N. Ishito, K. Hara, K. Nakajima, A. Fukuoka, Selective synthesis of carbon monoxide via formates in reverse water-gas shift reaction over alumina-supported gold catalyst, *Journal of Energy Chemistry*, 25 (2016) 306-310.
- [71] M.N. Moreira, A.M. Ribeiro, A.F. Cunha, A.E. Rodrigues, M. Zabilskiy, P. Djinović, A. Pintar, Copper based materials for water-gas shift equilibrium displacement, *Applied Catalysis B: Environmental*, 189 (2016) 199-209.
- [72] G.N. Özyönüm, R. Yildirim, Water gas shift activity of Au-Re catalyst over microstructured cordierite monolith wash-coated by ceria, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 5513-5521.
- [73] C. Wang, C. Liu, W. Fu, Z. Bao, J. Zhang, W. Ding, K. Chou, Q. Li, The water-gas shift reaction for hydrogen production from coke oven gas over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Catalysis Today*, 263 (2016) 46-51.
- [74] S.K. Wilkinson, L.G.A. van de Water, B. Miller, M.J.H. Simmons, E.H. Stitt, M.J. Watson, Understanding the generation of methanol synthesis and water gas shift activity over copper-based catalysts – A spatially resolved experimental kinetic study using steady and non-steady state operation under CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> feeds, *Journal of Catalysis*, 337 (2016) 208-220.
- [75] M. Zhu, I.E. Wachs, Iron-Based Catalysts for the High-Temperature Water-Gas Shift (HT-WGS) Reaction: A Review, *ACS Catalysis*, 6 (2016) 722-732.
- [76] B. Liu, H. Xu, Z. Zhang, Platinum based core-shell catalysts for sour water-gas shift reaction, *Catalysis Communications*, 26 (2012) 159-163.
- [77] G.P. van der Laan, A.A.C.M. Beenackers, Intrinsic kinetics of the gas-solid Fischer-Tropsch and water gas shift reactions over a precipitated iron catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 193 (2000) 39-53.
- [78] R. Buitrago, J. Ruiz-Martínez, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, Water gas shift reaction on carbon-supported Pt catalysts promoted by CeO<sub>2</sub>, *Catalysis Today*, 180 (2012) 19-24.
- [79] Y. Ma, B. Liu, M. Jing, R. Zhang, J. Chen, Y. Zhang, J. Li, Promoted potassium salts based Ru/AC catalysts for water gas shift reaction, *Chemical Engineering Journal*, 287 (2016) 155-161.



- [80] O. Arbeláez, T.R. Reina, S. Ivanova, F. Bustamante, A.L. Villa, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, Mono and bimetallic Cu-Ni structured catalysts for the water gas shift reaction, *Applied Catalysis A: General*, 497 (2015) 1-9.
- [81] M.A. Jackson, S.C. Cermak, Cross ketonization of Cuphea sp. oil with acetic acid over a composite oxide of Fe, Ce, and Al, *Applied Catalysis A: General*, 431-432 (2012) 157-163.
- [82] E. Karimi, I.F. Teixeira, L.P. Ribeiro, A. Gomez, R.M. Lago, G. Penner, S.W. Kycia, M. Schlaf, Ketonization and deoxygenation of alkanolic acids and conversion of levulinic acid to hydrocarbons using a Red Mud bauxite mining waste as the catalyst, *Catalysis Today*, 190 (2012) 73-88.
- [83] Y. Lee, J.-W. Choi, D.J. Suh, J.-M. Ha, C.-H. Lee, Ketonization of hexanoic acid to diesel-blendable 6-undecanone on the stable zirconia aerogel catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 506 (2015) 288-293.
- [84] M. Gliński, J. Kijeński, A. Jakubowski, Ketones from monocarboxylic acids: Catalytic ketonization over oxide systems, *Applied Catalysis A: General*, 128 (1995) 209-217.
- [85] A.V. Ignatchenko, J.S. DeRaddo, V.J. Marino, A. Mercado, Cross-selectivity in the catalytic ketonization of carboxylic acids, *Applied Catalysis A: General*, 498 (2015) 10-24.
- [86] V.N. Panchenko, Y.A. Zaytseva, M.N. Simonov, I.L. Simakova, E.A. Paukshtis, DRIFTS and UV-vis DRS study of valeric acid ketonization mechanism over ZrO<sub>2</sub> in hydrogen atmosphere, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 388-389 (2014) 133-140.
- [87] T.K. Phung, A.A. Casazza, P. Perego, P. Capranica, G. Busca, Catalytic pyrolysis of vegetable oils to biofuels: Catalyst functionalities and the role of ketonization on the oxygenate paths, *Fuel Processing Technology*, 140 (2015) 119-124.
- [88] R.W. Snell, B.H. Shanks, Ceria calcination temperature influence on acetic acid ketonization: Mechanistic insights, *Applied Catalysis A: General*, 451 (2013) 86-93.
- [89] T.N. Pham, D. Shi, T. Sooknoi, D.E. Resasco, Aqueous-phase ketonization of acetic acid over Ru/TiO<sub>2</sub>/carbon catalysts, *Journal of Catalysis*, 295 (2012) 169-178.

ÁMBITO- PREFIJO

GEISER

Nº registro

00008744e2000053429

CSV

GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular



GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe

# 1.Capítulo 1

## Métodos de caracterización

### Resumen

En este apartado se mencionan principios de las técnicas de caracterización empleadas y se describen de manera detallada las condiciones experimentales, especificaciones técnicas y variaciones en operación de cada uno de los ensayos realizados. Este capítulo tiene como objetivo esclarecer la metodología de preparación, caracterización y modificación de los diferentes materiales preparados, así como los procedimientos llevados a cabo en la implementación de los métodos.





## 1.1. Técnicas de caracterización

### 1.1.1. Análisis textural - Adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K

El término adsorción fue usado por primera vez por Kayser [1], denotando la condensación de gases sobre la superficie de un sólido haciendo inmediatamente la distinción sobre el fenómeno de absorción, entendido como el fenómeno donde el gas puede penetrar en la masa del sólido.

La adsorción química y la adsorción física se reducen entonces a procesos ocurridos superficialmente, entendido el primero como el fenómeno que requiere compartir o transferir electrones entre el gas que se adsorbe y los átomos de la superficie; y el segundo como el fenómeno que sólo implica fuerzas dispersivas de atracción, comúnmente llamadas fuerza de Van Der Waals [2].

Las características de la superficie disponible para que se lleven a cabo procesos de adsorción dependen en gran medida de la forma de síntesis del material o de su propia naturaleza. Dicha superficie suele representarse por una serie de poros, los cuales se clasifican según su diámetro, siendo microporos los poros con diámetros inferiores a 2 nm, mesoporos los que están en el rango entre 2-50 nm y macroporos lo que presentan un diámetro superior a 50 nm [3].

En la química de sólidos es muy importante hacer una caracterización de la superficie específica de los materiales, dado que las posibles aplicaciones vienen sujetas a este tipo de características, e.g. en catálisis es usual emplear sólidos con una elevada porosidad para mejorar dispersión de fases metálicas y favorecer transferencia de masa a nivel intramolecular.

Se denomina isoterma de adsorción a la gráfica de volumen adsorbido de gas por unidad de masa contra la presión relativa del adsorbato. En un sistema gas - sólido a una temperatura dada (T) el volumen (V) de gas será:

$$V = f(P/P_0), T \quad \text{Ec 1.1}$$

Donde:

$p^0$  es la presión de saturación del adsorbato.



El análisis de la isoterma teniendo en cuenta las propiedades geométricas del adsorbato y los diferentes modelos matemáticos permiten calcular diferentes características texturales, como lo son la superficie específica, volumen de poro, distribución del tamaño de los poros, área de microporos, entre otros [4].

Para este trabajo se realizaron isotermas de adsorción y desorción de  $N_2$  a 77 K. Éstas se llevaron a cabo en un +Micromeritics Tristar II instrument 2000. Se emplearon entre 100-200 mg de muestra en polvo que eran tratados a 523 K por 12 h antes del análisis con el fin de eliminar gases físisorbidos previamente.

El método empleado para el cálculo de la superficie específica fue el propuesto por Braunauer, Emmett y Tellet (BET) [5]. Pese a sus limitaciones teóricas es la forma más común de realizar dicho cálculo, el cual consiste en hallar el valor de la monocapa a partir de la ecuación BET que describe la isoterma. Esta descripción se basa en el trabajo de Langmuir [6], extendiendo la teoría más allá del modelo de monocapa, incluyendo la adsorción en multicapa. La ecuación se escribe de esta manera:

$$\frac{p}{V(P_0-P)} = \frac{1+(c-1)}{V_m c} x \frac{P}{P_0} \quad \text{Ec. 1.2}$$

Donde:

$V_m$  es el volumen de monocapa

$c$  es la contante BET

$p$  es la presión de equilibrio

$p^o$  es la presión de saturación del gas

Al hacer una representación gráfica del volumen adsorbido vs presión relativa se obtiene una gráfica de la cual es posible calcular el volumen de monocapa y la constante  $c$ . En diferentes documentos la linealización de la isoterma es aplicable entre  $P/P_0 = 0,05-0,35$ ; dependiendo del material utilizan rangos más estrechos. Para este trabajo se establece el rango aplicando la primera derivada a la isoterma determinado con exactitud en qué termina de llenarse la monocapa y empieza la adsorción en multicapa.



En la figura 1-1 se observa un ejemplo de la determinación de la presión a la que se llena la monocapa, siendo de  $P/P_0 = 0,100$ . A partir de la derivada se obtiene el límite superior para trabajar la ecuación BET. El límite inferior se toma como  $P/P_0 = 5 \times 10^{-3}$ .

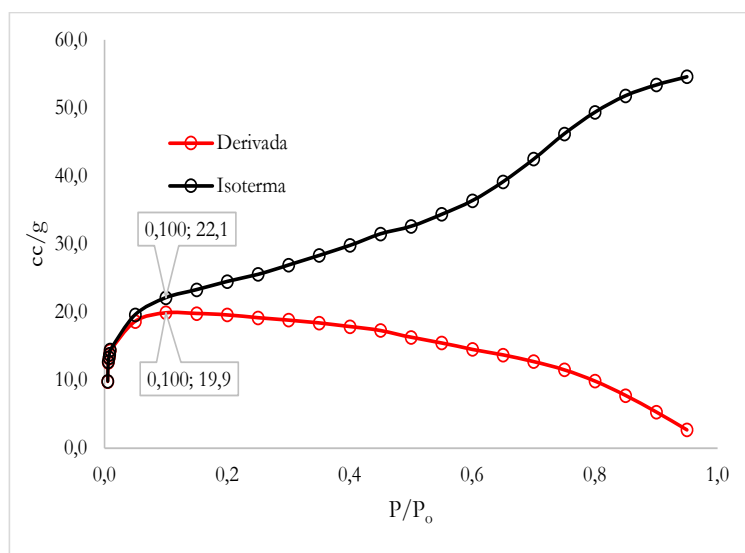


Figura 1 - 1 Derivada de una isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> para determinar gráficamente el límite superior del rango de aplicabilidad de la ecuación BET

Una vez calculado el  $V_m$  y a partir del área que ocupa una molécula de N<sub>2</sub> a 77 K que es 0,162 nm<sup>2</sup>, se determina el área superficial BET ( $S_{BET}$ ) con la siguiente ecuación:

$$S_{BET} (m^2 g^{-1}) = V_m (cm^3 g^{-1}) * \frac{1 (mol)}{22,4 (cm^3)} * 10^{-1} \left( \frac{m^2}{nm^2} \right) * 0,162 \left( \frac{nm^2}{molécula} \right) * N_A \left( \frac{molécula}{mol} \right) \quad (1.3)$$

Para calcular el área de microporosidad de los materiales trabajados se empleó el método - t que consiste en la comparación de la cantidad adsorbida a diferentes presiones relativas con la de un espesor no poroso [7]. El gráfico tiene el parámetro t calculado a partir de la ecuación de Halsey (1.4), de Boer (1.5) o de 'Carbon black' (1.6) frente a la cantidad absorbida. Las ecuaciones se muestran a continuación:

$$t (\text{Å}) = 3,54 \left( \frac{5}{2,303 \text{Log} \left( \frac{p}{p_0} \right)} \right)^{1/3} \quad \text{Ec. 1.4}$$

$$t (\text{Å}) = 3,54 \left( \frac{13,99}{\text{Log} \left( \frac{p}{p_0} \right) + 0,034} \right)^{1/2} \quad \text{Ec. 1.5}$$



$$t(\text{\AA}) = \left\{ \begin{array}{l} 2,7 + 41,2(x) - 964,6(x)^2 + 12795,8(x)^3 - 80925(x)^4 + 194817(x)^5; x < 0,12 \\ 3,5 + 3,1(x) + 8,2(x)^2 - 5,8(x)^3; 0,12 \leq x \leq 0,5 \\ -495,8 + 3808,1(x) - 11467,7(x)^2 + 17115,9(x)^3 - 12642,3(x)^4 + 3702,5(x)^5; x > 0,5 \end{array} \right\} \text{Ec. 1.6}$$

Cuando la muestra tiene microporosidad, al extrapolar la parte lineal de la curva se obtiene una intersección positiva, la cual es equivalente al volumen de microporos y la pendiente corresponde al área externa. Por ende, el área asociada a los microporos se obtiene de la diferencia entre el área BET y el área externa. Para las muestras estudiadas en este trabajo, se aplicaba la ecuación 1.5 por ser la que mejor se ajustaba a los datos obtenidos.

Los materiales carbonosos suelen presentar macroporosidad, mesoporosidad y microporosidad. La microporosidad se evidencia por una gran adsorción de gas a presiones relativas muy bajas y la mesoporosidad por la pendiente de la isoterma en rangos entre  $p/p_0 = 0,20-0,65$  y el bucle de la histéresis, cuyo origen se atribuye a la condensación capilar del adsorbible en poros del sólido (se denomina condensación capilar al llenado de los poros con líquido condensado a una presión inferior a la  $p_0$ ) [4]. La histéresis entre adsorción y desorción se produce por las diferencias entre la evaporación de adsorbato a partir del menisco líquido que llena los poros de desorción, y la construcción del sistema de llenada en monocapa seguido por la formación de multicapas en adsorción que aumenta de grosor a medida que se llenan los poros. En la aplicación de la ecuación de Kelvin[8], aplicando diferentes mecanismos, se puede obtener el radio de los poros si aplica a la adsorción o el diámetro de poro de se aplica a la desorción. La ecuación aplicada se presenta a continuación:

$$r_k = \frac{-2\gamma V_m}{RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} \quad \text{Ec.1.7}$$

Donde:

$\gamma$  es la tensión superficial del nitrógeno  $8,85 * 10^{-7} \text{ J cm}^{-2}$

$V_m$  es el volumen molar del nitrógeno  $34,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

$R$  es la constante de gases ideales  $8,314 \text{ K mol}^{-1}$

$T$  la temperaturara de evaporación del  $\text{N}_2$  a  $77 \text{ K}$

$r_k$  es el radio de Kelvin del poro



Teniendo en cuenta que antes de que ocurra la condensación, ocurre una adsorción sobre la superficie,  $r_k$  no representa el radio verdadero del poro, es por ello y dado que durante la desorción algunas capas del adsorbible quedan en las paredes del poro cuando procede la evaporación, el radio real del poro ( $r_p$ ) se define como:

$$r_p = r_k + t \quad \text{Ec. 1.8}$$

Donde  $t$  es el espesor de capa adsorbida.

Este parámetro  $t$  se puede calcular con las ecuaciones 1.3 y 1.4. Para este trabajo se decidió utilizar la ecuación de Boer.

### 1.1.2. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización no destructiva que permite identificar estructuras o fases de materiales cristalinos. De manera similar a la espectroscopía óptica se presentan fenómenos de emisión, absorción, dispersión, fluorescencia, y por supuesto, difracción de la radiación electromagnética. En algunos casos, aplicando determinadas metodologías es posible realizar una cuantificación de los componentes de una muestra [9, 10].

El intervalo de trabajo para los rayos X va desde  $10^{-6}$  nm hasta 10 nm. Entre menos es la longitud de onda de los rayos X, mayor es su energía y por ende su poder de penetración. En el momento en el que un haz monocromático de rayos X llega a un cristal se pueden producir dos tipos de fenómenos: espectroscópicos que provocan la interacción de la energía con los átomos de la red cristalina y generan absorción, emisión y fluorescencia, y ópticos que no llevan ningún tipo de interacción con los átomos y producen refracción, reflexión y difracción [7].

La explicación más utilizada hoy en día para entender el fenómeno de difracción es la formulada en la ley de Bragg. Ésta supone que los cristales están compuestos por planos apilados en los cuales ocurre la difracción (con interferencias constructivas y destructivas) únicamente cuando la diferencia de recorrido de dos haces monocromáticos de rayos X con un ángulo de incidencia  $\theta$  sean múltiplo de la longitud de onda. Dicha condición se expresa en la ecuación 1.8 [11].

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad \text{Ec.1.9}$$



Donde:

$d$  es la distancia interplanar

$n$  un número entero que representa el orden de difracción

$\lambda$  la longitud de onda de la fuente de rayos X.

Sólo si el ángulo de incidencia cumple que,  $\sin \theta = n \lambda / 2d$ , se hace referencia a una interferencia constructiva; en cualquier otro ángulo se habla de interferencias destructivas. Dado que cada compuesto cristalino tiene parámetros característicos, como por ejemplo las distancias entre planos atómicos, el patrón de un difractograma y el conocimiento de dichas características puede ser suficiente para identificar las fases o la estructura de dicho compuesto en estudio.

También se ha observado que la anchura de los picos de difracción depende del tamaño promedio de los cristales, mientras más grandes sean los cristales, la extensión angular del pico será menor. Teniendo en cuenta la calibración del equipo, es posible cuantificar el tamaño medio de los cristales presentes aplicando la ecuación de Scherrer [12], a partir del ancho de pico a la mitad de su altura (aplica para difractogramas en polvo) y la posición del mismo .

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ec.1.10}$$

Donde:

$K$  es un factor de forma de cristal (0,7-1,7)

$\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X

$\theta$  el ángulo de Bragg seleccionado

$\beta$  es la anchura de pico seleccionado y se calcula mediante la fórmula  $\beta^2 = B^2 - b^2$ , en la que  $B$  es la anchura experimental y  $b$  es una corrección debida al instrumento de medida.

Los difractogramas obtenidos se tomaron en un X'Pert Pro PANalytical trabajando con Cu-K $\alpha$  (40mA, 45 kV) a 0,05 ° 2  $\theta$  de tamaño de paso y 300 s se tiempo de paso en un rango entre 10° y 80°.



Para el análisis estructural de las muestras carbonosas se calcularon diferentes parámetros cristalinos para estos materiales basados en las ya mencionadas ecuaciones 1.9 e 1.10. Espaciado interplanar ( $d_{002}$ ), altura de cristalito ( $L_c$ ), diámetro de cristalito ( $L_a$ ), número de capas aromáticas promedio por cristalito ( $N_{ave}$ ) y el R-value, que está definido como la relación entre la intensidad del pico (002) y la línea base (Eqs 1.11-1.14) [13, 14].

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{002}} \quad \text{Ec. 1.11}$$

$$L_c = \frac{K_c \lambda}{\beta_{002} \cos \theta_{002}} \quad \text{Ec. 1.12}$$

$$L_a = \frac{K_a \lambda}{\beta_{100} \cos \theta_{100}} \quad \text{Ec. 1.13}$$

$$N_{ave} = \frac{L_c}{d_{002}} + 1 \quad \text{Ec. 1.14}$$

Donde:

$\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X incidentes (1,5405 Å)

$\theta_{002}$  y  $\theta_{100}$  son las posiciones de los picos (002) y (100) en grados

$\beta_{002}$  y  $\beta_{100}$  son la anchura de pico a la mitad de la altura de los picos (002) y (100)

$K_c$  es 0,89 y  $K_a$  1,84 [15, 16].

### 1.1.3. Espectroscopía Raman

Una molécula excitada se define como una molécula que tuvo una interacción con algún tipo de radiación. Una vez excitada, la molécula se puede relajar de dos maneras, volviendo al estado energético inicial, estado basal, o a un estado energético diferente. En el primer caso la energía emitida es exactamente igual a la energía absorbida, fenómeno que ocurre en la mayoría de los casos; a este tipo de interacción se le conoce como dispersión elástica. Para el segundo caso, el cual ocurre con una frecuencia muy inferior a las dispersiones elásticas, la energía emitida es diferente a la absorbida, ésta es la interacción característica del fenómeno Raman, las



denominadas interacciones inelásticas. En condiciones típicas, la molécula termina en un estado energético superior al estado aumentando la longitud de onda y disminuyendo la frecuencia de la radiación, esto debido a que la energía que se libera es menor a la que se absorbe [17].

La espectroscopía infrarroja (IR) o el fenómeno Raman permiten observar las transiciones vibracionales, pero las reconocen de manera diferente. La espectroscopía IR mide la absorción de la radiación incidente en función de la frecuencia, es decir, mide la energía que absorbe la molécula de la fuente de energía IR en cada transición vibracional. Por otro lado, la espectroscopía Raman se enfoca en la luz dispersada por la molécula después de ser irradiada con un haz láser cuya longitud de onda puede estar en el rango de la luz ultravioleta (250 nm) hasta IR cercano (1064 nm). En otras palabras, en la espectroscopía Raman se miden frecuencias vibracionales como un desplazamiento entre la energía de la radiación incidente y la energía del haz dispersado. Tanto la espectroscopía IR como la Raman observan transiciones entre estados vibracionales, pero no todas lo son en IR, ni todas en Raman. Son activas en IR aquellas vibraciones que implican la modificación del momento dipolar del enlace, mientras que son activas en Raman las que implican una modificación de la polarizabilidad de los enlaces [17, 18].

Cada molécula presenta un espectro Raman característico, por lo cual se puede utilizar para realizar la identificación de sustancias con espectros registrados de manera cualitativa. Sin embargo, así como en la espectroscopía IR, el uso tradicional es la asignación de bandas activas características. Las principales características limitantes de la espectroscopía Raman son la aparición de señales de fluorescencia que suelen ser hasta 10000 veces más intensas que las señales Raman y enmascaran las mismas, o la variación de la señal ocasionado por el calentamiento de la muestra por la irradiación del láser incidente [19].

Los espectros Raman fueron obtenidos empleando un microscopio Raman confocal Horiba Jobin Yvon LabRam HR800, con un láser verde (532,14 nm) de He-Ne de hasta 20 mW. Se utilizó un objetivo de 50x y una apertura confocal de 1000  $\mu\text{m}$ . La potencia de láser para la medida de los materiales carbonosos fue de 5 mW aplicando un filtro de densidad óptica D 0,6.

Los espectros Raman se sometieron a una metodología de descomposición en varias bandas Lorentzianas siguiendo el procedimiento sistemático sugerido por Kouketsu et. al. [20] para





materiales carbonosos en sedimentos, mediante el uso del software de adaptación “MagicPlot” de uso libre. Después de un cuidadoso análisis de la forma de los espectros Raman de las muestras siguiendo los criterios propuestos por dichos autores, los espectros de primer orden ( $800 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ ) se descompusieron en cinco bandas; D4, D1, D3, G y D2, con las posiciones D4 y G fijas en  $1245$  y  $1593 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Los parámetros de ajuste, incluida la posición de pico, FWHM e intensidad (área integrada), de cada banda se derivaron de la descomposición. El análisis de esta descomposición se discute con profundidad en el capítulo 2.

### 1.1.4 Espectroscopía infrarroja: reflectancia difusa (DRIFTS, por sus siglas en inglés)

La espectroscopía infrarroja (IR) estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja, la cual corresponde a la región del espectro electromagnético que comprende las longitudes de onda entre  $0,7$  y  $1000 \mu\text{m}$ . Cuando se habla en términos de número de onda (usado con más frecuencia), se hace una subdivisión de tres franjas: infrarrojo cercano entre  $14.000$  y  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , infrarrojo medio entre  $4000$  y  $400 \text{ cm}^{-1}$ , e infrarrojo lejano entre  $400$  y  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Esta espectroscopía es sensible a la presencia de algunas interacciones metal – oxígeno o metal – haluro, así como de la presencia de múltiples grupos funcionales orgánicos. Debido a esto es comúnmente empleada para la caracterización de fragmentos estructurales con propiedades químicas comunes, e.g. grupos metileno, carbonilo, hidroxilo, fragmentos aromáticos y alifáticos, entre muchos otros. Cada una de estas especies químicas es posible asignarla a un determinado número de onda en las cuales se presentan bandas de absorción [21].

La espectroscopía infrarroja aplicada a la reflectancia difusa es una poderosa herramienta para el estudio de materiales como polímeros y catalizadores. La morfología superficial de estos materiales es muchas veces una característica de vital importancia que puede alterarse al momento o de la preparación de las muestras para ser analizados mediante las técnicas espectroscópicas más comunes. Se ha demostrado que la espectroscopía DRIFTS, es más sensible a las especies de superficie que las mediciones de transmisión, además de ser una excelente técnica para estudiar fenómenos *in situ* [22].



En el momento en el que una radiación de luz con longitudes de onda pertenecientes a la región del infrarrojo se dirige hacia un material compuesto por partículas finas, este puede interactuar con la partícula de varias formas. La radiación puede ser completa o parcialmente reflejada por la superficie del material, sin penetrar en la partícula o puede también experimentar múltiples reflexiones de las superficies de las partículas sin penetrar en la partícula, entre otros fenómenos que para la descripción de esta técnica no son tan importantes. Cuando la luz incidente se refleja en el mismo ángulo incidente, pero en sentido opuesto, se habla de reflexión especular, mientras que la luz que se refleja en cualquier otro ángulo se conoce como reflectancia difusa, lo que en otras palabras se entiende como la penetración de la radiación incidente en una o varias partículas de la muestra y la posterior dispersión de la matriz de la misma, ya que es prácticamente imposible hablar de una superficie 'plana' en la totalidad de una muestra. La reflectancia difusa más la reflectancia especular se denomina la reflectancia total. La cantidad de reflectancia difusa y de reflectancia especular cambian en función de la localización de la radiación incidente, la superficie de la muestra y la homogeneidad de esta. No obstante, la cantidad de luz reflejada es igual si el material se considera homogéneo en composición (y color), por ende, en materiales con un tamaño de partícula controlado, de propiedades físicas y químicas homogéneas en toda la muestra e.g. polvos de minerales, carbones tamizados, materiales de composición totalmente definida y uniforme, si por un tratamiento físico se altera el punto de incidencia de radiación y la reflectancia especular aumenta, la reflectancia difusa disminuirá, y viceversa [23].

En los últimos años esta técnica ha ganado mayor interés por ser una técnica no destructiva, que emplea una radiación con una energía relativamente baja que evita la modificación química de las muestras y por la facilidad de la preparación de los materiales de análisis.

Los espectros infrarrojos de reflectancia difusa se llevaron a cabo en un espectrofotómetro JASCO FT/IR – 6200, acoplado a un accesorio PIKE modelo EASI-DIFF. Los espectros fueron tomados entre 600 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y 100 barridos acumulados.

### 1.1.5. Microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés).

Un microscopio electrónico es un puente de comunicación entre un objetivo y un observador. La información obtenida depende de diferentes procesos físicos de interacción con el haz de



electrones de alta energía, la cual oscila entre 20 y 1500 kV. Se obtiene una gran cantidad de información que va a depender de los diferentes detectores empleados, encontrándose gran variedad de análisis con los datos obtenidos [24].

En un microscopio electrónico de barrido, el haz de electrones atraviesa los lentes condensadores y de objetivo, y es barrido por una superficie delimitada por el usuario, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie. Es de esta manera que se generan las micrografías [24].

A pesar de la información morfológica que llega a aportar la microscopía SEM, existe una desventaja muy discutida y mencionada en varios artículos, la cual es la baja representatividad de los datos obtenidos, pues el punto de enfoque de la muestra que suele no ser homogénea en su totalidad genera una micrografía que puede no ser la imagen más acorde con la realidad de la muestra, es decir que típicamente se encuentran muchas imágenes no tan similares de una misma muestra y esto conlleva fácilmente a interpretaciones erróneas [25].

Este tipo de microscopía se complementa con otras técnicas para obtener información adicional. Mientras un microscopio convencional trabajando a 20 kV logra una resolución espacial entre 5 y 6 nm y suministra información netamente morfológica, la espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX, por sus siglas in inglés) logra una resolución espacial de 0,1  $\mu\text{m}$ , ofrece información sobre composición química y posibilita realizar un conteo de partículas en el área focalizada. Un microscopio SEM equipado con un cañón de emisión de campo logra resoluciones de hasta 1 nm. Teniendo en cuenta la disposición y el objetivo del usuario se recomienda uno u otro microscopio [26].

Una de las grandes ventajas de esta microscopía es la poca o nula preparación de las muestras para su análisis, puesto que el espesor de la muestra no es algo a considerar. Para mejorar el contraste se puede simplemente reubicar, pulir o cortar la superficie o simplemente realizar una limpieza con ayuda de solventes o ultrasonido.

Las micrografías presentadas en este documento se tomaron en un microscopio Hitachi S-4800 SEM-FEG equipado con detectores de electrones secundarios y retrodispersados. Las muestras en polvo analizadas fueron dispuestas sobre un trozo de cinta de grafeno.



### 1.1.6. Microscopia electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés)

En la microscopia electrónica de transmisión el haz de electrones es producido por la fuente (W o LaB<sub>6</sub>) desde la parte superior del microscopio. Una vez los electrones son emitidos desde el filamento son sometidos a una gran diferencia de potencial, adquiriendo de esta manera una gran energía cinética. Antes de interactuar con la muestra el haz de electrones es condensado por diferentes lentes para mejorar la coherencia de este. En el momento en el que el haz llega a la muestra empiezan a ocurrir varios fenómenos: procesos en los que los electrones son dispersados sin pérdida de energía y se denominan procesos elásticos, y procesos en los que los electrones ceden energía a los electrones del material, denominados procesos inelásticos. El lente objetivo, situada en la parte inferior y alrededor de la muestra focaliza los electrones dispersados y genera la primera imagen. Una vez generada la imagen, con ayuda de diferentes lentes proyectoras la señal es aumentada hasta hacerse visible en la pantalla fluorescente, que puede ser elevada para permitir que los electrones sean recogidos por una cámara digital [27].

Las micrografías fueron obtenidas con un microscopio electrónico FEI Talos operado a un voltaje de aceleración de 200 kV equipado con un filamento de emisión de campo

### 1.1.7. espectrometría de emisión atómica por plasma (ICP, por sus siglas en inglés)

En la espectrometría de emisión atómica por plasma ICP, la solución de muestra es succionada por un nebulizador a través de un capilar, moviéndose a una cámara de pulverización, donde se convierte en una pulverización fina. Una corriente de argón transporta este spray a la antorcha de plasma, que, sometida a una temperatura de alrededor de 6000 K, se disocia en átomos e iones libres, que emiten luz de las longitudes de onda características de los elementos presentes. La luz emitida es difractada por un monocromador, que se separa en diferentes haces de una longitud de onda. Estos haces llegan secuencialmente a un tubo fotomultiplicador, responsable de convertir los fotones en una señal eléctrica que se mide y registra.

Las medidas fueron tomadas en un espectrómetro de emisión atómica con fuente acoplada inductivamente, marca HORIBA Jobin Yvon, modelo ULTIMA 2, marca de cámara de



generación de hidruro HORIBA Jobin Yvon, marca de nebulizador ultrasónico CETAC AT +. Para la digestión de las muestras se usa HF [7].

### 1.1.8 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) mide la masa de una muestra mientras esta última se somete a un cambio de temperatura controlado por una rampa o programa de calentamiento. El TGA se usa principalmente para la caracterización de materiales en lo que respecta a su estabilidad térmica en diferentes atmósferas, desde una inerte en la cual se suele usar N<sub>2</sub> como gas, y atmósferas oxidantes en las que se suele usar O<sub>2</sub> diluido en N<sub>2</sub>.

La estabilidad térmica y el contenido de cenizas se analizan en un equipo TGA/DSC 1 STARE System (Mettler Toledo)®. Para analizar la estabilidad térmica se fija un flujo de 30 mL/min de N<sub>2</sub> y una rampa de calentamiento de 10 K/min hasta 1273 K. Para determinar estabilidad en atmósfera oxidante se usa el flujo de 30 mL/min de N<sub>2</sub> con un 10% de O<sub>2</sub> (27 mL/min N<sub>2</sub> y 3 mL/min O<sub>2</sub>). Para determinar el contenido de cenizas se deja enfriar hasta 973 K y se introduce un flujo de 20 mL/min de O<sub>2</sub>; igualmente se mantiene una rampa de 10 K/min hasta 1273 K. Una vez alcanzada la temperatura máxima, esta se mantiene por 30 min.

## 1.2. Referencias

- [1] H. Kayser, Ueber die Verdichtung von Gasen an Oberflächen in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur, *Annalen der Physik*, 248 (1881) 526-537.
- [2] R.K. Brandt, M.R. Hughes, L.P. Bourget, K. Truszkowska, R.G. Greenler, The interpretation of CO adsorbed on Pt/SiO<sub>2</sub> of two different particle-size distributions, *Surface Science*, 286 (1993) 15-25.
- [3] D.A. J. Rouquerol, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing and K. K. Unger, Recommendations for the characterization of porous solids, *Pure Appl. Chem.*, 66 (1994) 1739-1758.
- [4] M. Donohue, G.L. Aranovich, Classification of Gibbs adsorption isotherms, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 76 (1998) 137-152.
- [5] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-319.
- [6] I. Langmuir, THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM, *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (1918) 1361-1403.
- [7] M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, 2003.



- [8] Sir William Thomson F.R.S., On the equilibrium of vapor at a curved surface of liquid, *Phil. Mag.*, 42 (1871) 448.
- [9] W. Barlow, Probable Nature of the Internal Symmetry of Crystals, *Nature*, 29 (1883) 186-188.
- [10] A.H. Compton, A Quantum Theory of the Scattering of X-rays by Light Elements, *Physical Review*, 21 (1923) 483-502.
- [11] G.E.M. Jauncey, The Scattering of X-Rays and Bragg's Law, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 10 (1924) 57-60.
- [12] A.L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Physical Review*, 56 (1939) 978-982.
- [13] Y. Liu, J.S. Xue, T. Zheng, J.R. Dahn, Mechanism of lithium insertion in hard carbons prepared by pyrolysis of epoxy resins, *Carbon*, 34 (1996) 193-200.
- [14] D. Qu, Investigation of oxygen reduction on activated carbon electrodes in alkaline solution, *Carbon*, 45 (2007) 1296-1301.
- [15] G.N. Okolo, H.W.J.P. Neomagus, R.C. Everson, M.J. Roberts, J.R. Bunt, R. Sakurovs, J.P. Mathews, Chemical-structural properties of South African bituminous coals: Insights from wide angle XRD-carbon fraction analysis, ATR-FIR, solid state <sup>13</sup>C NMR, and HRTEM techniques, *Fuel*, 158 (2015) 779-792.
- [16] J. Collins, D. Zheng, T. Ngo, D. Qu, M. Foster, Partial graphitization of activated carbon by surface acidification, *Carbon*, 79 (2014) 500-517.
- [17] C.V. Raman, K.S. Krishnan, The Negative Absorption of Radiation, *Nature*, 122 (1928) 12-13.
- [18] J.W. Brault, New approach to high-precision Fourier transform spectrometer design, *Appl. Opt.*, 35 (1996) 2891-2896.
- [19] P.Y. Hou, J. Ager, J. Mougin, A. Galerie, Limitations and Advantages of Raman Spectroscopy for the Determination of Oxidation Stresses, *Oxid. Met.*, 75 (2011) 229-245.
- [20] Y. Kouketsu, T. Mizukami, H. Mori, S. Endo, M. Aoya, H. Hara, D. Nakamura, S. Wallis, A new approach to develop the Raman carbonaceous material geothermometer for low-grade metamorphism using peak width, *Island Arc*, 23 (2014) 33-50.
- [21] R.M. Badger, A Relation Between Internuclear Distances and Bond Force Constants, *The Journal of Chemical Physics*, 2 (1934) 128-131.
- [22] M.B. Mitchell, Fundamentals and Applications of Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) Spectroscopy, *Structure-Property Relations in Polymers*, American Chemical Society 1993, pp. 351-375.
- [23] M.P. Fuller, P.R. Griffiths, Diffuse reflectance measurements by infrared Fourier transform spectrometry, *Anal. Chem.*, 50 (1978) 1906-1910.
- [24] K. Akhtar, S. Khan, S. Khan, A.M. Asiri, *Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization*, 2019.
- [25] O.P. Choudhary, P. Choudhary, Scanning Electron Microscope: Advantages and Disadvantages in Imaging Components, *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 6 (2017) 1877-1882.
- [26] M. Abd Mutalib, M.A. Rahman, M.H.D. Othman, A.F. Ismail, J. Jaafar, Chapter 9 - Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy, in: N. Hilal, A.F. Ismail, T. Matsuura, D. Oatley-Radcliffe (Eds.) *Membrane Characterization*, Elsevier 2017, pp. 161-179.



[27] X. Ke, C. Bittencourt, G. Van Tendeloo, Possibilities and limitations of advanced transmission electron microscopy for carbon-based nanomaterials, Beilstein J Nanotechnol, 6 (2015) 1541-1557.

ÁMBITO- PREFIJO

**GEISER**

Nº registro

**00008744e2000053429**

CSV

**GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe**

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

**<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>**

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

**27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular**



GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe

ÁMBITO- PREFIJO

**GEISER**

Nº registro

**00008744e2000053429**

CSV

**GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe**

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

**<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>**

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

**27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular**





## 2. Capítulo 2

# Síntesis y preparación de materiales carbonosos

### Resumen

Se prepararon y caracterizaron materiales carbonosos con características prometedoras en la preparación de nuevos soportes catalíticos, entre los cuales se destacan derivados de la policondensación entre resorcinol - formaldehído, carbones activados a partir de cuesco de palma africana y un coque metalúrgico obtenido a partir de carbón mineral. Se sintetizaron aerogeles de carbono (CA), xerogeles de carbono (CX) con y sin almidón y xerogeles de carbono con glicerina (GLI) mediante la reacción de policondensación entre resorcinol y formaldehído con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como catalizador. Almidón soluble y glicerol en diferentes concentraciones (5, 10 y 15 % respecto a la cantidad de resorcinol añadido) fueron introducidos dentro de la preparación del gel orgánico con el fin de estudiar su efecto sobre diferentes propiedades de estos materiales. En este trabajo el efecto del secado de los geles orgánicos y los cambios en propiedades estructurales y superficiales por la inclusión de aditivos es discutido. La presencia de almidón en CX desarrolló microporosidad y conservó la mesoporosidad de los materiales preparados. Como ejemplo de un material obtenido de biomasa se preparó un carbón activado (AC) a partir de cuesco de palma africana y se modificó posteriormente con  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{HNO}_3$  (conc) para estudiar su efecto sobre el mismo. Por último, como un material de origen mineral se

ÁMBITO- PREFIJO

GEISER

Nº registro

00008744e2000053429

CSV

GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular



preparó un coque metalúrgico a partir de un carbón bituminoso alto volátil de la región de Boyacá -Colombia. Las principales diferencias se atribuyen a la etapa de secado y la presencia de aditivos. Se describen y se comparan las características superficiales y algunas estructurales de materiales carbonosos preparados a partir de una fuente vegetal y un carbonizado de un carbón bituminoso con las de los aerogeles y xerogeles preparados.

---

ÁMBITO- PREFIJO

**GEISER**

Nº registro

**00008744e2000053429**

CSV

**GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe**

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

**27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular**



## 2.1 Introducción

Después de la alúmina y la sílice, los materiales carbonosos son los más utilizados como soportes de catalizadores, debido al fuerte interés que han despertado en los últimos años por presentar ventajas como: alta resistencia térmica y a medios ácidos o alcalinos, la posibilidad de modificar su estructura a nivel meso, micro y/o nano formando así la opción de manipular su química superficial y generar de manera controlada sólidos de diferente porosidad y área superficial, la posibilidad de modificar su naturaleza química para obtener estructuras hidrofóbicas, hidrofílicas o anfóteras, y que son materiales que en su gran mayoría son de bajo costo, entre otros [1-5]. No son los más utilizados debido a que presentan mucha variedad en sus propiedades por los métodos de preparación y/o modificación dificultando así la reproducibilidad en la síntesis, por la existencia de metales no deseados en concentraciones a nivel de traza presentes como materia mineral en carbones [6, 7].

Actualmente se preparan materiales carbonosos libres de materia mineral, preparados a partir de polímeros orgánicos que permiten el control de sus características estructurales y superficiales. Entre estos, se encuentran las nanofibras de carbono, los carbones vítreos, los aerogeles, xerogeles y criogeles de carbono [8-11]. El principal uso que se le ha dado a este tipo de materiales ha sido para procesos encaminados al control de la contaminación ambiental, la purificación de aguas, la hidrogenación selectiva de  $\text{NO}_x$ , la oxidación catalizada de compuestos orgánicos volátiles, la síntesis de Fischer-Tropsch, la síntesis de biodiesel, el reformado de metano, entre otros.

Los aerogeles de carbono (CA) y los xerogeles de carbono (CX) son materiales porosos obtenidos por carbonización de geles basados en polímeros orgánicos. La polimerización catalítica de resorcinol con formaldehído en presencia de un solvente siguiendo el método de Pekala es el proceso más ampliamente estudiado para sintetizar estos materiales carbonosos [10, 11]. En la figura 2-1 se muestra un esquema general para la reacción propuesta por Pekala [11]. La formación del del orgánico podría separarse en dos etapas, la primera en la que el resorcinol realiza un ataque nucleofílico sobre el formaldehído adicionando grupos  $-\text{CH}_2-\text{OH}$  al anillo en las posiciones 2 y 4; la segunda etapa comprende la formación de puentes tipo éter entre un grupo  $-\text{CH}_2-\text{OH}$  de un producto de policondensación generado en la etapa uno con otra



molécula igual. Este enlace tipo éter es el responsable del entrecruzamiento del polímero, por ende el responsable de la formación de estructura porosa en el gel.

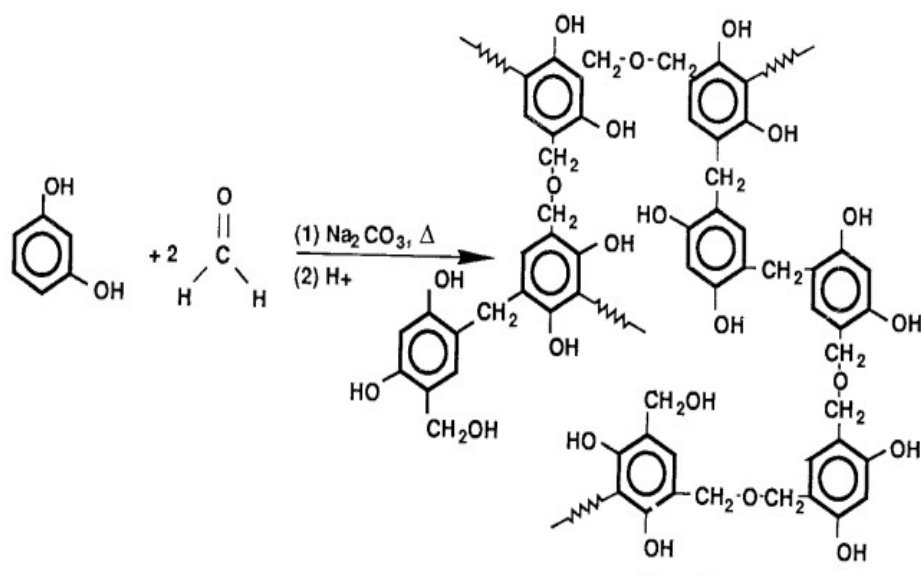


Figura 2 - 1 Esquema de la reacción de policondensación entre resorcinol y formaldehído. Tomado de Pekala [11].

La diferencia entre el procedimiento de obtención de CA y CX se encuentra en la etapa de secado, donde el exceso de disolvente se elimina del hidrogel para obtener el gel orgánico. Para CA, el solvente se elimina por extracción supercrítica de  $\text{CO}_2$ , un método que mantiene la estructura microporosa obtenida en la etapa de gelificación. Cuando el disolvente se elimina mediante secado por convección, el gel orgánico resultante produce CX. En este caso, la macroporosidad y la mesoporosidad se suelen conservar, mientras que la microporosidad a menudo colapsa. Los productos de policondensación de resorcinol-formaldehído se consideran polímeros fabricados por el hombre (polímeros sintéticos)[12].

Los polímeros naturales como la celulosa, alginato y almidón muestran características interesantes como materias primas, aditivos o aglomerantes en la preparación de los polímeros elaborados para la obtención materiales carbonos en el laboratorio debido a su baja o nula toxicidad, bajo costo y disponibilidad [13-15]. Entre los mencionados anteriormente, el almidón es un polisacárido abundante, comestible y bien conocido que se encuentra en las hojas, semillas y tubérculos de muchos vegetales. La versatilidad en el procesamiento del almidón lo convierte



en un aglutinante prometedor, materia prima para preparar matrices estables y gránulos microscópicos con múltiples usos [16-19]. En la figura 2 -1 se presenta un esquema de la posible interacción entre el almidón en presencia del producto de policondensación resorcinol - formaldehído antes de la etapa de entrecruzamiento y la posible reacción que ocurriría en presencia de almidón generando entrecruzamiento diferentes a los generados entre los polímeros mismos [20]. Bakierska et. al. sintetizaron aerogeles de carbono utilizando diversos tipos de almidón y se obtuvieron materiales de carbono adaptados con microporosidad desarrollada y características en función de las etapas de secado y carbonización realizadas [21].

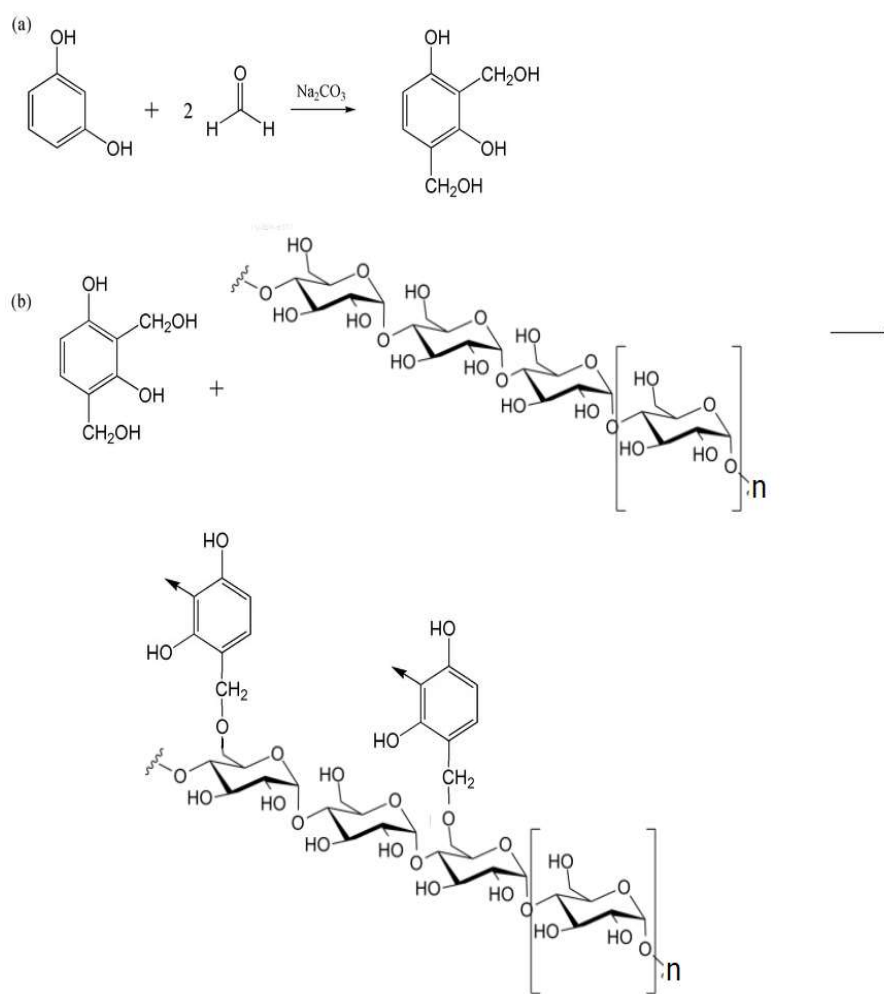


Figura 2 - 2 a) Reacción de policondensación de Resorcinol – formaldehído b) Entrecruzamiento con el almidón.



Una de las principales ventajas de los materiales CA y CX es que su estructura porosa se puede controlar y adaptar para adaptarse a aplicaciones específicas modificando las condiciones de preparación. Muchos estudios que tratan el efecto de las diferentes variables sintéticas sobre las propiedades porosas de los sólidos CA y CX resultantes se pueden encontrar en la literatura. Específicamente, las influencias más altas se producen al cambiar la concentración y la naturaleza de los diferentes reactivos, como el uso de derivados de benceno hidroxilados (fenol, cresol, catecol, ácido tánico, etc.), aldehídos (furfural, benzaldehído, etc.) y catalizador básico o ácido ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ , etc.). Además, algunos autores han propuesto el uso de aditivos en las soluciones precursoras de geles de carbono para controlar la etapa de gelificación y evitar la contracción durante el secado, adaptando así las propiedades superficiales del sólido final [22-24]. Bakierska, et. al., prepararon aerogeles de carbono a través de un proceso de gelatinización de almidones naturales (papa, maíz y arroz) y encontró una porosidad bien desarrollada y una gran área de superficie, siendo la microporosidad el principal contribuyente [21].

El glicerol es un coproducto de múltiples procesos de producción de compuestos químicos. El más conocido es la producción de biodiesel, pero también se produce en grandes cantidades en la producción industrial de ácidos grasos, saponificación de ésteres, entre otros [25-28]. Dada su enorme producción mundial, presenta un bajo costo si se compara con la mayoría de las materias primas comúnmente usadas. Presenta propiedades químicas muy interesantes en uso farmacológico y químico a nivel de síntesis debido a su estructura, siendo un compuesto de relativa baja masa molecular con tres grupos hidroxilo que permiten la formación de puentes de hidrógeno intra e intermolecular, fomentando así la solubilidad de moléculas polares [28]. Debido a esto ha sido usado desde solvente hasta aditivo en diferentes preparaciones. Con el fin de mejorar la economía de los procesos mencionados anteriormente, es deseable convertir el glicerol en productos con valor agregado [29]. Las reacciones de acetalización o transacetalización para la producción de acetales de glicerol son procesos que pueden agregar valor. Estos acetales presentan aplicaciones como aditivos de diésel, solventes de baja toxicidad para pinturas y productos farmacéuticos, en síntesis de insecticidas y en formulaciones de tintas a base de agua [30-32]. La presencia de glicerol y un aldehído muy reactivo e inestable en medio acuoso como el formaldehído y el glicerol forma dos posibles acetales (figura 2-3), estructuras reactivas que, en una posible reacción de polimerización con otro nucleófilo como el resorcinol,



debería estabilizar y modificar significativamente la estructura del gel orgánico que se formaría en ausencia de este. Dichos acetales reaccionarían con el primer producto de policondensación entre resorcinol – formaldehído de manera similar a la reacción del almidón tal y como se muestra en la figura 2-3, generando otro tipo de poros en el gel final e incluyendo cadenas alifáticas de 2 y 3 átomos de carbono.

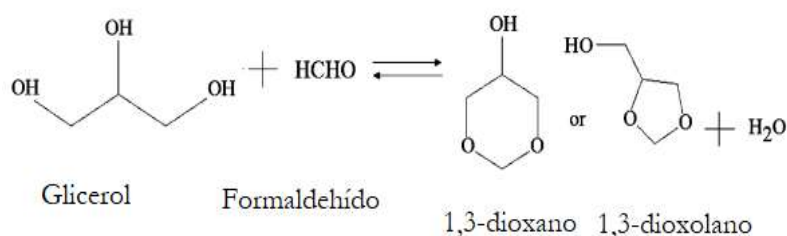


Figura 2 - 3 Reacción de glicerol y formaldehído

Otro tipo de materiales carbonosos altamente investigados principalmente en procesos de adsorción son los carbones activados, que se caracterizan por ser sólidos con un alto grado de porosidad y una elevada superficie [33, 34]. La estructura de los carbones activados se caracteriza por tener un porcentaje dominante de capas de grafeno desordenadas responsables de dar carácter de no grafitizable a este tipo de materiales, esto supone que el material no pasó por un estado fluido durante el proceso de carbonización [35, 36]. Cuando el precursor carbonoso se trata de un material de origen vegetal, fragmentos de la estructura macromolecular permanece durante la pirólisis (La pirólisis se entiende como un proceso de descomposición térmico de un material en ausencia de oxígeno o cualquier otro reactante.) dado que se produce un entrecruzamiento que se ve afectado sólo por la pérdida de pequeñas moléculas durante el proceso térmico [37]. Dicho entrecruzamiento es el responsable de la rigidez que pueda llegar a presentar el material, desfavoreciendo el posible ordenamiento de las capas grafénicas generando así estructuras altamente porosas [38, 39].

Para la elaboración de carbones activados se tienen en cuenta los siguientes factores: buena disponibilidad del precursor bien sea de origen vegetal o de origen mineral, bajo contenido en materia inorgánica entendida como bajo contenido de cenizas para carbones extraídos del subsuelo o bajo contenido mineral para fuentes carbonosas vegetales, bajo valor económico, y



alto contenido en carbono fijo [40, 41]. Teniendo presente los factores ya mencionados, en este trabajo se utiliza cuesco de palma africana (*Elaeis Guineensis*), residuo que se genera en la extracción de aceite de palma como precursor de biodiesel en Colombia. El sector palmero en Colombia produce cerca 3 Mt/año de racimo de palma africana, y solo cerca 20 % del peso del racimo corresponde el aceite extraído, el 80 % restante es residuo (humedad, fibra, almendra, raquis y cuesco de palma) [42]. Después de Malasia, Indonesia y Nigeria, Colombia se posiciona como el cuarto productor de palma de aceite en el mundo y el primero en América [43]. Actualmente hay sembradas en el mundo cinco millones de hectáreas de palma africana que representan 18 millones de toneladas de producción anuales. Según informes de Fedepalma, en Colombia hay más de 500.000 hectáreas de cultivo de la palma de aceite y la producción asciende a 600.000 toneladas anuales [43, 44]. Se calcula que por año se producen como residuos aproximadamente cuatro millones de toneladas de cuesco de palma [45]. Carbones activados han sido utilizados como soportes catalíticos, y se ha encontrado que en ocasiones los grupos funcionales en la superficie no son los ideales para el anclaje de la fase activa que se suele impregnar en medio acuosos. Debido a esto se han modificado carbones activados con diferentes agentes oxidantes como ácidos fuertes y algunas bases como peróxido de hidrógeno con el fin de generar puntos de anclaje [46]. Es por esto por lo que el aprovechamiento del cuesco de palma africana y la búsqueda de dar valor agregado a materias primas de origen nacional preparando un carbón activado y modificando su superficie se postulan como línea de investigación en este trabajo.

Otro material carbonoso con propiedades interesantes como su alta resistencia mecánica y térmica es el denominado coque metalúrgico que se emplea en la producción de acero [47]. El hierro metálico se obtiene mediante la reducción del mineral en el alto horno utilizando diferentes materias primas en las que se resaltan principalmente el coque y la piedra caliza [48]. Usualmente, el coque tiene la doble función de ser un agente reductor y combustible. El coque se obtiene por pirólisis de carbones bituminosos en atmósferas inertes o de bajo contenido de oxígeno [48, 49]. Teniendo en cuenta la experiencia obtenida por años en el Laboratorio de investigación en Combustibles y Energía – LICE, de la Universidad Nacional de Colombia, se optó por trabajar y estudiar el coque producido por pirólisis de un carbono bituminoso medio volátil oriundo del departamento de Boyacá, con el fin de evaluar sus propiedades como posible soporte catalítico.





Teniendo en cuenta lo anteriormente mencionado, se busca generar materiales carbonosos partiendo de carbones de diferente naturaleza o de carbonizados sintéticos con propiedades que los postulen como posibles soportes catalíticos. Las propiedades interesantes que presentan el almidón y el glicerol en posibles reacciones para la formación de nuevos materiales con estructura carbonosa, como la porosidad bien desarrollada que genera el almidón en los aerogeles orgánicos como materia prima de carbono, el hecho de la poca evidencia en la literatura de polisacáridos que influyan en carbonizados de polímeros de resorcinol-formaldehído, las ventajas que presenta el glicerol como aditivo y/o aglomerante y sus propiedades químicas frente a una aldehído altamente reactivo como lo es el formaldehído, una investigación sistemática para generar microporosidad en xerogeles de carbono con el fin de obtener materiales con propiedades similares se presenta en este capítulo. Se agregaron diferentes concentraciones de almidón y glicerol en las preparaciones de los polímeros de resorcinol - formaldehído para analizar el efecto en su estructura porosa y establecer si se pueden usar para adaptar las propiedades porosas. Se prepararon CA y CX para evaluar las diferencias de los métodos de secado.

Adicionalmente, se presenta la preparación y caracterización carbonos activados obtenidos a partir de cuesco de palma y un coque obtenido a partir de un carbón mineral y se comparan algunas propiedades de estos con los materiales carbonosos denominados sintéticos como lo son los aerogeles y xerogeles.

## 2.2 Metodología

### 2.2.1 Síntesis de aerogeles y xerogeles de carbono

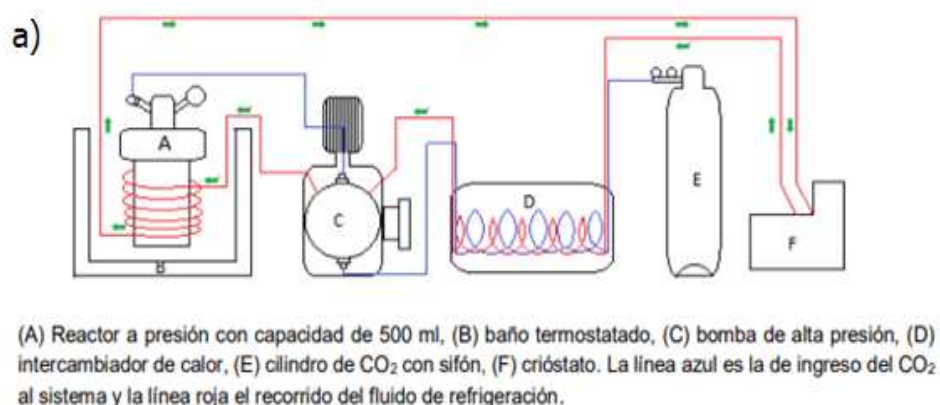
Los xerogeles orgánicos (geles sin carbonizar) se sintetizaron mediante la policondensación de resorcinol y formaldehído (con una relación molar de 1: 2), carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) como catalizador, *almidón* y *glicerol* como aglomerantes y agua como disolvente, según el procedimiento descrito por Job et. al. [50].



Se disolvieron 9,910 g de resorcinol, una cantidad conocida de almidón o glicerol y 0,036 g de carbonato de sodio (relación molar resorcinol/catalizador de 300) en 18,8 ml de agua bajo agitación continua. Después de 20 minutos, la solución de pH se estabilizó (~ 6,7) y se agregaron 13,5 mL de formaldehído. La solución de gel orgánico (OGS) se vertió en viales de vidrio cilíndricos cerrados y se mantuvo durante 24 horas a temperatura ambiente y 120 horas a 333 K. La concentración de almidón o glicerol empleada en los aerogeles y en los xerogeles se estableció de acuerdo con la cantidad en peso de resorcinol, trabajando con 0,496, 0,991 y 1,487 g (5, 10 y 15% respectivamente de almidón o de glicerol). Después de la etapa de gelificación, se obtuvo un sólido rojo oscuro y se denominó gel orgánico [50]. Después de la etapa de gelificación, el gel orgánico se pirolizó bajo flujo de nitrógeno en un horno tubular (100 ml/min). El programa de calentamiento incluía una rampa de 5 K/min a 473 K, manteniendo 30 min y una segunda rampa de 10 K/min hasta 1073 K manteniendo esta última temperatura durante 3 h.

Se prepararon CA siguiendo con exactitud la metodología descrita anteriormente para xerogeles de carbono, pero hasta la etapa de obtener geles orgánicos. Se realizó un intercambio controlado de agua-acetona, el cual consistió en sumergir los geles orgánicos en acetona por 3 días, reemplazando el solvente cada 12 h. Los materiales se secaron bajo condiciones supercríticas de CO<sub>2</sub> (11 MPa y 308 K) y las condiciones de pirólisis fueron las mismas que para los xerogeles de carbono. En la figura 2-4 a y b se observan el esquema de funcionamiento del equipo de secado supercrítico y una foto del equipo trabajado.





(b)



Figura 2 - 4 a) Esquema de funcionamiento y b) equipo utilizado para el secado supercrítico. Tomado de Briceño [51].

Se prepararon 11 muestras, cuatro CA, cuatro xerogeles con almidón denominados CX y tres con glicerol, denominados GLI5, GLI10 y GLI15; el número significa el porcentaje en peso de glicerol empleado respecto a la cantidad de resorcinol inicial. El número junto al acrónimo CX o CA significa la concentración en peso de almidón. La muestras preparadas se presentan en la tabla 2-1.



Tabla 2 - 1 Acrónimos de los aerogeles y xerogeles preparados

Muestra	Tipo	% almidón	% glicerol
CAB	Aerogel	0	0
CA5	Aerogel	5	0
CA10	Aerogel	10	0
CA15	Aerogel	15	0
CXB	Xerogel	0	0
CX5	Xerogel	5	0
CX10	Xerogel	10	0
CX15	Xerogel	15	0
GLI5	Xerogel	0	5
GLI10	Xerogel	0	10
GLI15	Xerogel	0	15

## 2.2.2 Preparación de carbones activados

Se preparó un carbón activado a partir de un cuesco de palma africana. En un reactor tipo banco se introdujeron 1000 g de cuesco de palma con tamaño de partícula inferior a 1 cm. El carbonizado del cuesco se realizó por 240 min a 873 K mediante una rampa de 10 K/min en un flujo de N<sub>2</sub> de 150 mL/min. A continuación, se llevó a cabo el proceso de activación por 90 min a 1173 K empleando una rampa de 10K/min y un flujo de CO<sub>2</sub> de 150 mL/min. Una vez pasados los 90 minutos se suspendió el flujo de CO<sub>2</sub> y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente con un flujo de N<sub>2</sub> de 50 mL/min. Se llevó la totalidad de la muestra con ayuda de un molino de bolas a tamaño de partícula inferior a 600 µm. El carbón activado obtenido se denomina AC.

Para la modificación del carbón activado con HNO<sub>3</sub>, se utilizó una muestra del carbón activado producido a partir del cuesco de palma por la metodología inmediatamente descrita. El AC fue secado durante 24 h en horno a 383 K. 80 g de AC secos fueron sumergidos en 500 mL de HNO<sub>3</sub> a 65% (grado analítico) y se calentó a 313 K. Una vez alcanzada la temperatura se mantuvo en agitación a 400 rpm con un agitador magnético por 60 min. Pasado el tiempo, se filtró y se lavó con abundante agua destilada hasta obtener un valor de pH estable (6,5) [52]. El material resultante se denominó NC.



Para la modificación con  $H_2O_2$  se empleó una muestra de AC la cual fue previamente secada en un horno a 383 K. 80 g de la muestra seca fueron surgidos en 500 mL de  $H_2O_2$  al 30% en peso [53]. Se utilizó un agitador magnético a 400 rpm por 12 h a temperatura ambiente. Pasado el tiempo, se filtró con agua destilada y realizaron múltiples lavados hasta obtener un pH constante [54]. El material obtenido se denominó PC

### 2.2.3 Preparación de un carbonizado a partir de un carbón de origen mineral.

Partiendo de la experiencia obtenida en trabajos previos del LICE, se utilizó un carbón bituminoso alto volátil del departamento de Boyacá-Colombia y se le realizó una pirólisis a 1173 K con un flujo de  $N_2$  de 150 mL/min. Se empleó una rampa de temperatura de 30 K/min. Se utilizaron 3000 g de carbón que se introdujeron en un reactor tipo banco. El producto obtenido se trituró y pasó por una serie de tamices Tyler hasta que la totalidad de la muestra tuviera una dimensión principal igual o inferior 225  $\mu m$  [55].

## 2.3 Resultados y discusión

### 2.3.1 Difracción de rayos X

#### 2.3.1.1 Almidón como aglomerante

Los difractogramas de rayos X de las muestras se presentan en la figura 2-5. Se observan las características típicas de materiales carbonosos: los planos (002) y (100) a 25 ° y 44 ° 2 $\theta$  grados respectivamente. El pico de difracción (002) se debe al ordenamiento de los anillos aromáticos y el (100) se atribuye al grado de condensación de anillos aromáticos. La banda (002) también se atribuye al apilamiento de láminas de grafeno mediante las fuerzas de Van der Waals [56, 57]. El CAB muestra picos más intensos que el CXB como era de esperarse, dado que el secado supercrítico conserva la estructura microporosa del polímero. CA5, CA10, CA15 y CX5 muestran difractogramas similares con picos amplios y definidos con centros alrededor de 25 ° y 44 ° 2 $\theta$  grados, mientras que los difractogramas de CXB, CX10 y CX15 ilustran muy poca cristalinidad, lo cual sugiere que estos materiales tienen un grado de orden inferior entre todos los demás. Esta diferencia se atribuye principalmente al secado en la etapa de formación de gel



orgánico. CX5 es un caso singular dado que presenta un difractograma similar a la serie CA. En CX, la evaporación del solvente al calentar el gel húmedo produce un colapso de la estructura del poro debido a los cambios en la tensión superficial del solvente en la formación de la interfaz vapor-líquido [58]. Este colapso da como resultado una gran contracción del gel, que se forma en la mayoría del polímero con un menor grado de orden. El almidón en el 5 por ciento logra mantener la estructura de poros en cierta proporción y evitando de esta manera el colapso de la estructura formada durante la gelificación. Un caso particular y que merece la pena detallar es el material CX5, que, a pesar de su naturaleza xerogel, presenta intensidades de líneas de difracción similares a las de la serie de los Aerogeles de carbono. Por lo tanto, la adición de 5 % p/p de almidón mantiene la estructura de poros del gel orgánico durante el secado por convección, evitando así el colapso de la estructura. Este resultado es la primera evidencia de la influencia de la inclusión del polisacárido durante la formulación de gel orgánico en las características de los xerogeles de carbono obtenidos.

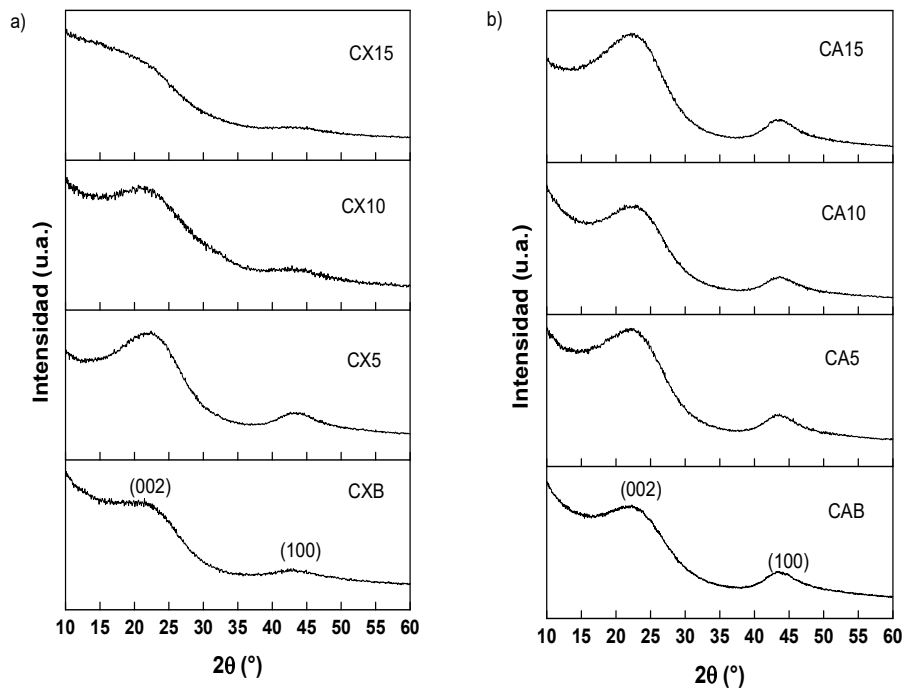


Figura 2 - 5 Difractogramas de los xerogeles de carbono (a) y aerogeles de carbono (b) preparados con adición de almidón como aglomerante.



En la tabla 2-2 se presenta un resumen de las propiedades estructurales y los parámetros de red de las muestras. CXB y CAB tienen prácticamente la misma altura de cristalito ( $L_c$ ) y los valores calculados de Nave que indican que, en ausencia de almidón, la etapa de secado no tiene influencia en las capas de grafeno apiladas. Sin embargo, CAB presenta un espaciado entre capas más bajo ( $d_{002}$ ) y un mayor diámetro de cristalito ( $L_a$ ) y un valor R que CXB. El valor del espaciado entre capas es mayor cuando se organizan menos capas gráficas en la estructura carbonosa. Evidentemente, un mayor diámetro de cristalito es indicativo de una mayor cristalinidad del material y, finalmente, el valor R está directamente relacionado con la concentración de capas de grafeno individuales dentro de una muestra dada, mientras que los valores R más bajos son indicativos de las concentraciones más altas de capas [59]. Estos resultados confirman que, en ausencia de almidón, la etapa de secado de los geles orgánicos influye en las propiedades estructurales del carbono obtenido, de tal manera que el secado por convección produce un material menos cristalino y organizado.

Aunque tal influencia de la etapa de secado se mantiene en la serie de materiales preparados con almidón, la inclusión de este aglomerante produce algunos cambios en los parámetros de la red de los materiales con almidón respecto a los de los materiales sin la inclusión almidón.

Los valores de  $L_c$  parecen disminuir en las muestras de CX y aumentar en las de CA. Aunque las diferencias son pequeñas y no es evidente una tendencia con la cantidad de almidón incorporada, parece que la presencia de almidón genera cambios en el apilamiento de capas de grafeno teniendo en cuenta secado realizado.

De manera similar, la presencia de almidón conduce a valores más bajos de  $L_a$  y R en la serie de materiales CX, mientras que se observa lo contrario para los CA. Estas observaciones señalan que la presencia y concentración de almidón durante el proceso de policondensación de resorcinol y formaldehído influye en la estructura del hidrogel orgánico formado. La estructura de dicho hidrogel modificado se ve afectada de manera diferente por los dos métodos de secado aplicados. El convectivo genera después de la pirólisis materiales menos cristalinos, mientras que los más cristalinos se obtienen del secado supercrítico. Por lo tanto, podemos considerar que la presencia de almidón en el hidrogel de resorcinol - formaldehído durante el secado por convección interfiere con la formación de las capas de carbono, lo que resulta en tamaños de



cristalito más pequeños, mientras que durante el secado supercrítico facilita el crecimiento de cristalitas, tanto en altura como en diámetro ( $L_c$  y  $L_a$ ).

Curiosamente, aunque la introducción de una gran concentración de almidón (15%) da como resultado xerogeles de carbono con un valor R más bajo, características de un número menor de capas de grafeno individuales, esto significa, un material menos cristalino, la introducción de una menor cantidad de el almidón da valores R o similares más altos que los del material CXB. De hecho, las muestras de CX5 tienen un valor R de 1,28, comparable al del aerogel de carbono preparado sin almidón, CAB, 1,23. Esta similitud sugiere que el grado de cristalinidad entre ambas muestras también es similar, como se visualiza desde sus difractogramas (figura 2-2).

Tabla 2 - 2 Parámetros de red para CX y CA

Muestra	d002 (Å)	Lc (Å)	La (Å)	Nave	R
CXB	4,0	11,6	29,1	4	1,14
CX5	4,0	11,2	28,1	4	1,28
CX10	4,0	10,2	24,3	4	1,15
CX15	4,0	11,4	23,3	4	1,06
CAB	3,8	11,7	31,4	4	1,23
CA5	3,8	12,4	35,3	4	1,37
CA10	3,8	12,7	34,3	4	1,41
CA15	3,8	12,4	34,3	4	1,42

#### 2.3.1.2 Glicerol como aglomerante

En la figura 2-6 se observan los difractogramas con adición de glicerol en porcentajes de cero a quince por ciento. De manera general y por tratarse de sólidos libres de materia mineral se observan los picos de difracción típicos alrededor de  $24^\circ$  y  $44^\circ 2\theta$ , correspondientes a los





planos 002 y 100 explicados anteriormente. Los materiales obtenidos al adicionar glicerol también se son xerogeles de carbono, dado que fueron obtenidos mediante un secado convectivo. Dicho esto, se puede hacer una comparación directa entre la serie CX y la serie GLI. De primera mano se observa que los difractogramas de xerogeles con glicerol mantienen una forma muy similar a la de xerogeles sin adición de ningún aditivo, CXB, indicando que la estructura obtenida por la adición de glicerol no se afecta tan significativamente como lo es con la adición de almidón. Sin embargo, se aprecia que la intensidad de los picos a  $24^\circ$  y  $44^\circ 2\theta$  va disminuyendo a medida que aumenta el porcentaje del aditivo, comportamiento semejante al observado por la adición de almidón.

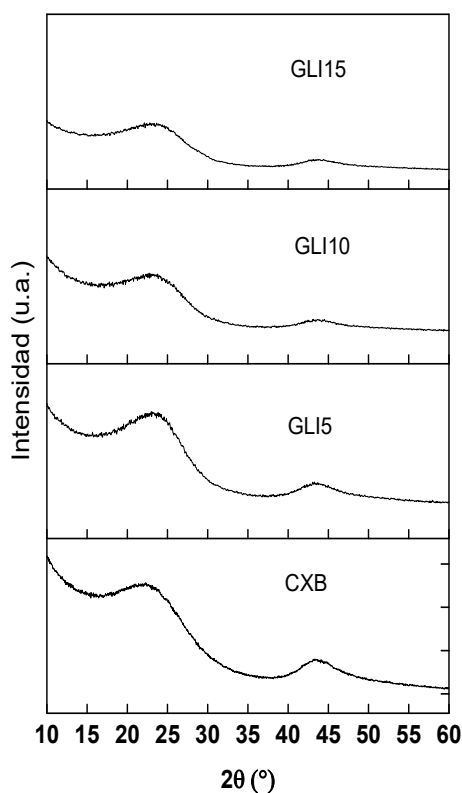


Figura 2 - 6 Difractogramas de los xerogeles de carbono preparados con glicerol como aglomerante

En la tabla 2-3 se presentan los parámetros de red para los xerogeles con adición de 5 % almidón con los diferentes secados, el convectivo y el supercrítico, y para los materiales con adición de



glicerol, esto con el fin de facilitar su comparación. Los valores para el espacio interplanar  $d_{002}$  se mantiene en un valor alrededor de  $\sim 4 \text{ \AA}$ , por ende, al realizar el cálculo del número de capas gráficas se obtiene que es el mismo para todos los materiales preparados, indicando que estos parámetros no se ven afectados por la adición de ninguno de los dos aditivos estudiados o por el tipo de secado empleado. El valor de altura de cristalito  $L_c$  es mayor para el material obtenido por el secado supercrítico, comportamiento que se atribuye a las ventajas que presenta este tipo de metodología en la producción de este tipo de sólidos. De igual manera que en el análisis de la tabla 2.1, podemos observar que los valores de  $L_c$  por la adición de almidón o glicerol prácticamente no se ven afectados y se mantienen alrededor de  $\sim 11,1 \text{ \AA}$ . En los valores de diámetro de cristalito sí logra ver una tendencia. A medida que se aumenta el porcentaje de glicerol este parámetro va disminuyendo. Este comportamiento sugiere que, a nivel de ordenamiento gráfico, el almidón y la glicerina al 5% no interfieren en la formación de los cristalitos que se forman en CXB por el secado convectivo, pero si aumentan las porciones de capas gráficas libres en la estructura carbonosa, formándose un poco más con una adición de 5 % de almidón; esto se puede deducir por el parámetro  $R$ . Es evidente como el material con adición de almidón y secado supercrítico presenta mejores características estructurales, entendidas como valores más altos en los parámetros que indican mayor grado de ordenamiento.

---

**ÁMBITO- PREFIJO****GEISER**

Nº registro

**00008744e2000053429****CSV****GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe****DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN****<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>****FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO****27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular**

Tabla 2 - 3 Parámetros de red para los xerogeles obtenidos con adición de almidón y glicerol

Muestra	d002 (Å)	Lc (Å)	La (Å)	Nave	R
CXB	4,0	11,6	29,1	4	1,14
CX5	4,0	11,2	28,1	4	1,28
CA5	3,8	12,4	35,3	4	1,37
GLI 5	3,9	11,3	27,2	4	1,20
GLI 10	3,9	11,2	25,4	4	1,17
GLI 15	3,9	11,1	24,2	4	1,05

### 2.3.1.3 Carbones activados

En los materiales lignocelulósicos naturales como el cuesco de palma, sobresalen tres diferentes estructuras químicas: estas son la celulosa polimérica lineal, la hemicelulosa de cadena lateral y las estructuras metiladas aromáticas de la lignina. Estas están conectadas entre sí con enlaces de diferentes tipos que forman una matriz compleja compuesta de microfibrillas cristalinas de 2 a 5 nm de diámetro. Dicha matriz entre sus microfibrillas está compuesta principalmente por hemicelulosa, y la lignina proporciona el material de refuerzo que solidifica la pared celular que rodea las estructuras poliméricas. Las microfibrillas en las paredes celulares se forman a partir de cadenas de celulosa que se alinean y se suelen mantener unidas por enlaces tipo puente de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de las unidades de glucosa que se repiten. Las microfibrillas están conectadas por celulosa amorfa, mientras que la hemicelulosa y la matriz principal está rodeada por lignina y algo de hemicelulosa.

La pirólisis de estos materiales fomenta reacciones de deshidratación y deshidrogenación gradual, con la ruptura y destrucción de los enlaces tridimensionales entre los diferentes componentes químicos que forman un esqueleto de capas grafénicas desorganizadas. Esta descomposición de la matriz natural conserva en cierto grado las relaciones estructurales entre el precursor y el producto de carbón final. Se ha demostrado que el aumento de temperatura



aumenta el grado de organización de las capas grafénicas y a su vez destruye la mayoría de los grupos funcionales que se generan en la superficie durante la pirólisis. Dado que en este trabajo se desea elaborar materiales con propiedades superficiales que puedan tener algún tipo de aplicabilidad, preferiblemente como soporte catalítico, se realiza una pirólisis y una posterior activación que genere grupos funcionales altamente oxigenados que puedan funcionar como puntos de anclaje de una varias fases activas.

En la figura 2-7 se observan los difractogramas para los carbones activados preparados a partir de cuesco de palma. Los tres sólidos presentan difractogramas característicos de materiales carbonosos con poco orden grafítico y presencia de compuestos inorgánicos dentro de su estructura. El difractograma de AC se observan los dos picos anchos a  $24^\circ$  y  $46^\circ 2\theta$ , correspondientes los planos 002 y 100 respectivamente. Adicionalmente se observan al menos ocho picos distinguibles. Estos corresponden principalmente a picos característicos de  $K_2CO_3$  alrededor de  $26^\circ(002)$ ,  $36^\circ(112)$  y  $50^\circ(222) 2\theta$ , y  $Na_2CO_3$  en  $21^\circ(110)$ ,  $37^\circ(112)$ ,  $40^\circ(202)$  y  $42^\circ(221) 2\theta$ . Estas señales se atribuyen a esos carbonatos que posiblemente se forman durante la descomposición de la matriz compuesta por celulosa, hemicelulosa y lignina en presencia de sodio y potasio que están disponibles a nivel celular en el cuesco de palma en porcentajes hasta del 4%. Cabe resaltar los picos intensos en  $21^\circ$  y  $26^\circ 2\theta$  dado que son los más intensos y son los que se ven significativamente afectados por los tratamientos con peróxido de hidrógeno y ácido nítrico. En el espectro de PC, se observa una gran disminución de la carga mineral que se identificó en AC. Esto debido a que ese tratamiento se caracteriza por oxidar levemente la superficie y ser un tratamiento fuertemente desmineralizador. Es por esto por lo que sólo se observa el pico a  $26^\circ 2\theta$  correspondiente al plano (002) de  $K_2CO_3$ . En el difractograma se observa un aumento drástico del pico a  $26^\circ 2\theta$  y se observan picos a  $21^\circ$ ,  $36^\circ$  y  $50^\circ 2\theta$ , señales ya identificadas. Este comportamiento se atribuye al fuerte efecto oxidante que tiene es ácido nítrico sobre materiales carbonosos. Podría decirse que en NC se atacó principalmente la matriz carbonosa mientras que en PC se observó un proceso de desmineralización.



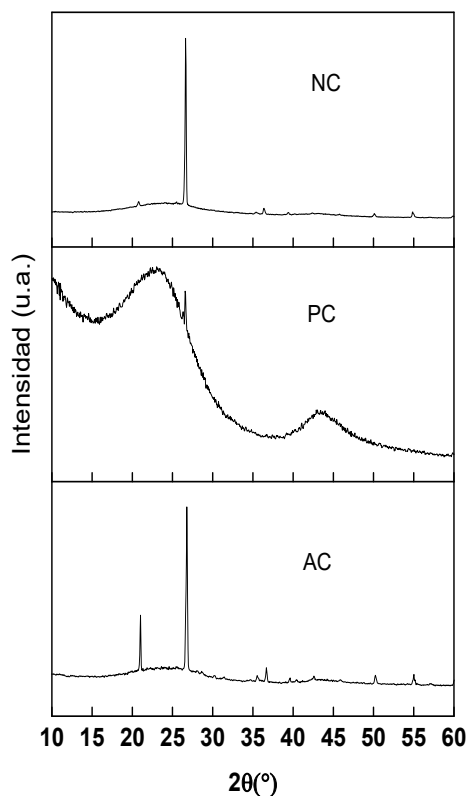


Figura 2 - 7 Difractogramas del carbón activado y sus productos obtenidos por modificación con  $\text{H}_3\text{NO}_3$  (NC) y  $\text{H}_2\text{O}_2$  (PC).

Para analizar la estructura gráfica de los carbones activados, se analizan los parámetros calculados que se observan en la tabla 2.4. De primera mano se observa que los tres carbones activados tienen distancias interplanares y valores R similares, indicando que la proporción de capas gráficas ordenadas es similar. Al analizar la altura de cristalito se observa que los carbones obtenidos por los dos tratamientos realizados a AC, PC y NC, presentan un valor mayor, el cual se ve reflejado en un número de capas promedio por cristalito. el diámetro de cristalito promedio disminuye en PC respecto a AC. Al ser el tratamiento con peróxido de hidrógeno más prolongado e invasivo sobre el bulk de la matriz carbonosa, el diámetro de cristalito entendido como capas gráficas más amplias será mayormente oxidado y por ende será menor. Para el caso del carbón activado tratado con ácido nítrico, los parámetros estructurales  $L_c$ ,  $L_a$ , y el parámetro R son mayores, indicando la obtención del carbón activado



y a su vez del material carbonoso preparado en este capítulo con mayor ordenamiento de capas gráficas en su estructura. Esto se explica por el ácido nítrico oxida fuertemente la superficie de la matriz carbonosa teniendo actividad preferencial sobre las capas exteriores que sobre el bulk del material. En este punto es necesario resaltar las desventajas experimentales que se encuentran al tratar con ácido nítrico, como lo son el tiempo de lavado del material el cual puede tardar de 6 a 8 semanas y la pérdida de masa atribuida a la oxidación de la matriz carbonosa. Para PC se calculó una pérdida de 28%, mientras que para NC una pérdida del 55%.

En la parte inferior de la tabla 2-4 se observan datos ya presentados, esto con el fin de comparar de manera más simple los parámetros estructurales calculados de los carbones activados con los parámetros de los xerogeles y aerogeles descritos anteriormente. El espaciado interlaminar es mayor para todos los materiales sintetizados en el laboratorio al compararse con los carbones activados preparados; lo mismo ocurre al comparar la altura de cristalito de los xerogeles y aerogeles con AC. Hay una diferencia muy notoria entre los diámetros de cristalito de los carbones activados y los materiales sintéticos, presentando valores muy superiores para los primeros. Esto se atribuye a que como se ha venido mencionando, la matriz multifibrosa logra conservar algo de su estructura incluso después de la pirólisis y los posteriores procedimientos de modificación. En el proceso de gelificación y curado de xerogeles o aerogeles se debe formar el polímero orgánico desde sus unidades básicas como lo son resorcinol y formaldehído, mientras que con los carbones activados se lleva a cabo un proceso de descomposición de una matriz natural de gran tamaño unida por diferentes tipos enlaces, covalentes, puentes de hidrógeno, heteroátomos, entre otros. La metodología de síntesis de geles orgánicos con y sin aditivos logra polímeros que después del proceso de carbonización tienen diámetros entre 23 – 35 Å y las metodologías de preparación de carbones activados logran mantener diámetros de cristalito de estructuras gráficas entre 37-68 Å. El número de capas gráficas logra ser cinco para PC y NC dado que son los materiales con mayor altura de cristalito de todos los materiales preparados. Este valor indica de nuevo que los tratamientos oxidativos dejan más disponible las estructuras organizadas dentro del bulk de los materiales, en este caso entendidas como la altura de los cristalitos.

---

**ÁMBITO- PREFIJO****GEISER**

Nº registro

**00008744e2000053429****CSV****GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe****DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN****<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>****FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO****27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular**

Tabla 2 - 4 Parámetros estructurales para los carbones activados preparados

Muestra	d002 (Å)	Lc (Å)	La (Å)	Nave	R
Cuesco	3,6	10,2	53,9	4	1,20
PC	3,7	14,0	36,9	5	1,22
NC	3,7	14,0	67,8	5	1,23
CAB	3,8	11,7	31,4	4	1,23
CXB	4	11,6	29,1	4	1,14
CX5	4	11,2	28,1	4	1,28
GLI 5	3,9	11,3	27,2	4	1,20

#### ▪ 2.3.1.4 Coque

En la figura 2.8 se observa el difractograma para el carbonizado obtenido a partir del carbón bituminosos medio volátil del departamento de Boyacá. Por las características del material de partida y las del material obtenido que presenta una gran dureza, este material se denomina 'coque'. En el difractograma se observan los dos picos característicos de materiales carbonosos en  $24^\circ$  y  $44^\circ 2\theta$ . Estos picos son de una gran anchura, típico de este tipo de materiales. Se logran distinguir al menos diez picos cristalinos provenientes de la materia mineral del carbón de partida. Estos picos corresponden principalmente a la difracción de los planos (100) y (331) de  $\text{SiO}_2$  en  $21^\circ$  y  $53^\circ 2\theta$ ; (111) el más intenso, (200) y (100) de  $\text{Na}_2\text{O}$  en  $26^\circ$ ,  $31^\circ$  y  $45^\circ 2\theta$  respectivamente. Se observan también pequeños picos en  $33^\circ$ ,  $41^\circ$ ,  $55^\circ 2\theta$  que corresponden a los planos (100), (112) y (311) de  $\text{K}_2\text{O}$ . La altura de cristalito calculada es de  $12,5 \text{ \AA}$ , valor que lo pone un poco más alto que los valores calculados para los materiales sintetizados en el laboratorio. El diámetro de cristalito es  $38,6 \text{ \AA}$  y al igual que con Lc, estaría entre los carbones activados y los xerogeles y aerogeles. Esto se atribuye principalmente a dos razones; la naturaleza del carbón, que al ser un carbón de origen mineral, presenta cierto grado de



ordenamiento generado por su envejecimiento natural y por la temperatura de pirólisis, la cual es mayor respecto a los otros materiales y esto genera un apilamiento grafénico mayor.

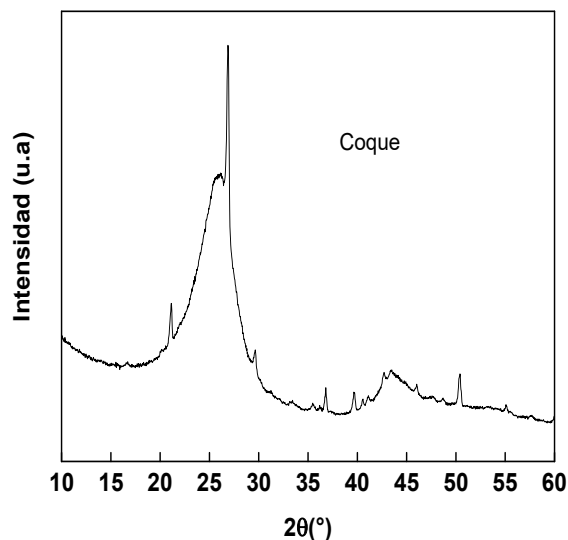


Figura 2 - 8 Difractograma del coque preparado

### 2.3.2 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica muy utilizada, apropiada y relevante para caracterizar el grado de cristalinidad de los materiales carbonosos [60-62]. Los espectros Raman de los carbonos se dividen comúnmente en regiones de primer orden ( $1000-1800\text{ cm}^{-1}$ ) y de segundo orden ( $2500-3400\text{ cm}^{-1}$ ). En la región de primer orden, se observan los modos de vibración de la estructura de grafito cristalino y las bandas D, asociados con la presencia de defectos cristalinos y estructura cristalina desordenada [63]. Para el grafito perfecto, solo hay una banda a aproximadamente  $1580\text{ cm}^{-1}$  (banda G), que corresponde al modo de vibración de estiramiento con simetría  $E_{2g}$  en las capas aromáticas del grafito cristalino [64, 65]. Cuando aumenta el grado de desorden, aparecen bandas adicionales inducidas por los defectos en la red microcristalina [60]. Aunque la denominación, el número y la interpretación de estas bandas aún son controvertidas, algunos trabajos proponen hasta cuatro bandas D [63, 66]. La banda en  $1350\text{ cm}^{-1}$ , llamada D1, corresponde a un modo de vibración de red gráfica con simetría  $A_{1g}$





y es atribuida a las imperfecciones tales como defectos y heteroátomos [65, 67]. La banda D2 ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ) siempre está presente si aparece D1 y su intensidad (expresada como el ancho de banda a mitad de la altura) disminuye con el aumento del grado de organización. Se asigna a una vibración de red análoga a la de la banda G pero con capas de grafeno que no se insertan directamente entre otras dos capas de grafeno [29]. La banda de  $1510\text{ cm}^{-1}$  (banda D3) generalmente aparece como una banda muy ancha alrededor de  $1500\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ . Se sugiere que se origina a partir de formas amorfas de carbonosa  $sp^2$ , como moléculas orgánicas aromáticas, fragmentos o grupos funcionales con dicha hibridación. Además, algunos autores sugieren que podría ser responsable de los sitios de reacción y, en consecuencia, de la reactividad de los carbonizados [68]. La banda de  $1245\text{ cm}^{-1}$  (banda D4) aparece generalmente en materiales muy mal organizados, como el hollín y carbones de muy bajo rango [69-71]. Dippel et.al. atribuyen esta banda a los sitios mixtos de carbonos con hibridación  $sp^3\text{-}sp^2$  en la periferia de los cristalitas o a las vibraciones de estiramiento de  $C - C$  y  $C = C$  de estructuras similares al polieno [72].

En la región de segundo orden, generalmente se observan cuatro bandas a aproximadamente  $2490$ ,  $2700$ ,  $2930$  y  $3240\text{ cm}^{-1}$ , debidas a los armónicos y la combinación de las bandas de la región de primer orden. La banda en  $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$  suele ser la más intensa y se atribuye al primer sobretono de la banda D1, ubicada en una posición correspondiente al doble de la posición del centro de la banda D1 ( $2 * D1$ ) [67, 73]. La banda en  $\sim 2930\text{ cm}^{-1}$  es la banda asignada a una combinación de los modos G y D1 característicos de las estructuras gráficas perturbadas ( $G + D1$ ). La banda de  $\sim 3240\text{ cm}^{-1}$  se asigna al primer sobretono de la banda D2 ( $2 * D2$ ) [67], y la banda en  $\sim 2490\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al primer sobretono activo de un modo de vibración inactivo de la red gráfica en  $1245\text{ cm}^{-1}$  ( $2 * D4$ ). Estas dos últimas bandas aparecen como hombros de las bandas ( $2 * D1$ ) y ( $G + D1$ ).

#### ▪ 2.3.2.1 Almidón y glicerina como aglomerantes

Los espectros Raman de los materiales de carbono preparados se presentan en la figura 2-9. En todos los materiales, se observan las bandas Raman típicas de materiales carbonosos desordenados [60]. Sin embargo, está claro las diferencias en la cristalinidad entre ambas series de carbonos, como lo demuestra su diferente relación de intensidad  $G / D1$  ( $\sim 1,25$  para xerogeles y  $\sim 0,95$  para aerogeles). Con el fin de obtener información sobre la influencia de la



etapa de secado y la adición de almidón como aglutinante en la cristalinidad del material final obtenido, una descomposición de los espectros de Raman de primer orden en cinco bandas (D4, D1, D3, G y D2) se llevó a cabo. En el procedimiento de ajuste, las posiciones D4 y G se fijaron en 1245 y 1593  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Esta metodología fue seleccionada de acuerdo con Kouketsu et al. [18] y debido a la relación G / D1 es en todos los casos  $<1,5$ . Un ejemplo gráfico de los resultados de la descomposición para cada serie de carbonos se presenta en la figura 2-7, y todos los parámetros de ajuste se muestran en la tabla 2.

---

**ÁMBITO- PREFIJO****GEISER**

Nº registro

**00008744e2000053429****CSV****GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe****DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN****<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>****FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO****27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular**

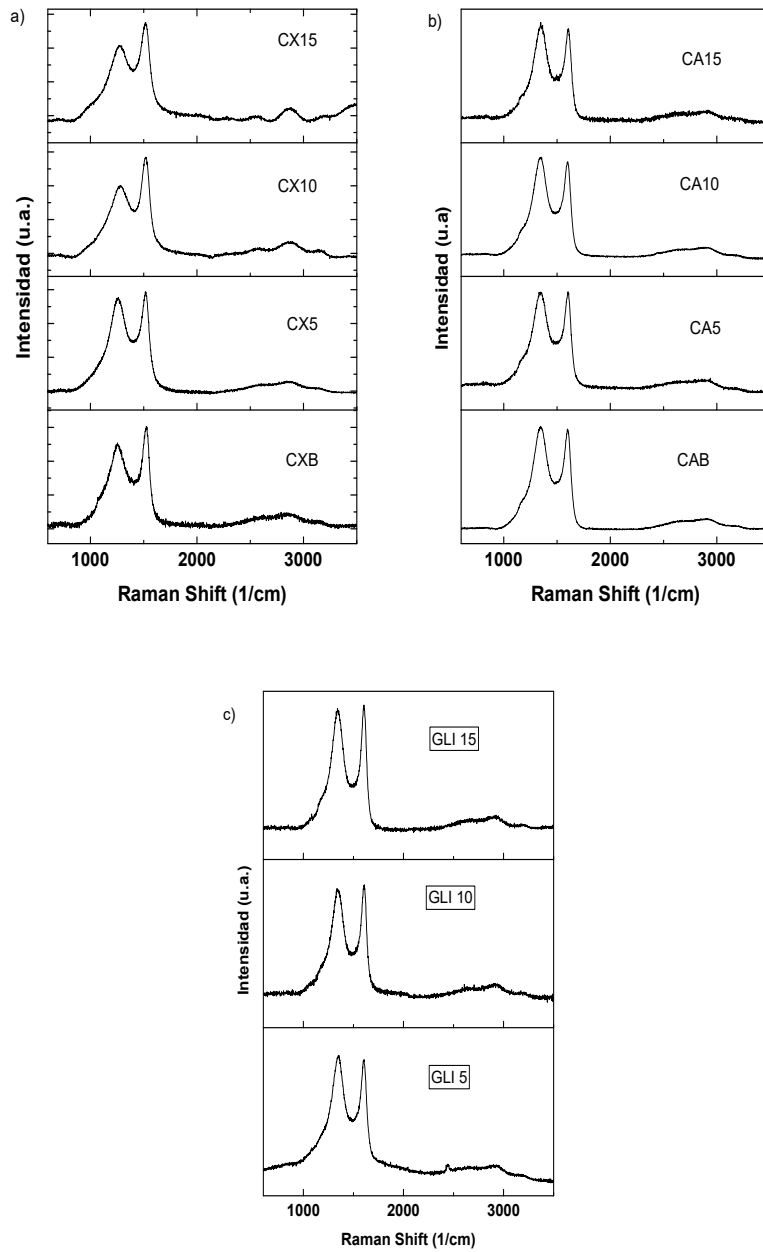


Figura 2 - 9 Espectros Raman de los materiales preparados: a) xerogeles de carbono con almidón, b) aerogeles de carbono con almidón, c) xerogeles con glicerina



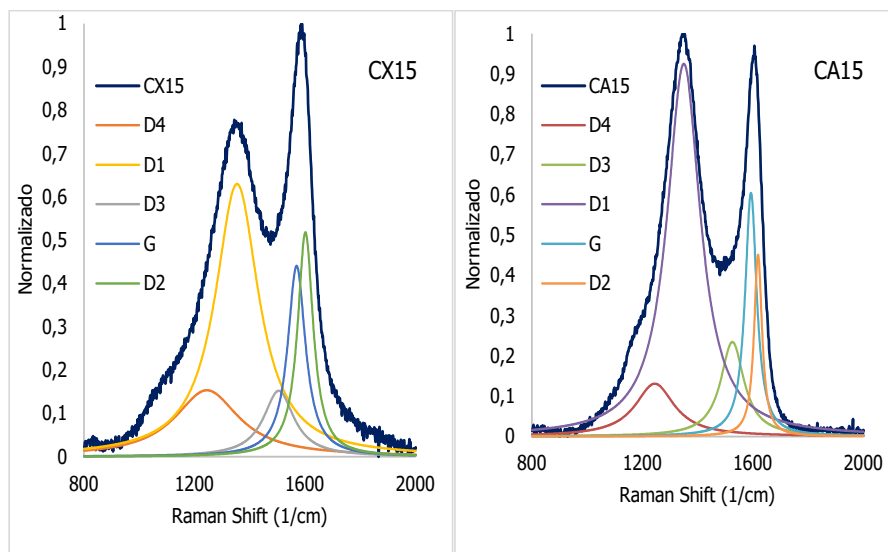


Figura 2 - 10 Descomposición de los espectros Raman de los materiales CX15 y CA15 utilizando la metodología propuesta por Kouketsu

La naturaleza carbonácea mal organizada se evidencia por la aparición de las bandas D3 y D4, y la superposición de las bandas D2 y G. El FWHM de la banda G es una medida utilizada con frecuencia del orden estructural de los materiales carbonosos y un valor decreciente indica una mejora en el orden [74]. La figura 2-10 muestra cualitativamente que la contribución de la banda G en CA15 es mayor que en CX15 y su FWHM es menor ( $51 \text{ cm}^{-1}$  contra  $78 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente), dando un indicio del mayor grado de ordenamiento por parte de los aerogeles de carbono frente a los xerogeles. Todos los valores de FWHM de la banda G (ver tabla 2-5) son más bajos que los obtenidos por Bar-Ziv et al. [69] en coques de petróleo, tendencia que evidencia un mayor grado de organización en los materiales de este estudio, aunque los coques informados en [69] se trataron a una temperatura más alta ( $1273 \text{ K}$ ). CX15 tiene la banda G más alta FWHM siendo el material estudiado con capas aromáticas menos organizadas, en buena concordancia con los resultados de DRX que se muestran en el numeral anterior. Varios estudios informaron que la disminución en el FWHM de las bandas G y D1 indica un grado creciente de grafitización del material carbonoso [67, 73, 74]. En consecuencia, en la tabla 2-5 se observa que los valores de FWHM de todas las muestras de aerogeles son más bajos que los de los xerogeles, tanto para los que tienen almidón como los que tienen glicerina en su estructura, lo que confirma el carácter más organizado de los materiales de CA en comparación



con los de CX. Estos resultados pueden explicarse por las ventajas del secado supercrítico frente al secado por convección.

Con respecto a la influencia de la adición de almidón, en los materiales CX se observa un incremento del FWHM de las bandas D4, D1, G y D2, mostrando una disminución en el grado de orden de los sólidos con la concentración de almidón, siendo la CX15 el material el que tiene un número menor de capas gráficas, de acuerdo con los resultados de XRD (tablas 2-2 y 2-3). Para la serie de aerogeles de carbono, CA, se observa cómo los materiales con almidón presentan valores de FWHM más altos que el de CAB (el sólido sin almidón), que nuevamente apunta a una disminución en el grado de orden del carbono después de la adición de almidón. Sin embargo, el grado de orden más bajo (valor FWHM más alto) se evidencia en el sólido CA5, que aumenta luego con la concentración de almidón agregado. Esta información es interesante ya que los valores de los parámetros de red observados por XRD de la serie CA (tabla 2-5) no permitieron observar ninguna diferencia clara. A partir de aquí, se empieza a aclarar la influencia del almidón como aditivo en el control de la cristalinidad de los materiales carbonosos. En trabajos anteriores, el almidón se había empleado para crear aerogeles de carbono sin utilizar la reacción de polimerización de resorcinol-formaldehído, pero empleando el secado supercrítico para mantener la estructura microporosa, proceso mucho más costoso y demorado [75, 76].

Al comparar los valores obtenidos de FWHM para D4, D1, D3, G y D2 de los xerogeles con almidón y los xerogeles con glicerina se observa que en general los materiales de serie CX tienen menores valores frente a los de la serie GLI, indicando esta tendencia, al igual que en lo observado por DRX, que el almidón genera materiales con mayor organización gráfica que la glicerina.



Tabla 2 - 5 Resultados de la descomposición de los espectros Raman de los xerogeles y aerogeles de carbono preparados (\* Bandas con posiciones fijadas)

	D4*		D1		D3		G*		D2	
	Center	FWHM	Center	FWHM	Center	FWHM	Center	FWHM	Center	FWHM
CXB	1245	178	1342	149	1485	133	1593	62	1605	44
CX 5	1245	239	1342	161	1493	114	1593	65	1598	55
CX 10	1245	246	1360	168	1474	143	1593	76	1603	59
CX 15	1245	282	1354	191	1505	134	1593	78	1602	68
CAB	1245	160	1349	149	1527	99	1593	50	1618	29
CA 5	1245	201	1348	154	1520	110	1593	55	1618	34
CA 10	1245	192	1350	152	1526	118	1593	50	1619	35
CA 15	1245	178	1350	146	1526	102	1593	51	1619	35
GLI 5	1245	170	1344	159	1528	116	1593	70	1610	48
GLI 10	1245	195	1344	163	1525	121	1593	72	1611	51
GLI 15	1245	244	1346	189	1525	122	1593	76	1611	54

#### 2.3.2.2 Carbones activados y Coque

En la figura 2-11 se presentan los espectros Raman obtenidos para el coque y los carbones activados preparados. Tal y como se ha venido describiendo anteriormente, presentan las bandas típicas de materiales carbonosos en las regiones de primer y segundo orden. Cabe resaltar que en el espectro del coque la banda comúnmente denominada D a  $1350\text{ cm}^{-1}$  es de mayor intensidad que la banda G a  $1610\text{ cm}^{-1}$ . Esto se puede atribuir a que un material que ha sido sometido a las condiciones de presión y temperatura a la cual se sometido el coque para su obtención, presenta mayor concentración de defectos en su estructura por gráfica por la presencia de materia mineral en una proporción elevada si se compara con los demás materiales preparados. La materia mineral presente en estos materiales como minerales de sodio y o potasio, no se logra ver en los espectros debido al rango en que fueron tomados.



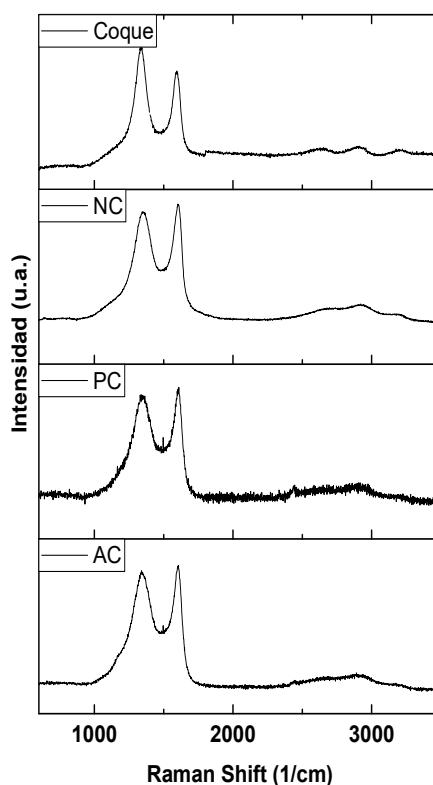


Figura 2 - 11 Espectros Raman del coque y los carbones activados preparados

### 2.3.3 Isotermas de Adsorción

#### 2.3.3.1 Xerogeles y aerogeles de carbono

En la figura 2-12, se muestran las isotermas de los sólidos. Todas las muestras presentan isotermas características del tipo IV de acuerdo con la clasificación IUPAC, típico en materiales carbonosos mesoporosos en los que se produce la adsorción de forma multicapa, que se observa en una zona central ascendente debido a la adsorción de más capas en la superficie del material. También se observa una buena contribución de la microporosidad a presiones relativamente bajas, características de los materiales carbonosos activados [77]. En general, la forma de las isotermas es muy similar, indicando que las dos metodologías empleadas para preparar los sólidos de CX, GLI y CA son responsables de la porosidad. Las isotermas presentan histéresis



tipo H4, característica de los materiales carbonosos con partículas laminares y poros flexibles con morfología de tipo rendija.

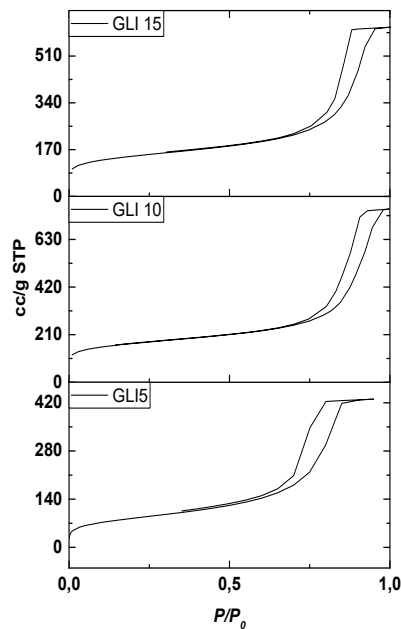
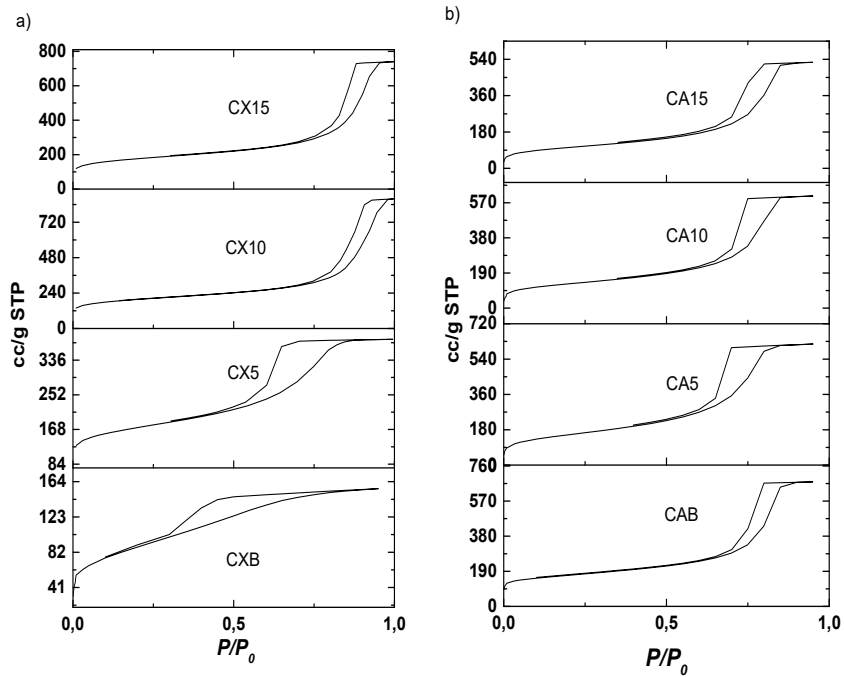




Figura 2 - 12 Isothermas a 77 K a) Xerogeles de carbono con almidón; b) Aerogeles de carbono con almidón; c) Xerogeles de carbono con glicerina

Las propiedades texturales de los xerogeles y aerogeles preparados se presentan en la tabla 2-6. Las áreas superficiales BET de los xerogeles con almidón (CX) están en el rango de 309-685 m<sup>2</sup>/g, las de los xerogeles con glicerina (GLI) en 309 -518 m<sup>2</sup>/g y las de los aerogeles (CA) en 522-615 m<sup>2</sup>/g. El área BET del xerogel sin almidón, CXB, es de 309 m<sup>2</sup>/g, cercana a la reportada en la literatura para los carbonos preparados por una metodología de síntesis similar [50]. Después de la adición de almidón, el área externa de los xerogeles aumenta hasta 100 m<sup>2</sup>/g, pero el aumento del área de microporos es el cambio más importante. De hecho, el volumen de microporos aumenta al menos 5 veces con respecto al de CXB. CXB se caracteriza por tener una fuerte contribución de mesoporos y una baja de microporos, mientras que en los materiales CX5, CX10 y CX15 la contribución de microporos llega al 40 por ciento. La adición de glicerina también genera microporosidad en los xerogeles, pero no en la magnitud que lo hace el almidón. Según los aerogeles de carbono obtenidos a partir de almidón por Bakierska, et. al. [21], la microporosidad en las muestras CX5, CX10, CX15 y GLI5 GLI10 y GLI15 se debe principalmente a la estructura polimérica formada por el almidón y la glicerina respectivamente durante la etapa de gelificación que permanece después de la pirólisis. El volumen de microporos de estas seis muestras es similar en todos los casos, mientras que el del xerogel de carbono sin almidón, CXB, tiene el valor típico de un xerogel de carbono con estructura colapsada [78]. Estos resultados evidencian el factor aglomerante que presentan el almidón y la glicerina, además de su influencia controlada sobre las características texturales del material final.

Las series CA tienen un volumen de poro similar y el área de microporos aumenta ligeramente con respecto a CAB si aumenta la concentración de almidón. CA5, CA10 y CA15 tienen mayor área de microporos que CAB. El secado supercrítico mantiene la estructura de microporos generada por la polimerización con formaldehído de resorcinol y también mantiene la estructura de microporos formada en la etapa de gelificación del almidón. Los diámetros de poro BJH en las series CX, GLI y CA son característicos de los materiales mesoporosos, siendo CXB el material con el mayor diámetro de poro y las series CA con poros cercanos al rango de microporos. Los diámetros de poro promedio obtenidos en la serie GLI se mantienen cercanos al mismo valor en los mesoporos alrededor de 13 nm. CX5 es el material con mayor porcentaje



de microporosidad y menos diámetro de poro. En el análisis DRX se observó que CX5 presentaba características similares a las de la serie CA.

El FWHM de D3 en la descomposición del espectro Raman para CX5 también presenta un valor dentro del rango de los valores obtenidos para la serie CA; como se mencionó anteriormente, esta banda corresponde a formas amorfas con enlaces  $sp^2$  de carbono como residuos de polimerización de resorcinol-formaldehído y residuos de almidón después de la carbonización.

Como viene detallando desde numerales anteriores, la adición de almidón y glicerina mejoran características estructurales de la matriz carbonosa de los xerogeles y los aerogeles preparados, y en el caso de las características texturales generan microporosidad controlada, siendo mayor el efecto del almidón frente al efecto de la glicerina.

Tabla 2 - 6 Características superficiales de los xerogeles y aerogeles preparados.

	BET (m <sup>2</sup> /g)	Vol mp (cm <sup>3</sup> /g)	Area mp (m <sup>2</sup> /g)	Area ext (m <sup>2</sup> /g)	Vol poro (cm <sup>3</sup> /g)	BJH - diámetro de poro (nm)
CXB	309	0,02	34(11%)	275	0,22	15,3
CX5	596	0,12	271(45%)	325	0,59	4,9
CX10	685	0,13	292(42%)	392	1,35	11,6
CX15	617	0,10	222(36%)	395	1,14	10,6
CAB	522	0,10	172(33%)	352	1,00	3,7
CA5	601	0,10	216(36%)	385	0,66	2,5
CA10	660	0,10	242(37%)	418	0,67	2,5
CA15	615	0,11	264(43%)	351	0,62	2,7
GLI 5	496	0,60	124(25%)	372	0,38	12,5
GLI 10	529	0,70	158(30%)	371	0,45	13,1
GLI 15	518	0,70	143(27%)	375	0,44	13,5

### 2.3.3.2 Carbones activados

La figura 2-13 muestra la isoterma de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K obtenida para los carbones activados. La isoterma presenta un codo muy acentuado a baja presión relativa ( $p/p^0$  menor a 0,05) característico de un material microporoso. Según la IUPAC es una isoterma tipo I, la cual sigue el modelo de Langmuir y es muy característico de carbones activados. La pequeña aparición de un pequeño ciclo de histéresis en la desorción indica la presencia de un



porcentaje pequeño de mesoporos [77]. Cualitativamente se observa que el volumen de la monocapa se llena para AC y PC cerca de los 120 cc/g STP, mientras que NC no. Esto supone ya una menor área superficial para el material modificado con ácido nítrico.

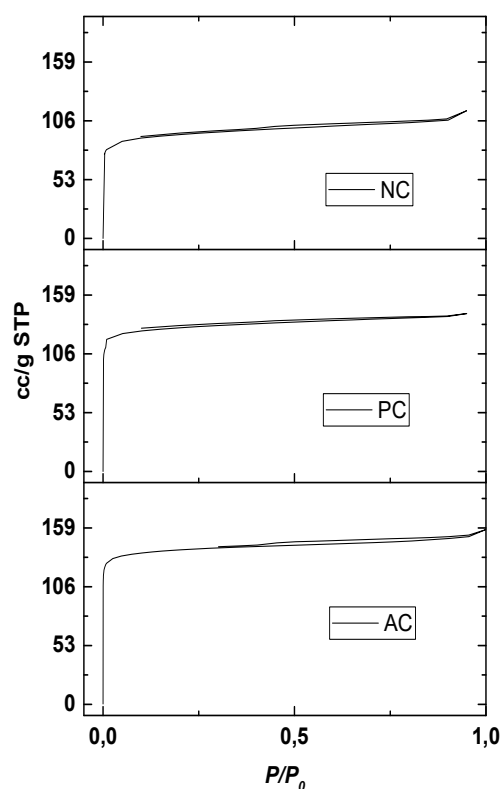


Figura 2 - 13 Isothermas a 77 K de los carbones activados preparados

En la tabla 2-7 se encuentra un resumen con las propiedades texturales determinadas para los carbones activados preparados. En un principio cabe resaltar que la metodología empleada para la preparación de un carbón activado a partir de del cuesco de palma resulta funcional, obteniendo un material microporoso con un valor de volumen de poro que postularía al material como un buen adsorbente. El área BET para el PC se mantiene muy similar a la original. Aunque durante la modificación del carbón activado hubo pérdida de materia orgánica (el 8% de la masa inicial) el material conserva en gran medida su microporosidad. Para NC si se observan cambios



significativos como la disminución cerca del 35% en el área BET y volumen de microporo. Observando el valor de la porosidad externa podría decirse que esta no se ve afectada por el procedimiento empleado, por ende, podría suponerse que la modificación con peróxido si consume tanto microporosidad como área externa en un porcentaje inferior al 5 %, mientras que la reacción con ácido nítrico consume drásticamente la materia orgánica (53 % de pérdida de masa inicial) destruyendo de manera significativa la microporosidad del AC, pero manteniendo su área externa. PC y NC cambian su distribución de tamaño de poro promedio hacia poros muy pequeños, pero igual se mantienen en el rango de microporos.

Tabla 2 - 7 Características superficiales de los xerogeles y aerogeles preparados.

	BET (m <sup>2</sup> /g)	Vol mp (cm <sup>3</sup> /g)	Area mp (m <sup>2</sup> /g)	Area ext (m <sup>2</sup> /g)	Vol poro (cm <sup>3</sup> /g)	BJH – diámetro de poro (nm)
Cuesco	556,3	0,191	501,1	55,2	0,214	1,03
PC	541,4	0,179	493,9	47,5	0,197	0,62
NC	364,8	0,121	311,2	53,6	0,151	0,56

#### ▪ 2.3.3.3 Coque

En la Figura 2-11 se observa la isoterma obtenida para el coque. El sólido presenta una isoterma de adsorción-desorción características tipo IV según la clasificación IUPAC, indicando que es un material mesoporoso donde se produce adsorción en multicapas, que se caracteriza en una zona central ascendente debida a la adsorción de más capas sobre la superficie del material [77]. Presenta histéresis tipo H4, característica de materiales carbonosos con partículas laminares y poros flexibles con morfología tipo rendija. Este material presenta muy baja área superficial, de 3,9 m<sup>2</sup>/g, con una distribución de tamaño de poro promedio calculada por el método BJH alrededor de 10 nm.

Aunque por trabajos de otros autores se presume que los coques tienen muy poca área superficial por la naturaleza de los carbones bituminosos y el método de preparación, en este trabajo se explora este tipo de material con el fin de obtener una materia prima para la obtención de monolitos de carbono.



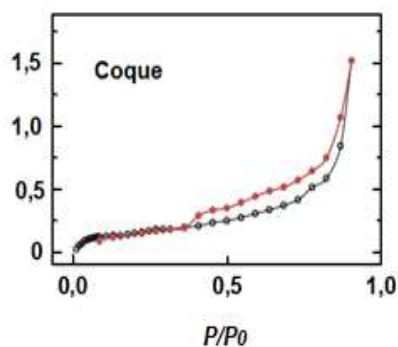


Figura 2 - 14 Isoterma a 77 K del coque

#### ■ 2.3.3.4 Comparación con otros trabajos

En la tabla 2-8 se presenta un resumen de trabajos de xerogeles de carbono y propiedades superficiales reportadas por sus correspondientes autores. El área BET del xerogel sin almidón, CXB, es de  $309 \text{ m}^2/\text{g}$ , cercana a la reportada en la literatura para los carbonos preparados por una metodología de síntesis similar. Al comparar los valores de área BET de CX5 y GLI5 con los demás trabajos se aprecia la contribución que tiene el uso de aglomerantes en el proceso de fabricación de xerogeles de carbono. Así como se viene discutiendo en este capítulo se obtienen propiedades similares a los aerogeles de carbono. También se observa como la glicerina genera microporosidad en CXB, pero sólo un 25%, es decir tres cuartas partes del área corresponde a mesoporosidad, y si se compara con otros trabajos se podría considerar como un aditivo que genera preferiblemente mesoporosidad en la superficie externa en los xerogeles.



Tabla 2 - 8 Características de la superficie de algunos aerogeles y xerogeles de carbono.

Nombre	BET (m <sup>2</sup> /g)	Vol mp (cm <sup>3</sup> /g)	Area mp (m <sup>2</sup> /g)	Vol pore (cm <sup>3</sup> /g)	Ref
Xerogeles					
CXB	309	0,02	34(11%)	0,22	Este Trabajo
CX5	596	0,12	271(45%)	0,59	Este Trabajo
GLI5	496	0,60	124(25%)	0,38	Este Trabajo
W0	290	0,08	101(35%)	0,23	[22]
A0	370	0,06	45(12%)	0,49	[22]
X1000-115-3	215	0,09	153(71%)	1,90	[50]
X500-115-2	330	0,15	255(77%)	0,80	[50]
X300-115-2	330	0,15	255(77%)	0,40	[50]
X-50-5.7	460	0,210	357(78%)	0,30	[79]
X-50-5.7p	<40	<0,01	<17(42%)	<0,1	[79]
2-X	550	0,22	374(68%)	-	[80]
RFxerogel	110	0,04	68(62%)	0,13	[81]
xerogel	891	0,34	578(65%)	0,44	[75]
Aerogeles					
CAB	522	0,10	170(33%)	1,00	Este Trabajo
CX5	601	0,10	216(36%)	0,66	Este Trabajo
C0	410	0,01	123(33%)	3,07	[20]
A-50-5.7	674	0,30	510(76%)	1,80	[73]
A-50-5.7p	535	0,23	390(73%)	0,50	[73]
2-A	704	0,28	477(68%)	-	[74]
RFaerogel	270	0,09	153(57%)	0,36	[75]
Aerogel	1010	0,40	680(67%)	0,79	[75]

## 2.3.4 DRIFTS

### 2.3.4.1 Xerogeles y aerogeles de Carbono

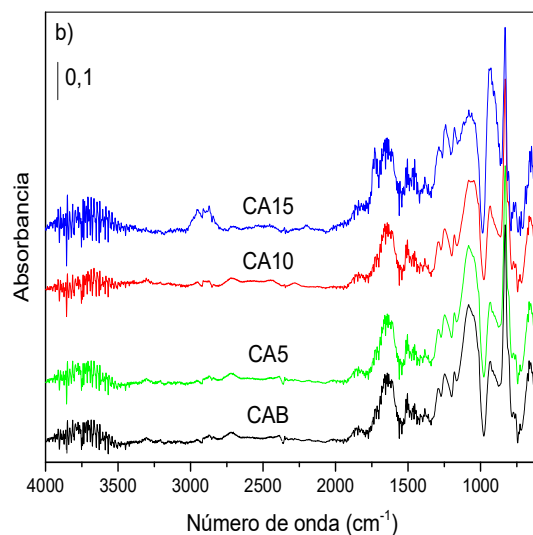
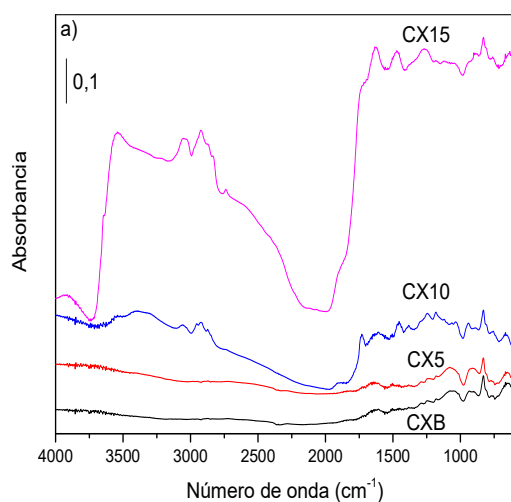
Es bien sabido que la espectroscopia DRIFTS proporciona información sobre la estructura química de la superficie de los aerogeles (CA) y xerogeles (CX y GLI) de carbonoso [82-84]. Los espectros DRIFTS de todos los materiales preparados se presentan en la figura 2-15. Independientemente del método de secado (secado convectivo o supercrítico con CO<sub>2</sub>), los materiales carbonosos preparados sin almidón (CXB y CAB) presentan espectros similares, que



muestran bandas IR pequeñas y muy pocas intensas. Indica un grado de activación muy bajo de la superficie. De hecho, las principales bandas visibles se deben a hidrocarburos aromáticos y alifáticos; estiramientos C = C,  $1620\text{ cm}^{-1}$ , vibraciones de estiramiento C-C,  $1450\text{ cm}^{-1}$  y vibraciones C-H fuera del plano de anillos de benceno sustituidos ( $660, 824$  y  $910\text{ cm}^{-1}$ ) [85]. Sin embargo, los materiales preparados después de la adición de almidón presentan señales DRIFTS más intensas, así como nuevas bandas atribuidas a diferentes especies de superficie. Esto evidencia que la adición de almidón o glicerina favorece la funcionalización de la superficie durante el proceso de pirólisis, que es un resultado muy interesante frente al uso del material en aplicaciones futuras, principalmente en catálisis, donde las propiedades de la superficie del carbono juegan un papel decisivo [86]. La funcionalización de la superficie de los aerogeles o los xerogeles producidos depende en gran medida del proceso de secado realizado. En el caso de la extracción supercrítica de  $\text{CO}_2$  (figura 2-15b), aunque la intensidad de las bandas DRIFTS no cambia a una gran extensión, las nuevas bandas se detectan claramente a  $2950, 2920$  y  $2877\text{ cm}^{-1}$ , características del estiramiento C-H alifático, y uno a  $1730\text{ cm}^{-1}$ , debido a los grupos C = O [83, 84, 87]. La intensidad de tales bandas aumenta con el contenido de los aglomerantes, lo que refuerza el supuesto de la influencia positiva del almidón (figuras 2-15a y 2-15b) y la glicerina (figura 2.11d) en la funcionalización de la superficie. Para visualizar claramente el tipo de especies de superficie formadas, en la figura 2.15c se muestra la diferencia de los espectros DRIFTS de los materiales con un 15% de adición de almidón y sin almidón. Se obtiene una funcionalización de la superficie mucho más intensa cuando se realiza un secado por convección, figura 2-12a, especialmente cuando la cantidad de almidón es del 10% en peso o mayor. Esto debe estar relacionado con la presencia de una atmósfera oxidante durante el secado. De acuerdo con esto, junto con las bandas de C = O y especies de C-H alifática en la superficie observadas y descritas anteriormente para los aerogeles de carbono, aparecen nuevas bandas en  $3541, 3398, 3310, 3055, 1910, 1590$  y  $1186\text{ cm}^{-1}$  en xerogeles de carbono. La banda a  $3541\text{ cm}^{-1}$  es característica de los grupos fenol O-H de los carbonos oxidados [83], que, junto con la banda ancha y amplia en la región de  $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ , debido al estiramiento de O-H de agua adsorbida, apoyan la existencia de una superficie oxidada de carbono. En este sentido, la banda detectada a  $1910\text{ cm}^{-1}$  podría atribuirse a grupos de anhídridos cíclicos o lactonas [83], y aquellos en la región  $1030\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  a enlaces sencillos C-O de varios grupos funcionales, como los ésteres ( $1150\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ ), anhídridos ácidos y cíclicos ( $1180\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ ), lactonas



(1160–1370  $\text{cm}^{-1}$ ), éteres (1120–1300  $\text{cm}^{-1}$ ), éteres cíclicos (1140  $\text{cm}^{-1}$ ), grupos fenólicos (1180–1220  $\text{cm}^{-1}$ ), epóxidos (1220  $\text{cm}^{-1}$ ), carbonil-carbonatos, alcoholes primarios, etc ... todos ellos reportados en materiales carbonos porosos [83, 88-90]. Además de esto, la banda a 3055  $\text{cm}^{-1}$  demostró la formación de nuevos anillos aromáticos, ya que se debe a grupos C-H aromáticos [83]. La presencia de grupos fenol, especies de carbono oxidado y agua adsorbida en la superficie del carbono debe aumentar la hidrofiliidad de la superficie, así como su acidez, que seguramente debe mejorar la reactividad de la superficie del material.





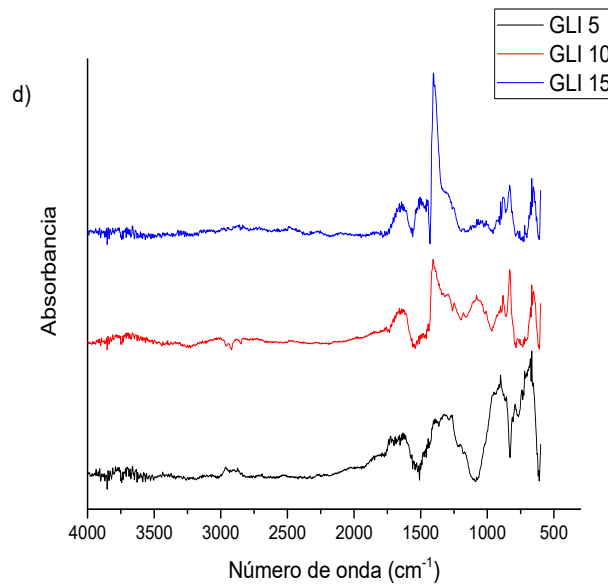
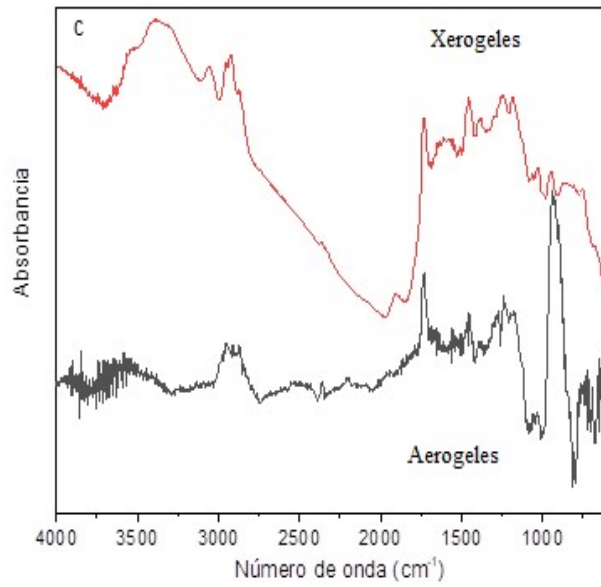


Figura 2 - 15 Espectros DRIFT de materiales carbonosos preparados; a) Serie CX. b) Serie CA c) Espectros de diferencia que muestran la influencia de la adición de almidón. d) Serie GLI



#### 2.3.4.1 Carbones activados y coque

En la figura 2-16 se presentan los espectros DRIFTS para los carbones activados preparados y el coque. El coque es el material con bandas menos intensas comparado con los demás materiales, característico de la poca reactividad superficial que tienen este tipo de materiales. Sin embargo, se distinguen vibraciones activas en la región 1030-1300  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a enlaces sencillos C-O de varios grupos funcionales, como los ésteres (1150–1250  $\text{cm}^{-1}$ ), anhídridos ácidos y cíclicos (1180–1300  $\text{cm}^{-1}$ ), lactonas (1160–1370  $\text{cm}^{-1}$ ), éteres (1120–1300  $\text{cm}^{-1}$ ), éteres cíclicos (1140  $\text{cm}^{-1}$ ) y epóxidos (1220  $\text{cm}^{-1}$ )[83, 88-90]. En los carbones activados se observa una mayor intensidad y abundancia de bandas en NC respecto a los demás materiales, esto atribuido al ácido nítrico. Es el único material en el que se observa un banda cerca de los 1700  $\text{cm}^{-1}$  característica de los carbonilos además de las señales y enlaces sencillos C-O alrededor de 1100  $\text{cm}^{-1}$ . También se observan flexiones fuera del plano vinilo terminal en 950  $\text{cm}^{-1}$ , sustituciones de insaturaciones alifáticas en la región entre 550-900  $\text{cm}^{-1}$ . El tratamiento con peróxido no genera cambios evidentes sobre el AC, más allá de intensidades más bajas de algunas bandas también presentes en el material de partida.

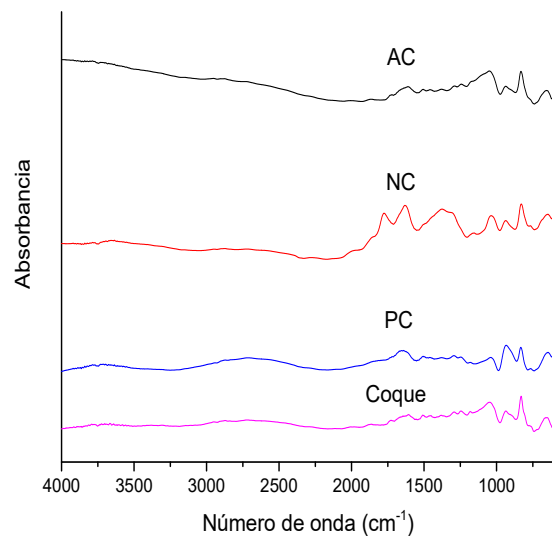


Figura 2 - 16 Espectros DRIFT de los carbones activados preparados y el coque



### 2.3.5 SEM

Se muestran micrografías SEM representativas de muestras seleccionadas en la figura 2-17. Todas las muestras están compuestas de agregados de granos. La aglomeración es más evidente en los xerogeles de carbono, lo que evidencia la influencia del método de secado en las propiedades texturales. El secado por convección es un proceso más drástico que el CO<sub>2</sub> supercrítico, lo que resulta en una mayor aglomeración de partículas de carbono. Cualquiera que sea el procedimiento de secado realizado, los carbonos producidos con la adición de almidón presentan un menor grado de aglomeración que los carbonos crudos (CAB y CXB). Se observa que después de la carbonización se ha mantenido una estructura globular o granular con una red tridimensional formada durante la polimerización que está de acuerdo con los resultados de textura donde los materiales tienen micro y mesoporosidad.

ÁMBITO- PREFIJO

**GEISER**

Nº registro

**00008744e2000053429**

CSV

**GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe**

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

**27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular**



GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe

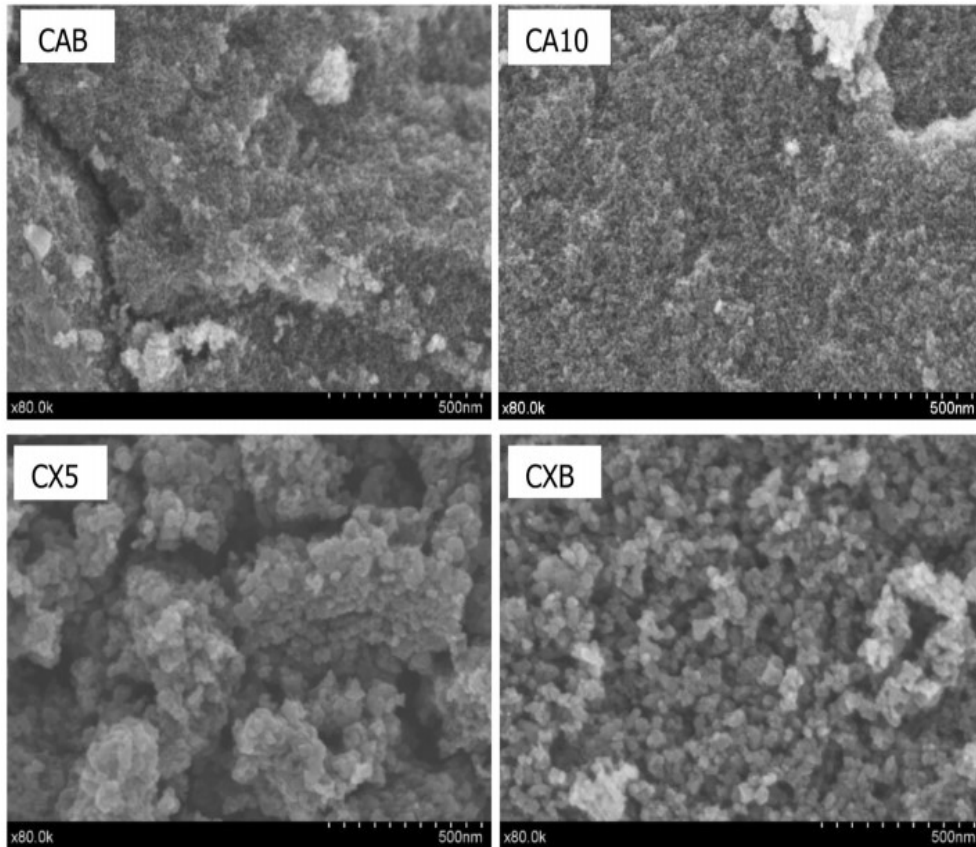


Figura 2 - 17 Micrografías SEM representativas de algunos materiales carbonosos preparados

## 2.4. Conclusiones

Se sintetizaron xerogeles de carbono con propiedades estructurales similares a los aerogeles de carbono debido a la inclusión de almidón y glicerina durante la preparación del polímero orgánico, lo que permite adaptar las propiedades de superficie y textura del material carbonoso obtenido. La adición de almidón permite obtener materiales de carbono mediante secado por convección con propiedades de textura similares a las obtenidas por el paso de secado supercrítico, como se observa y discute para el caso del material denominado CX5, lo que reduce el tiempo y los costos en el proceso. Los aerogeles de carbono obtenidos son en general materiales más organizados que los xerogeles, pero la inclusión de un 5% p / p de almidón favorece significativamente la formación de capas aromáticas y una estructura definida con características muy similares a las de los materiales carbonosos preparados por secado supercrítico. La adición de almidón desfavorece la formación de capas de carbono en los



carbonos de xerogeles, pero favorece el crecimiento del tamaño de los cristales en los materiales de los aerogeles. La glicerina presenta un comportamiento similar, pero menos eficiente que el almidón. A nivel de la superficie, el almidón genera una estructura de microporos que generalmente se colapsa en el secado por convección. La adición de almidón permite generar microporosidad en la superficie de CX, GLI y CA, siendo más evidente su contribución en los materiales obtenidos por secado por convección.

Finalmente, la presencia de almidón mejoró la funcionalización de la superficie de los materiales carbonosos obtenidos, especialmente después del secado por convección, facilitando la formación de una gran variedad y cantidad de especies oxidadas en la superficie, capaces de adsorber el agua atmosférica. Estos resultados resaltan al almidón como un aditivo que modifica de manera controlada las propiedades superficiales y estructurales del resorcinol-formaldehído basado en CX y CA, y contribuye a la adaptación y preparación de materiales de carbono carbonoso fabricados por el hombre.

---

ÁMBITO- PREFIJO

**GEISER**

Nº registro

**00008744e2000053429**

CSV

**GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe**

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

**27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular**



## 2.5 Referencias

- [1] F. Rodríguez-reinoso, The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, *Carbon*, 36 (1998) 159-175.
- [2] E. Antolini, Nitrogen-doped carbons by sustainable N- and C-containing natural resources as nonprecious catalysts and catalyst supports for low temperature fuel cells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58 (2016) 34-51.
- [3] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, Synthesis and functionalization of carbon xerogels to be used as supports for fuel cell catalysts, *Journal of Energy Chemistry*, 22 (2013) 195-201.
- [4] T. Fu, Z. Li, Review of recent development in Co-based catalysts supported on carbon materials for Fischer–Tropsch synthesis, *Chemical Engineering Science*, 135 (2015) 3-20.
- [5] S. Tang, G. Sun, J. Qi, S. Sun, J. Guo, Q. Xin, G.M. Haarberg, Review of New Carbon Materials as Catalyst Supports in Direct Alcohol Fuel Cells, *Chinese Journal of Catalysis*, 31 (2010) 12-17.
- [6] D.R. Minett, J.P. O’Byrne, M.D. Jones, V.P. Ting, T.J. Mays, D. Mattia, One-step production of monolith-supported long carbon nanotube arrays, *Carbon*, 51 (2013) 327-334.
- [7] C. Moreno-castilla, F. Carrasco-marín, F.J. Maldonado-hódar, J. Rivera-utrilla, Effects of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content, *Carbon*, 36 (1998) 145-151.
- [8] Ihsanullah, A. Abbas, A.M. Al-Amer, T. Laoui, M.J. Al-Marri, M.S. Nasser, M. Khraisheh, M.A. Atieh, Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications, *Separation and Purification Technology*, 157 (2016) 141-161.
- [9] M.M. Zainol, N.A.S. Amin, M. Asmadi, Synthesis and characterization of carbon cryogel microspheres from lignin–furfural mixtures for biodiesel production, *Bioresource Technology*, 190 (2015) 44-50.
- [10] C.T. Alviso, R.W. Pekala, J. Gross, X. Lu, R. Caps, J. Fricke, Resorcinol-Formaldehyde and Carbon Aerogel Microspheres, *MRS Online Proceedings Library Archive*, 431 (1996) null-null.
- [11] R.W. Pekala, Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde, *J. Mater. Sci.*, 24 (1989) 3221-3227.
- [12] S.D. Lakshmi, P.K. Avti, G. Hegde, Activated carbon nanoparticles from biowaste as new generation antimicrobial agents: A review, *Nano-Structures & Nano-Objects*, 16 (2018) 306-321.
- [13] X. Chang, D. Chen, X. Jiao, Starch-derived carbon aerogels with high-performance for sorption of cationic dyes, *Polymer*, 51 (2010) 3801-3807.
- [14] C. Xu, X. Luo, X. Lin, X. Zhuo, L. Liang, Preparation and characterization of polylactide/thermoplastic konjac glucomannan blends, *Polymer*, 50 (2009) 3698-3705.
- [15] Z. Feng, Z. Shao, J. Yao, Y. Huang, X. Chen, Protein adsorption and separation with chitosan-based amphoteric membranes, *Polymer*, 50 (2009) 1257-1263.
- [16] A. Varzi, S. Passerini, Enabling high areal capacitance in electrochemical double layer capacitors by means of the environmentally friendly starch binder, *Journal of Power Sources*, 300 (2015) 216-222.
- [17] K. Drobíková, D. Plachá, O. Motyka, R. Gabor, K.M. Kutlákova, S. Vallová, J. Seidlerová, Recycling of blast furnace sludge by briquetting with starch binder: Waste gas from thermal treatment utilizable as a fuel, *Waste Management*, 48 (2016) 471-477.



- [18] E.I. Nep, K. Asare-Addo, M.U. Ghori, B.R. Conway, A.M. Smith, Starch-free grewia gum matrices: Compaction, swelling, erosion and drug release behaviour, *International Journal of Pharmaceutics*, 496 (2015) 689-698.
- [19] S. Somboonchan, S. Lubbers, G. Roudaut, Water and temperature contribution to the structuration of starch matrices in the presence of flavour, *Food Chemistry*, 195 (2016) 79-86.
- [20] V. Selvanathan, M.H. Ruslan, M. Aminuzzaman, G. Muhammad, N. Amin, K. Sopian, M. Akhtaruzzaman, Resorcinol-Formaldehyde (RF) as a Novel Plasticizer for Starch-Based Solid Biopolymer Electrolyte, 12 (2020) 2170.
- [21] M. Bakierska, M. Molenda, D. Majda, R. Dziembaj, Functional Starch Based Carbon Aerogels for Energy Applications, *Procedia Engineering*, 98 (2014) 14-19.
- [22] M. Haghgoo, A.A. Yousefi, M.J. Zohuriaan Mehr, Nano porous structure of resorcinol-formaldehyde xerogels and aerogels: effect of sodium dodecylbenzene sulfonate, *Iranian Polymer Journal*, 21 (2012) 211-219.
- [23] K.T. Lee, S.M. Oh, Novel synthesis of porous carbons with tunable pore size by surfactant-templated sol-gel process and carbonisation, *Chemical Communications*, (2002) 2722-2723.
- [24] N. Vera-Hincapié, E. Romero-Malagón, F. Carrasco-Marín, Y. Agámez-Pertuz, J. Díaz-Velásquez, Effect of the addition of a second phenol on the textural properties of carbon aerogels, *Adsorption*, 22 (2016) 81-87.
- [25] S. Marx, Glycerol-free biodiesel production through transesterification: a review, *Fuel Process. Technol.*, 151 (2016) 139-147.
- [26] M.R. Monteiro, C.L. Kugelmeier, R.S. Pinheiro, M.O. Batalha, A. da Silva César, Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 88 (2018) 109-122.
- [27] L.-L. Xue, H.-H. Chen, J.-G. Jiang, Implications of glycerol metabolism for lipid production, *Prog. Lipid Res.*, 68 (2017) 12-25.
- [28] M.S. Ardi, M.K. Aroua, N.A. Hashim, Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42 (2015) 1164-1173.
- [29] A. Galadima, O. Muraza, A review on glycerol valorization to acrolein over solid acid catalysts, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 67 (2016) 29-44.
- [30] A.R. Trifoi, P.Ş. Agachi, T. Pap, Glycerol acetals and ketals as possible diesel additives. A review of their synthesis protocols, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62 (2016) 804-814.
- [31] E.-E. Oprescu, E. Stepan, R.E. Dragomir, A. Radu, P. Rosca, Synthesis and testing of glycerol ketals as components for diesel fuel, *Fuel Process. Technol.*, 110 (2013) 214-217.
- [32] M. De Torres, G. Jiménez-osés, J.A. Mayoral, E. Pires, M. de los Santos, Glycerol ketals: Synthesis and profits in biodiesel blends, *Fuel*, 94 (2012) 614-616.
- [33] J.K. Brooks, N. Bashirelahi, M.A. Reynolds, Charcoal and charcoal-based dentifrices: A literature review, *The Journal of the American Dental Association*, 148 (2017) 661-670.
- [34] E. Burchacka, M. Łukaszewicz, M. Kulażyński, Determination of mechanisms of action of active carbons as a feed additive, *Bioorg. Chem.*, (2019).
- [35] Y. Cao, K. Wang, X. Wang, Z. Gu, T. Ambrico, W. Gibbons, Q. Fan, A.-A. Talukder, Preparation of active carbons from corn stalk for butanol vapor adsorption, *Journal of Energy Chemistry*, 26 (2017) 35-41.



- [36] E. Stojanovska, M.D. Calisir, N.D. Ozturk, A. Kilic, 3 - Carbon-based foams: Preparation and applications, in: A. Khan, M. Jawaid, Inamuddin, A.M. Asiri (Eds.) Nanocarbon and its Composites, Woodhead Publishing2019, pp. 43-90.
- [37] J. Zhou, M. Wang, X. Li, Facile preparation of nitrogen-doped high-surface-area porous carbon derived from sucrose for high performance supercapacitors, *Appl. Surf. Sci.*, 462 (2018) 444-452.
- [38] Z. Chen, K. Liu, S. Liu, L. Xia, J. Fu, X. Zhang, C. Zhang, B. Gao, Porous Active Carbon Layer Modified Graphene for High-performance Supercapacitor, *Electrochim. Acta*, 237 (2017) 102-108.
- [39] P.C. Vilella, J.A. Lira, D.C.S. Azevedo, M. Bastos-Neto, R. Stefanutti, Preparation of biomass-based activated carbons and their evaluation for biogas upgrading purposes, *Industrial Crops and Products*, 109 (2017) 134-140.
- [40] G. Le Bozec, S. Giraudet, L. Le Polles, P. Le Cloirec, 1H NMR Investigations of Activated Carbon Loaded with Volatile Organic Compounds: Quantification, Mechanisms, and Diffusivity Determination, *Langmuir*, 33 (2017) 1605-1613.
- [41] J. Ma, C. Li, Y. Zhang, R. Ju, Combined Process of Ferrate Preoxidation and Biological Activated Carbon Filtration for Upgrading Water Quality, *Ferrates*, American Chemical Society2008, pp. 446-455.
- [42] J.A. Teixeira da Silva, F. Engelmann, Cryopreservation of oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.), *Cryobiology*, 77 (2017) 82-88.
- [43] V. Marin-Burgos, J.S. Clancy, J.C. Lovett, Contesting legitimacy of voluntary sustainability certification schemes: Valuation languages and power asymmetries in the Roundtable on Sustainable Palm Oil in Colombia, *Ecological Economics*, 117 (2015) 303-313.
- [44] L.E. Pardo, F.d.O. Roque, M.J. Campbell, N. Younes, W. Edwards, W.F. Laurance, Identifying critical limits in oil palm cover for the conservation of terrestrial mammals in Colombia, *Biological Conservation*, 227 (2018) 65-73.
- [45] J.A. García-Núñez, N.E. Ramírez-Contreras, D.T. Rodríguez, E. Silva-Lora, C.S. Frear, C. Stockle, M. García-Pérez, Evolution of palm oil mills into bio-refineries: Literature review on current and potential uses of residual biomass and effluents, *Resources, Conservation and Recycling*, 110 (2016) 99-114.
- [46] E. Blanco, C. Sepulveda, K. Cruces, J.L. García-Fierro, I.T. Ghampson, N. Escalona, Conversion of guaiacol over metal carbides supported on activated carbon catalysts, *Catalysis Today*, (2019).
- [47] M. Matyjaszek, K. Wodarski, A. Krzemień, C. Escanciano García-Miranda, A. Suárez Sánchez, Coking coal mining investment: Boosting European Union's raw materials initiative, *Resources Policy*, 57 (2018) 88-97.
- [48] B.D. Flores, A.G. Borrego, M.A. Díez, G.L.R. da Silva, V. Zymła, A.C.F. Vilela, E. Osório, How coke optical texture became a relevant tool for understanding coal blending and coke quality, *Fuel Process. Technol.*, 164 (2017) 13-23.
- [49] J.A. Nieves, A.J. Aristizábal, I. Dynner, O. Báez, D.H. Ospina, Energy demand and greenhouse gas emissions analysis in Colombia: A LEAP model application, *Energy*, 169 (2019) 380-397.
- [50] N. Job, F. Sabatier, J.-P. Pirard, M. Crine, A. Léonard, Towards the production of carbon xerogel monoliths by optimizing convective drying conditions, *Carbon*, 44 (2006) 2534-2542.
- [51] N. Briceño, Aerogeles de carbono como soportes catalíticos para la síntesis Fischer - Tropsch, Tesis, Universidad Nacional de Colombia (2014) 131.





- [52] H. ShamsiJazeyi, T. Kaghazchi, Investigation of nitric acid treatment of activated carbon for enhanced aqueous mercury removal, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16 (2010) 852-858.
- [53] Y. Gao, Q. Yue, B. Gao, A. Li, Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review, *Sci. Total Environ.*, 746 (2020) 141094.
- [54] C. Moreno-Castilla, M.A. Ferro-García, J.P. Joly, I. Bautista-Toledo, F. Carrasco-Marín, J. Rivera-Utrilla, Activated Carbon Surface Modifications by Nitric Acid, Hydrogen Peroxide, and Ammonium Peroxydisulfate Treatments, *Langmuir*, 11 (1995) 4386-4392.
- [55] G.C.S. García C., A.; Agámez P., Y.; Díaz V., J. de J., Comportamiento térmico de carbones de Santander y Cundinamarca y sus mezclas en la producción de coque metalúrgico, *Inventum*, 10 (2015) 49-53.
- [56] V. Likodimos, T.A. Steriotis, S.K. Papageorgiou, G.E. Romanos, R.R.N. Marques, R.P. Rocha, J.L. Faria, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, A.M.T. Silva, P. Falaras, Controlled surface functionalization of multiwall carbon nanotubes by HNO<sub>3</sub> hydrothermal oxidation, *Carbon*, 69 (2014) 311-326.
- [57] Z.Q. Li, C.J. Lu, Z.P. Xia, Y. Zhou, Z. Luo, X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon, *Carbon*, 45 (2007) 1686-1695.
- [58] C. Moreno-Castilla, F.J. Maldonado-Hódar, Carbon aerogels for catalysis applications: An overview, *Carbon*, 43 (2005) 455-465.
- [59] J. Collins, D. Zheng, T. Ngo, D. Qu, M. Foster, Partial graphitization of activated carbon by surface acidification, *Carbon*, 79 (2014) 500-517.
- [60] Y. Kouketsu, T. Mizukami, H. Mori, S. Endo, M. Aoya, H. Hara, D. Nakamura, S. Wallis, A new approach to develop the Raman carbonaceous material geothermometer for low-grade metamorphism using peak width, *Island Arc*, 23 (2014) 33-50.
- [61] S. Goler, A. Hagadorn, D.M. Ratzan, R. Bagnall, A. Cacciola, J. McInerney, J.T. Yardley, Using Raman spectroscopy to estimate the dates of carbon-based inks from Ancient Egypt, *Journal of Cultural Heritage*, (2018).
- [62] H. Ge, Z. Ye, R. He, Raman spectroscopy of diesel and gasoline engine-out soot using different laser power, *Journal of Environmental Sciences*, (2018).
- [63] S. Takabayashi, R. Ješko, M. Shinohara, H. Hayashi, R. Sugimoto, S. Ogawa, Y. Takakuwa, Chemical structural analysis of diamondlike carbon films: II. Raman analysis, *Surface Science*, 668 (2018) 36-41.
- [64] J.J. Song, D.D.L. Chung, P.C. Eklund, M.S. Dresselhaus, Raman scattering in graphite intercalation compounds, *Solid State Communications*, 20 (1976) 1111-1115.
- [65] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Physical Review B*, 61 (2000) 14095-14107.
- [66] K. Gao, Y. Wang, X. Wei, L. Qiang, B. Zhang, J. Zhang, Hydrogenated amorphous carbon films with different nanostructure: A comparative study, *Chemical Physics Letters*, 715 (2019) 330-334.
- [67] Y. Wang, D.C. Alsmeyer, R.L. McCreery, Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra, *Chemistry of Materials*, 2 (1990) 557-563.
- [68] Y. Yu, M. Xu, H. Yao, D. Yu, Y. Qiao, J. Sui, X. Liu, Q. Cao, Char characteristics and particulate matter formation during Chinese bituminous coal combustion, *Proceedings of the Combustion Institute*, 31 (2007) 1947-1954.
- [69] E. Bar-Ziv, A. Zaida, P. Salatino, O. Senneca, Diagnostics of carbon gasification by raman microprobe spectroscopy, *Proceedings of the Combustion Institute*, 28 (2000) 2369-2374.



- [70] A. Zaida, E. Bar-Ziv, L.R. Radovic, Y.-J. Lee, Further development of Raman Microprobe spectroscopy for characterization of char reactivity, *Proceedings of the Combustion Institute*, 31 (2007) 1881-1887.
- [71] T. Livneh, E. Bar-Ziv, O. Senneca, P. Salatino, Evolution of Reactivity of Highly Porous Chars from Raman Microscopy, *Combustion Science and Technology*, 153 (2000) 65-82.
- [72] B. Dippel, J. Heintzenberg, Soot characterization in atmospheric particles from different sources by NIR FT Raman spectroscopy, *Journal of Aerosol Science*, 30 (1999) 907-908.
- [73] A. Cuesta, P. Dhameincourt, J. Laureyns, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Raman microprobe studies on carbon materials, *Carbon*, 32 (1994) 1523-1532.
- [74] O. Beyssac, B. Goffe, J.P. Petitet, E. Froigneux, M. Moreau, J.N. Rouzaud, On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy, *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 59 (2003) 2267-2276.
- [75] M. Enterría, F.J. Martín-Jimeno, F. Suárez-García, J.I. Paredes, M.F.R. Pereira, J.I. Martins, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, J.L. Figueiredo, Effect of nanostructure on the supercapacitor performance of activated carbon xerogels obtained from hydrothermally carbonized glucose-graphene oxide hybrids, *Carbon*, 105 (2016) 474-483.
- [76] L. Bao, X. Zhu, H. Dai, Y. Tao, X. Zhou, W. Liu, Y. Kong, Synthesis of porous starch xerogels modified with mercaptosuccinic acid to remove hazardous gardenia yellow, *Int. J. Biol. Macromol.*, 89 (2016) 389-395.
- [77] M. Donohue, G.L. Aranovich, Classification of Gibbs adsorption isotherms, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 76 (1998) 137-152.
- [78] E. Bailón-García, F. Carrasco-Marín, A.F. Pérez-Cadenas, F.J. Maldonado-Hódar, Development of carbon xerogels as alternative Pt-supports for the selective hydrogenation of citral, *Catalysis Communications*, 58 (2015) 64-69.
- [79] N. Job, A. Théry, R. Pirard, J. Marien, L. Kocon, J.-N. Rouzaud, F. Béguin, J.-P. Pirard, Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials, *Carbon*, 43 (2005) 2481-2494.
- [80] E. Gallegos-Suárez, A.F. Pérez-Cadenas, F.J. Maldonado-Hódar, F. Carrasco-Marín, On the micro- and mesoporosity of carbon aerogels and xerogels. The role of the drying conditions during the synthesis processes, *Chemical Engineering Journal*, 181-182 (2012) 851-855.
- [81] O. Czakkel, K. Marthi, E. Geissler, K. László, Influence of drying on the morphology of resorcinol-formaldehyde-based carbon gels, *Microporous Mesoporous Mater*, 86 (2005) 124-133.
- [82] J. Wang, B. Shen, D. Kang, P. Yuan, C. Wu, Investigate the interactions between biomass components during pyrolysis using in-situ DRIFTS and TGA, *Chemical Engineering Science*, 195 (2019) 767-776.
- [83] P.E. Fanning, M.A. Vannice, A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation, *Carbon*, 31 (1993) 721-730.
- [84] B.J. Meldrum, C.H. Rochester, Infrared spectra of carbonaceous chars under carbonization and oxidation conditions, *Fuel*, 70 (1991) 57-63.
- [85] D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli, CHAPTER 13 - Cumulated Double Bonds, in: D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli (Eds.) *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, San Diego, 1991, pp. 213-223.



- [86] Y. Yamada, S. Gohda, K. Abe, T. Togo, N. Shimano, T. Sasaki, H. Tanaka, H. Ono, T. Ohba, S. Kubo, T. Ohkubo, S. Sato, Carbon materials with controlled edge structures, *Carbon*, 122 (2017) 694-701.
- [87] N. Iwashita, C.R. Park, H. Fujimoto, M. Shiraishi, M. Inagaki, Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials, *Carbon*, 42 (2004) 701-714.
- [88] J.J. Venter, M.A. Vannice, Applicability of “drifts” for the characterization of carbon-supported metal catalysts and carbon surfaces, *Carbon*, 26 (1988) 889-902.
- [89] J.M. O'Reilly, R.A. Mosher, Functional groups in carbon black by FTIR spectroscopy, *Carbon*, 21 (1983) 47-51.
- [90] C. Moreno-Castilla, M.V. López-Ramón, F. Carrasco-Marín, Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, *Carbon*, 38 (2000) 1995-2001.

---

ÁMBITO- PREFIJO

**GEISER**

Nº registro

**00008744e2000053429**

CSV

**GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe**

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

**27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular**



ÁMBITO- PREFIJO

**GEISER**

Nº registro

**00008744e2000053429**

CSV

**GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe**

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

**<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>**

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

**27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular**



GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe

## 3. Capítulo 3

# Estructuración de materiales carbonosos

## Resumen

En el presente capítulo se establece una nueva metodología para la fabricación de monolitos integrales de carbono y se presenta de manera detallada las condiciones determinadas. El procedimiento consiste en utilizar una solución de polímero sintético de resorcinol-formaldehído junto con un polímero de origen natural como lo es el almidón para generar un medio que permite la dispersión y posterior extrusión de diferentes materiales carbonoso de distinta naturaleza. De esta manera, se logra un proceso que permite obtener monolitos estructurados de carbono, con o sin materia mineral abarcando un amplio espectro de fuentes carbonosas y múltiples geometrías por la implementación del diseño y fabricación de moldes extrusores empleando impresión 3D. Se presenta el uso de diferentes solventes como ventaja para trabajar con materiales carbonosos con carácter hidrofílico, hidrofóbico o anfótero para la

ÁMBITO- PREFIJO

**GEISER**

Nº registro

**00008744e2000053429**

CSV

**GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe**

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

**<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>**

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

**27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular**



producción de monolitos. Así mismo, se muestra la incorporación del aglutinante de bajo costo que mejora las propiedades estructurales de los monolitos. Un aspecto adicional del trabajo es la fabricación de monolitos integrales de carbono utilizando diferentes velocidades de calentamiento durante el proceso de pirólisis y la extrusión de estos mediante modelos impresos en 3D.

---

ÁMBITO- PREFIJO

**GEISER**

Nº registro

**00008744e2000053429**

CSV

**GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe**

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

**<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>**

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

**27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular**



### 3.1 Introducción

El desarrollo de estructuras monolíticas tuvo su auge en las décadas de los sesenta y setenta como respuesta a la gran polución producida por la industria automotriz, ya que éstos presentaban características muy interesantes como: la posibilidad de mantener en contacto grandes volúmenes de gas con un catalizador sólido sin sufrir caídas de presión, la disponibilidad de poder aumentar considerablemente la superficie de contacto y la diversidad de estructuras geométricas, las distancias cortas para procesos difusivos, la falta de desgaste por vibración y resistencia al choque térmico [1]. Estas características también impulsaron a los monolitos como soportes para reacciones gas-líquido, introduciéndolos en un nuevo y amplio campo de investigación. Los reactores que emplean monolitos combinan las ventajas de los reactores slurry y los reactores trickle-bed, ya que reducen los impedimentos difusionales al emplear formas geométricas definidas y resistentes, a la vez que mantienen gran superficie de contacto (tal como lo hacen los reactores slurry al utilizar catalizadores en polvo) y soportan cambios en los flujos de alimentación disminuyendo así las caídas de presión (ventaja de los reactores trickle-bed) [2, 3].

Los monolitos clásicos son aquellos bloques formados por canales paralelos separados por paredes delgadas tipo colmena o bien los que son tipo espuma. En la figura 3-1 se muestran ejemplos de monolitos elaborados a partir de materiales cerámicos[4].

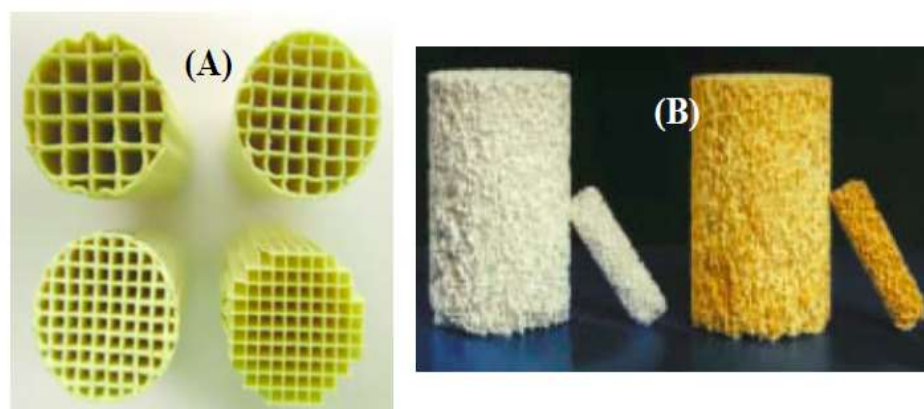


Figura 3 - 1 Monolitos clásicos de materiales cerámicos. A) tipo colmena, B) tipo espuma



La fabricación de monolitos tipo colmena se centra básicamente en tres parámetros como se muestra en la figura 3-2: el espesor de pared, la forma de los canales y su tamaño. A partir de estos parámetros es posible calcular una densidad de celdas y una fracción de huecos. Entre mayor sea la densidad de celdas existirá una mayor área geométrica expuesta y la eficiencia suele ser mayor, pero cuando ésta es muy alta, la caída de presión es considerable y genera problemas operacionales.

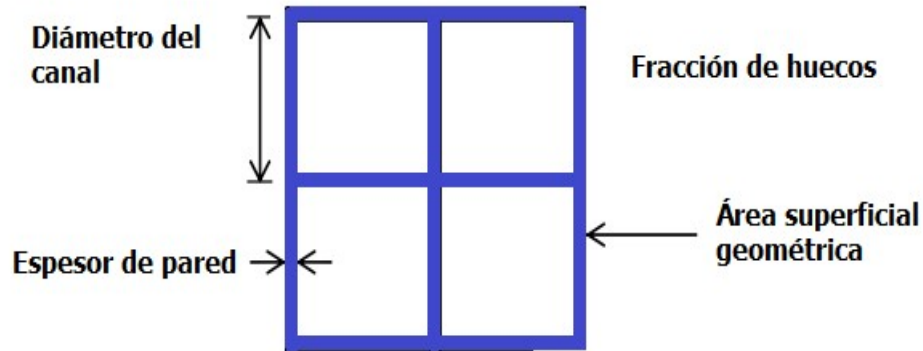


Figura 3 - 2 Parámetros más influyentes en la preparación de monolitos

El principal material cerámico es la cordierita, que presenta una alta resistencia mecánica, estabilidad térmica, bajo costo y bajo coeficiente de expansión térmica. Sin embargo, presenta baja área superficial, interacciones fuertes con algunos metales cuando se emplea como soporte catalítico y baja actividad química lo cual dificulta su aplicación, modificación y adecuación en procesos industriales que requieren su manipulación [5, 6].

Teniendo en cuenta la manera como se emplean los monolitos, éstos se pueden clasificar en dos grupos, los integrales y los recubiertos. Los monolitos integrales, por lo general, se preparan por extrusión y tienen una composición igual en su estructura y en su superficie [7].

Los monolitos recubiertos son aquellos que presentan un esqueleto, el cual es el encargado de mantener las propiedades geométricas y de resistencia mecánica, y un recubrimiento que bien puede ser netamente superficial y/o entre la estructura del esqueleto. Este recubrimiento es el encargado de definir la porosidad y propiedades útiles como soporte o catalizador en los procesos industriales [8].





Se han fabricado monolitos integrales y recubiertos con materiales inorgánicos como sílice [9], alúmina [10], óxido de cerio [11], metales [12], aleaciones de metales [13] y materiales carbonosos [14]. En este documento se hará énfasis en los materiales carbonosos que actúan como estructuras o recubrimientos.

Los materiales carbonosos han sido empleados principalmente en procesos para el control de la contaminación ambiental, tratamiento de aguas, hidrogenación selectiva de NO<sub>x</sub>, oxidación catalizada de compuestos orgánicos volátiles, síntesis de biocombustibles, reformado de metano, entre otros [15, 16]. Es bien conocido en estos procesos, que las caídas de presión en sistemas empaquetados no permiten aprovechar al máximo la porosidad de los materiales y, además presentan problemas de resistencia mecánica y térmica a temperaturas relativamente altas [17]. Para resolver el problema se ha venido investigando un proceso de preparación de soportes y catalizadores con base en materiales carbonosos libres de componentes inorgánicos (excluyendo la fase activa en el caso de los catalizadores) con geometría, porosidad y/o resistencia totalmente definida ya que la geometría, la estructura química y la estructura superficial del sólido son determinantes [18, 19]. Existen diferentes procesos de fabricación de estos materiales. Las principales diferencias que se estudian en la actualidad son la variación del precursor carbonoso que suele ser un carbón activado, la inclusión de diferentes aglomerantes como celulosa hidrolizada o alcohol polifurfurílico y los plastificantes; siendo el denominado *método de extrusión* la síntesis más común [8].

Gatica et al. prepararon monolitos tipo colmena con una densidad de celda de 13.7 unidades/cm<sup>2</sup> combinando precursores carbonosos (un carbón activado comercial y un carbón natural suministrado por el Instituto Nacional de Carbón en España). Se basaron en la metodología que plantea que cualquier pasta cerámica con un 'límite de líquidos' entre un 40-60% y un índice de plasticidad entre 10-30% puede ser extruida. Para preparar los monolitos se emplearon diferentes aditivos como aglomerantes para lograr la pasta carbonosa; entre estos se tienen metilcelulosa, almidón, polivinil alcohol, hidróximetilcelulosa y dextrina de almidón de patata; como plastificantes polietilenglicol, y glicerina; como defloculantes poliacrilato de amonio y ácido oleico; como lubricantes estearato de aluminio y ácido esteárico; como dispersante fosfato de aluminio hidratado y disuelto en ácido o-fosfórico y, como humidificantes etanol y keroseno. En este trabajo se revelan resultados con diferentes materiales



carbonosos y diferentes aglutinantes, pero se le adjudica la responsabilidad de las propiedades mecánicas a la resina cerámica. De esta manera, se obtienen monolitos con una carga mineral indeseada como se ha venido mencionando [20].

Mc Cue et al. en su patente U.S. No. 4677086 revela la preparación de un carbón activado a partir de madera con poros de diámetro menores que un (1) micrómetro y una mayor densidad aparente. El proceso que los autores plantean consiste en triturar el carbón activado granular hasta obtener un polvo fino, el cual se mezcla con un líquido seleccionado que puede ser agua u otro solvente polar y bentonita. Luego se le da forma a la mezcla y se procede a secar el carbón activado conformado para eliminar el líquido presente. Por último, se realiza un tratamiento térmico para calcinar o fijar el aglutinante de arcilla. El uso de bentonita como aglomerante para dar forma a carbón activado obtenido a partir de madera introduce materia inorgánica dentro de la forma final obtenida y aumenta significativamente la densidad de la misma, dos características indeseadas en monolitos integrales de carbono. Como se mencionó anteriormente, los monolitos integrales de carbono se aplican como soportes catalíticos o como catalizador en sí mismo, en los cuales, la materia inorgánica presente puede catalizar reacciones secundarias indeseadas, fomentar el envenenamiento de la fase activa o incluso inhibir las reacciones de interés [21].

Harald Juntetgen et. al. en su patente U.S. No. 4124529 presentan el procedimiento para obtener adsorbentes conformados a partir de la pirólisis de diferentes fuentes carbonosas como carbón mineral, carbón mineral oxidado, carbón vegetal, lignitos o coques de baja temperatura con diferentes agentes aglutinantes como butadieno-acrilonitrilo o butadieno-estireno y materiales termoplásticos como polivinil alcohol, polipropileno o una mezcla de los mismos. En esta patente se hace fuerte énfasis en las condiciones de pirólisis y activación al emplear un rango de temperaturas de 673-1273 K y velocidades de calentamiento de 5 a 10 K/min. El uso de aglutinantes, materiales termoestables, temperaturas altas de carbonización y una activación con dióxido de carbono incrementan los costos de producción significativamente frente a otros procesos que emplean menos precursores y menos pasos para la obtención del producto final [22].

Dana C. Bookbinder et. al. en su patente U.S. No. 5389325 revelan un procedimiento de fabricación de carbones activados conformados empleando una resina fenólica sólida de fenol



formaldehído entre el 5-35 %, un aglutinante orgánico entre 4-10% como éter de celulosa, derivados de éter de celulosa y combinaciones. Se emplea el método de extrusión para la formación de una estructura tipo colmena y se hace un secado de la resina a 363 K. En este procedimiento al trabajar con una resina polimérica fenólica sin pirolizar se restringe el uso de la estructura carbonosa, ya que en su gran mayoría las reacciones catalíticas en las que los monolitos estructurados despiertan interés se llevan a cabo en temperaturas entre 453 – 1173 K, temperaturas muy altas en las que estos tipos de resina sufrirían reacciones de descomposición debido a su estabilidad térmica [23].

La patente CA 2442243, establece la fabricación de carbón activado con forma esférica empleando un polímero de celulosa como aglutinante como lo es la carboximetilcelulosa de sodio o almidón, compuesto orgánico que favorece la extrusión, aumenta la resistencia mecánica y genera la formación de las esferas de carbón activado, pero cuyo costo puede triplicar el de otros aglomerantes orgánicos como el almidón soluble. Se atribuye la mejoría por la reacción de entrecruzamiento que se genera entre el carbón activado y la carboximetilcelulosa de sodio. Además, se señalan dos ventajas: la producción de las esferas a una temperatura muy baja (543 K), y mejores propiedades como menor densidad, menor contenido de ceniza y mayor estabilidad en agua, estas últimas al comparar los materiales obtenidos con materiales de las mismas dimensiones preparados con arcilla como aglomerante. El procedimiento revela el uso de agua como solvente, una resina urea-formaldehído y como aglutinante carboximetilcelulosa o almidón. Este proceso emplea polímeros comerciales que al ser pirolizados a las temperaturas dadas, generan poca o nula área superficial en los monolitos. Además, el procedimiento sólo menciona dos formas geométricas, pellets y esferas; no abarca la posibilidad de estruir o generar canales [24].

Charles Edwan Sumner, et al., en su patente CA 2639955 presentan la fabricación de monolitos de carbono a partir de la carbonización y activación de perlas resol como única fuente carbonosa, las cuales son polímeros obtenidos por la condensación de fenol y formaldehído con catalizador básico  $\text{NH}_4\text{OH}$ , en agua, etanol y metanol en diferentes proporciones como solventes y un estabilizador coloidal y/o aglutinantes como carboximetilcelulosa de sodio y dodecilsulfato de sodio. En este trabajo no abarcan materiales carbonosos abundantes y disponibles como carbones minerales, carbones activados comerciales, otro tipo de fuente



carbonosa de bajo costo u otro material de diferente naturaleza. Además se requiere de una activación post carbonización en el proceso final [25].

Teniendo en cuenta los trabajos mencionados anteriormente, no existe una metodología definida capaz de trabajar con diferentes materiales carbonosos que a su vez genere estructuras con resistencia mecánica, estabilidad térmica y características superficiales interesantes a nivel catalítico. Es por esto que, el objeto principal de este capítulo es proporcionar un proceso de preparación de monolitos integrales de carbono, que incluya el uso de materiales carbonosos de diferente naturaleza (carbón activado comercial, carbón mineral pirolizado, carbonizado sintético, entre otros) y el estudio de diferentes variables como la naturaleza del solvente y la temperatura de carbonización. De esta manera se plantea una ruta novedosa en la fabricación de nuevos materiales y monolitos de carbono que podrían ser utilizados en diferentes aplicaciones de alto interés industrial.

la inclusión de un polímero sintético basado en la policondensación de resorcinol y formaldehído con un catalizador inorgánico preparado en solventes acuosos y orgánicos y la inserción de un polímero natural de bajo costo que modifica de manera controlada las propiedades estructurales y superficiales de los monolitos.

### 3.2 Metodología

El método para la obtención de monolitos integrales de carbono empleando materiales carbonosos de diferentes naturalezas comprende 6 etapas que se describen a continuación:

- a) Preparación de una disolución precursora (DP) del polímero resorcinol – formaldehído usando un catalizador básico y un polímero de almidón de origen
- b) Estabilización de la disolución precursora de la etapa a);
- c) Molienda y tamizado de la fuente carbonosa;
- d) Empaquetamiento en un molde de la fuente carbonosa previamente molida y tamizada junto con la solución precursora de los aglutinantes;
- e) Gelificación y curado del material empacado en la etapa d) a una temperatura seleccionada entre 335 K y 345 K;



f) Carbonización del molde con el material curado en la etapa e) bajo condiciones de temperatura de 1073 K calentando a una velocidad que oscila entre 5 y 15 K/min.

El proceso del método que se describe se caracteriza por incluir un polímero sintético de resorcinol-formaldehído, un polímero natural como lo es el almidón y una fuente carbonosa de diferentes naturalezas (un carbón activado, un carbonizado de un carbón coquizable mineral y un carbonizado sintético como lo es un xerogel de carbono), para obtener materiales estructurados con geometrías totalmente definidas y conservando propiedades de la fuente carbonosa.

El proceso de esta metodología se resume en el diagrama de la figura 3-3. Se prepara la DP disolviendo en un solvente (agua, etanol, polietilenglicol o polietilenglicol con 1% en peso de polivinil alcohol – PVA) resorcinol, carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) como catalizador de polimerización, almidón como aglomerante entre 1 y 15% en peso respecto a la cantidad de resorcinol inicial y formaldehído en relación molar 1:2 respecto al resorcinol **(1)**. La DP se deja estabilizando por 24 h a 293 K **(2)**. Las fuentes empleadas son carbón activado, coque obtenido de la carbonización de un carbón mineral bituminoso bajo volátil y xerogel de carbono obtenido de la carbonización de la DP descrita anteriormente. La fuente carbonosa debe estar en un tamaño de partícula inferior a 600  $\mu\text{m}$ . La muestra carbonosa se muele en un molino de esferas de zirconia a 4000 rpm y se tamiza hasta que la totalidad esté en el tamaño de partícula indicado **(3)**. Los moldes se diseñan con el software FreeCAD versión 0.16. En la figura 3-4 se observa un ejemplo del molde que empleado y el monolito obtenido.

El empaquetamiento se lleva a cabo añadiendo la fuente carbonosa dentro del molde hasta una altura de 1 cm. Seguidamente se gotea lentamente la DP hasta que esta moje en su totalidad el material carbonoso **(4)**. Este procedimiento se repite hasta completar la altura del molde empleado llenando el molde en multicapa. La cantidad de DP empleada varía de acuerdo con la fuente carbonosa. En otra alternativa de la metodología, el empaquetamiento se realiza vertiendo una suspensión de la fuente carbonosa y la DP en el molde llenándolo hasta un 95% de su altura. Esta alternativa se asiste con ultrasonido por 30 min.

El molde con la fuente carbonosa ya empaquetada gelifica y cura introduciéndolo en un recipiente con tapa completamente sellado para evitar la evaporación del solvente. Éste a su vez



se lleva a un horno a una temperatura que se puede seleccionar entre 335 y 345 K y se deja por un tiempo seleccionado entre 72 y 144 h (5). Para la carbonización, el molde se introduce en un horno tubular en atmósfera de nitrógeno a un flujo de 100 mL/min y se realiza el proceso de pirólisis a una velocidad de calentamiento seleccionada entre 5 y 15 K/min hasta 1073 K; una vez alcanzada dicha temperatura se mantiene por 2 h (6). Las condiciones de pirólisis utilizadas permiten eliminar el molde y obtener el monolito o material carbonoso conformado.

La aplicación y la configuración específica de este proceso para obtener un monolito de carbono lo hacen diferente a los revelados en el estado de la técnica y se convierte en una alternativa eficaz en la tecnología de la industria de fabricación de materiales carbonosos. La secuencia y las condiciones bajo las cuales se realizan cada una de las etapas del proceso de la metodología presentada permiten moldear gran variedad de fuentes carbonosas de interés particular y trabajar en un amplio marco de variables experimentales controladas obteniendo características superficiales ideales para la preparación de catalizadores soportados sobre materiales carbonosos, los cuales despiertan gran interés por su estabilidad térmica en atmósferas no oxidantes, posibilidad de modificar su química superficial, bajo costo y baja densidad respecto a materiales inorgánicos típicos como sílice y alúmina entre otros.

---

**ÁMBITO- PREFIJO****GEISER**

Nº registro

**00008744e2000053429****CSV****GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe****DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN****<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>****FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO****27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular**

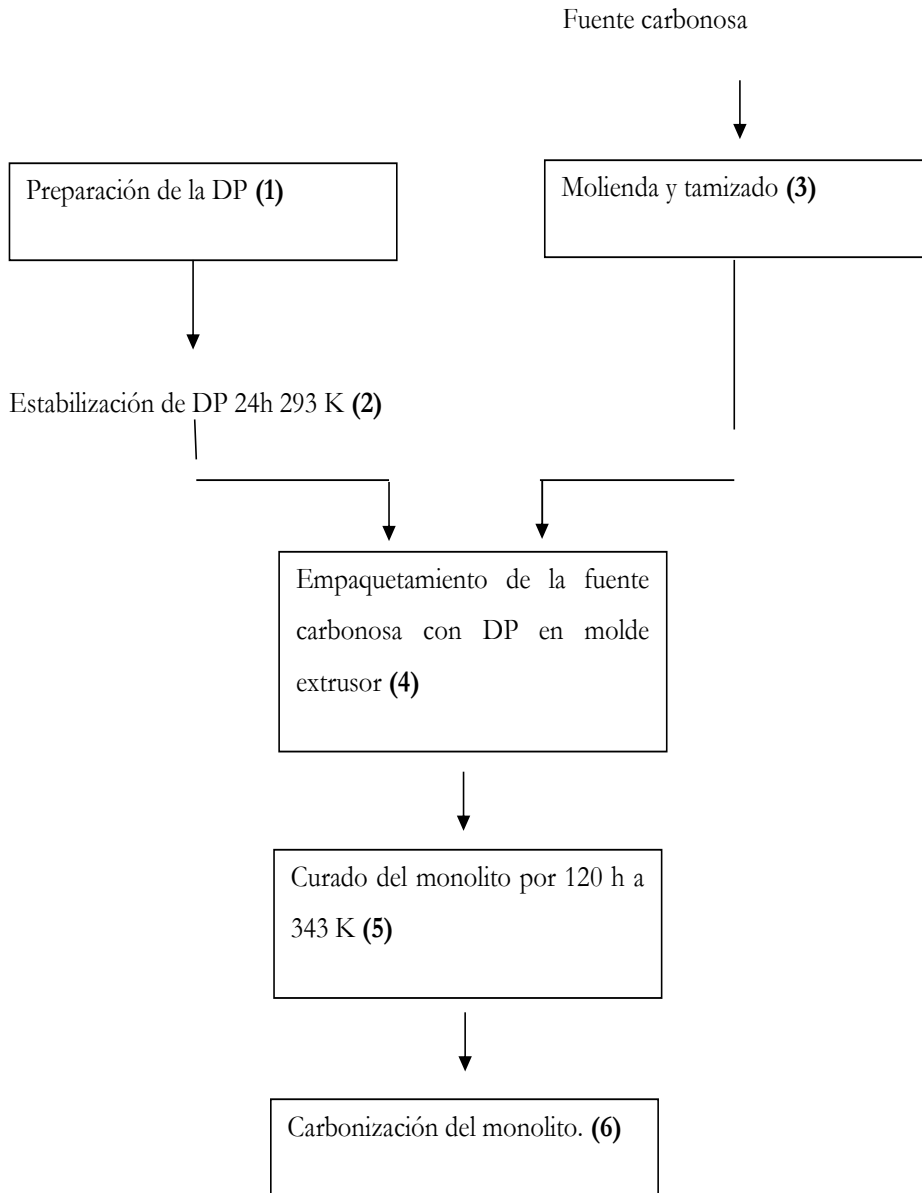


Figura 3 - 3 Diagrama de flujo para la preparación de los monolitos integrales de carbono.



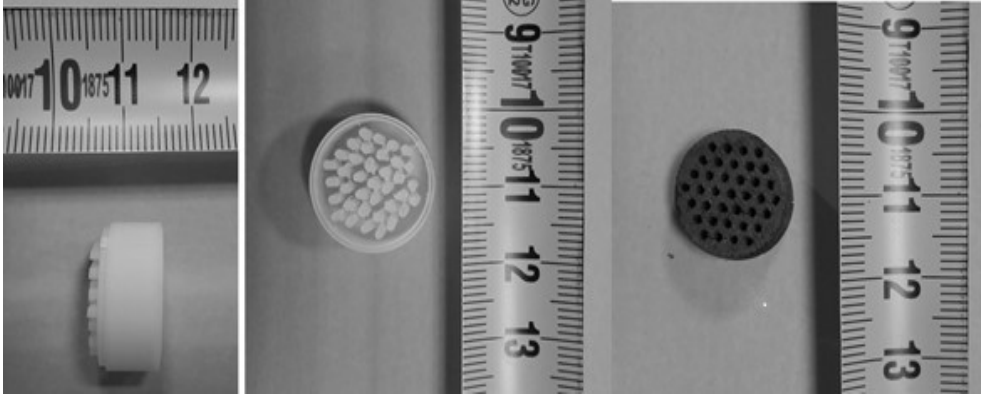


Figura 3 - 4 a) Molde empleado para la preparación de monolitos, b) Monolito obtenido en el ejemplo 1

### 3.3 Modelado de estructuras 3 D

En este apartado se hace énfasis en los programas y equipos utilizados para la fabricación de los moldes para la obtención de los monolitos integrales de carbono.

Como ya se mencionó anteriormente el software utilizado es el FreeCAD versión 0.16. FreeCAD es un modelador de diseños 3D asistidos por computadora paramétrico de propósito general. El desarrollo es completamente código abierto (Licencia LGPL). FreeCAD está orientado a diseño mecánico y diseño de productos, pero también ajusta en un amplio rango de usos alrededor de ingeniería, tal como arquitectura u otras especialidades de ingeniería [26].

En la figura 3-5 se observa la pantalla inicial del software y en la figura 3-6 algunos modelos diseñados como posibles monolitos para reactores de lecho fijo.





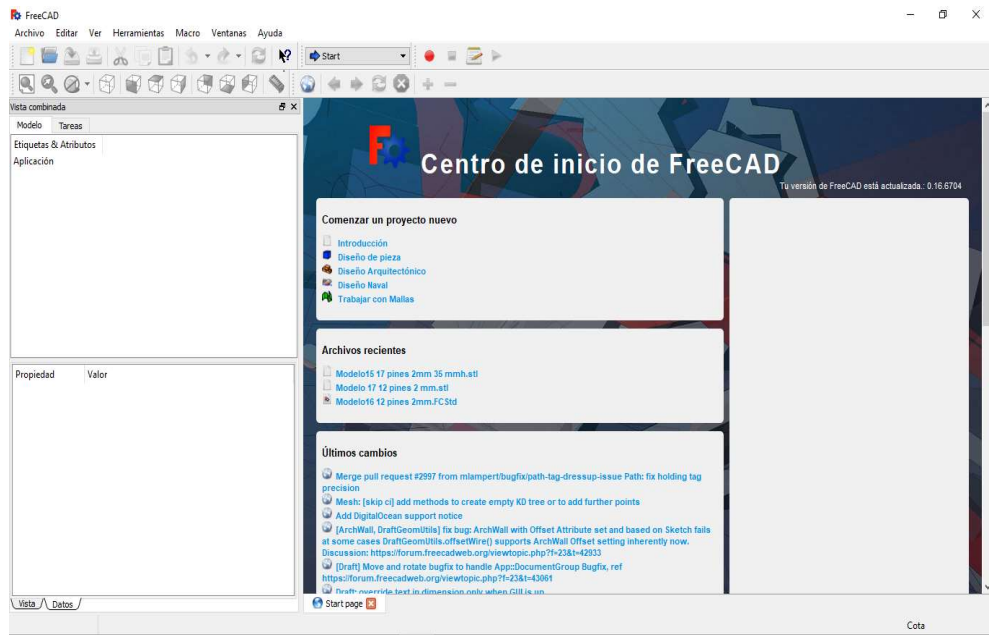


Figura 3 - 5 Página de inicio del software utilizado

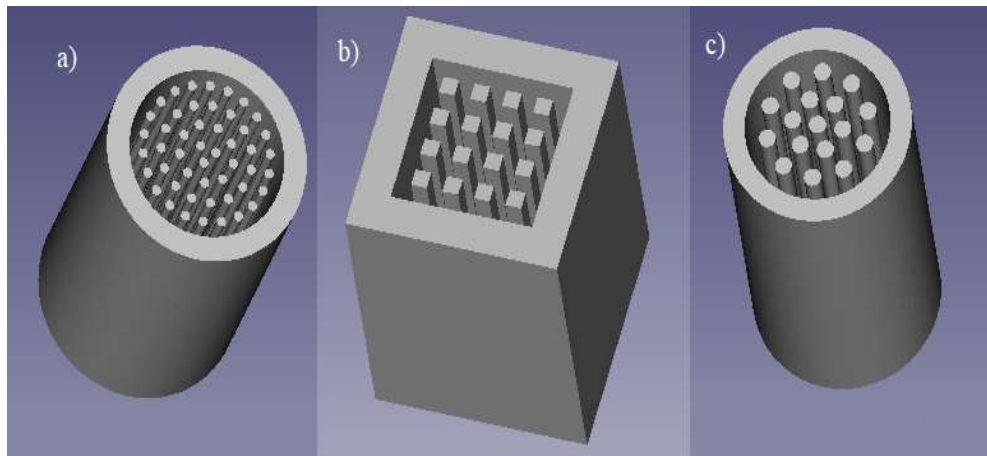


Figura 3 - 6 Ejemplos de modelos de monolitos diseñados con FreeCAD. a) 49 pines 1 mm de diámetro. b) 12 pines de 1.5 mm de diámetro c) 17 pines de 1.5 mm de diámetro.

Una vez diseñados los moldes, era necesario imprimirlos. Para ello se empleó una impresora 3D, la ULTIMAKER 3, la cual consta de un software propio llamado CURA, el cual importa los proyectos de FreeCAD y genera las condiciones de impresión. En ellas se programa el



material, la densidad, la resolución entre otros parámetros que ofrece el programa. En la figura 3-7 se observa la impresora y el programa CURA.

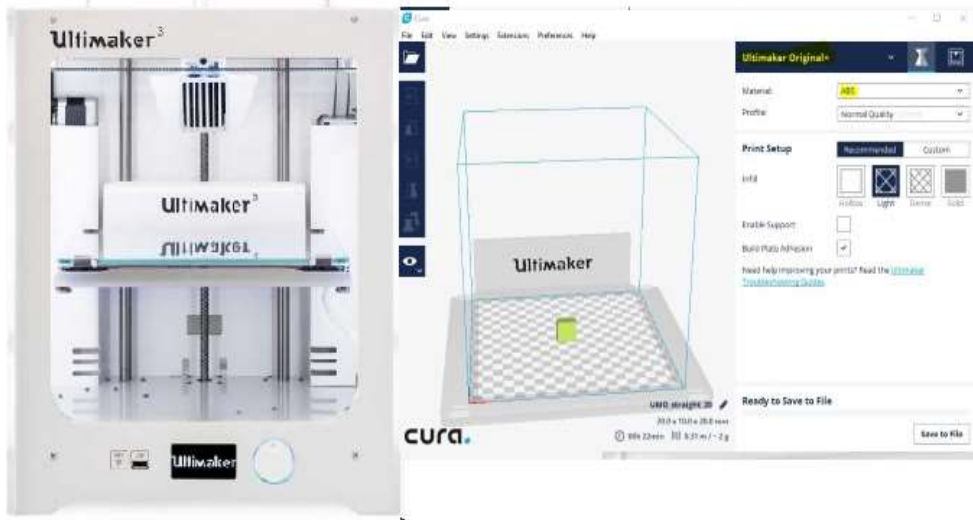


Figura 3 - 7 Ultimaker 3 y pantalla inicial del software CURA

De manera ilustrativa en la figura 3-8 se muestran monolitos obtenidos indicando algunos parámetros para su preparación y algunas propiedades como masa, volumen y densidad. Se observan densidades de aproximadamente 0,5 g/mL, muy inferiores a las de otros monolitos típicos elaborados con cordierita (1,2-1,5 g/mL) [27] o sílice (0,9-1,2 g/mL)[28]. El número máximo posible de canales está limitado por la resolución de la impresora. Como se muestra en la figura 3-4 se obtienen 38 canales en un monolito de 1,5 cm de diámetro, es decir una densidad de 21,5 canales /cm<sup>2</sup>. En este texto no se explora una metodología que optimice la densidad de celda, pues se hizo énfasis en las propiedades superficiales de los monolitos.

La caracterización por XRD y las isothermas de adsorción a 77 K de estos monolitos se presenta en el numeral 3.4 de este capítulo.



- A) Coque Samacá + Solución orgánica de Xerogel en etanol
  - 2,3 gramos de coque tamaño de partícula ( 250 micras) empacutados en el molde
  - 4,76 gramos de la solución orgánica de xerogel con almidón al 5%
  - 120 h a 60 °C
  - Carbonización: 5 °C/min hasta 200 °C y se mantiene 30 minutos. 10 °C/min hasta 800°C y se mantiene 60 minutos en flujo de N<sub>2</sub> 100 mL/min
  - Peso: 3,44 g , Volumen: 6,38 mL , Densidad:0,54 g/mL
  - Diámetro de celda: 2,0 mm



- B) Xerogel de Carbono almidón 5%+ Solución orgánica de Xerogel en etanol
  - 1,87 gramos de xerogel tamaño de partícula (250 micras) empacutados en el molde
  - 4,23 gramos de la solución orgánica de xerogel con almidón al 5%
  - 120 h a 60 °C
  - Carbonización: 5 °C/min hasta 200 °C y se mantiene 30 minutos. 10 °C/min hasta 800°C y se mantiene 60 minutos en flujo de N<sub>2</sub> 100 mL/min
  - Peso: 2,76 g , Volumen: 6,14 mL , Densidad: 0,45 g/mL
  - Diámetro de celda: 2,5 mm



- C) Xerogel de Carbono almidón 5%+ Solución orgánica de Xerogel en AGUA
  - 1,86 gramos de xerogel carbonizado tamaño de partícula ( 250 micras) empacutados en el molde
  - 4,71 gramos de la solución orgánica de xerogel con almidón al 5%
  - 120 h a 60 °C
  - Carbonización: 5 °C/min hasta 200 °C y se mantiene 30 minutos. 10 °C/min hasta 800°C y se mantiene 60 minutos en flujo de N<sub>2</sub> 100 mL/min
  - Peso: 2,80 g , Volumen:5,84 mL , Densidad: 0,48 g/mL
  - Diámetro de celda: 3,5 mm



Figura 3 - 8 Ejemplos de monolitos obtenidos a) Coque + Solución orgánica de Xerogel en etanol b) Xerogel de Carbono almidón 5%+ Solución orgánica de Xerogel en etanol c) Xerogel de Carbono almidón 5%+ Solución orgánica de Xerogel en AGUA



## 3.4 Caracterización de monolitos

### 3.4.1 Preparación de monolitos con carbón activado comercial y diferentes solventes

La DP se prepara para realizar la reacción de policondensación entre resorcinol y formaldehído (relación molar 1:2), empleando carbonato de sodio como catalizador y agua, etanol al 96%, polietilenglicol o polietilenglicol + PVA 1% como solventes. 9,91 g de resorcinol se disuelven en 18,8 mL de solvente y 13,5 mL de formaldehído estabilizado en etanol al 96%. 0,036 g de carbonato de sodio (relación molar resorcinol/catalizador 300), 0,496 g de almidón (5% respecto a la cantidad de resorcinol) se adicionan en agitación constante y se mantiene hasta que el pH de la solución se estabiliza (pH= $\sim$ 6,5).

El molde empleado se elaboró con una impresora ULTIMAKER 3 y PVA como materia prima. Para el molde que se muestra en la figura 3-4 se emplearon 1,5 g de carbón activado y 6 mL de la DP. El molde con carbón activado ya empaquetado junto con la DP se introduce en un recipiente sellado y se mantiene durante 24 h a 293K. Luego se introduce a un horno a 343 K y pasadas 120 h se retira de este. En este momento se produce el curado del monolito. El proceso de carbonización se lleva a cabo en un reactor tubular horizontal a 1073 K por 2 h con una velocidad de calentamiento de 10 K/min en un flujo de N<sub>2</sub> de 100 mL/min. En la figura 3-4 se observa el monolito obtenido.

La fuente carbonosa utilizada es un carbón activado comercial Darco Sigma-Aldrich con un área BET de 892 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poro de 0,73 cm<sup>3</sup>/g, área de microporo de 470 m<sup>2</sup>/g (52,7 % del área total) y un área externa de 422 m<sup>2</sup>/g. El volumen total de microporo es 0,215 cm<sup>3</sup>/g y el tamaño promedio de poro de 0,8 nm.

El monolito 1 (m1 Darco/CX-ETOH) obtenido empleando etanol al 96 % presenta un área superficial BET de 301 m<sup>2</sup>/g, con un volumen de poro de 0,40 cm<sup>3</sup>/g, un área de microporo calculada por el método-t de 171 m<sup>2</sup>/g (56,8 % del área total) y un área externa de 130 m<sup>2</sup>/g (la diferencia entre el área BET y el área de microporo). El volumen total de microporo de 0,078



cm<sup>3</sup>/g y el tamaño promedio de poro obtenido por el DFT empleando una función no localizada es de 0,5 nm, indicando que la mayoría de poros se encuentran en la región de microporos.

El monolito 2 (m2 Darco/CX-PEG) obtenido empleando polietilenglicol presenta un área superficial BET de 213 m<sup>2</sup>/g, con un volumen de poro de 0,24 cm<sup>3</sup>/g, un área de microporo calculada por el método-t de 132 m<sup>2</sup>/g (56,8 % del área total) y un área externa que representa principalmente el área de mesoporos de 81 m<sup>2</sup>/g (la diferencia entre el área BET y el área de microporo). El volumen total de microporo de 0,065 cm<sup>3</sup>/g y el tamaño promedio de poro obtenido por el DFT empleando una función no localizada es de 0,7 nm, indicando que la mayoría de poros se encuentran en la región de microporos.

El monolito 3 (m3 Darco/CX-PVA) obtenido empleando PVA presenta un área superficial BET de 381 m<sup>2</sup>/g, con un volumen de poro de 0,39 cm<sup>3</sup>/g, un área de microporo calculada por el método-t carbón-black de 223 m<sup>2</sup>/g (58 % del área total) y un área externa de 166 m<sup>2</sup>/g (la diferencia entre el área BET y el área de microporo). El volumen total de microporo de 0,103 cm<sup>3</sup>/g y el tamaño promedio de poro obtenido por el DFT empleando una función no localizada es de 0,5 nm, indicando que la mayoría de poros se encuentran en la región de microporos.

En la figura 3-9 se observan las isotermas del carbón activado comercial y las obtenidas para los tres monolitos. Cabe aclarar que la obtención de las isotermas de adsorción – desorción fue necesario reducir a un tamaño de partícula homogéneo inferior a 500 µm. Todos los materiales presentan isotermas tipo IV según la clasificación de la IUPAC, denotando esto la presencia de mesoporos en los materiales [29]. El ciclo de histéresis para el carbón activado comercial y el m3 Darco/CX-PVA se puede clasificar como tipo H4, típico de carbones activados, atribuyendo este comportamiento a poros flexibles tipo rendija. Por otro lado, se evidencia un cambio importante en las isotermas de m2 Darco/CX-PEG y m1 Darco/CX-ETOH respecto a ciclo de histéresis, el cual se podría clasificar tipo HII correspondiente a poros formados por láminas paralelas. Este tipo de histéresis se logra observar en materiales carbonosos con gran proporción de grafito en su estructura [29].



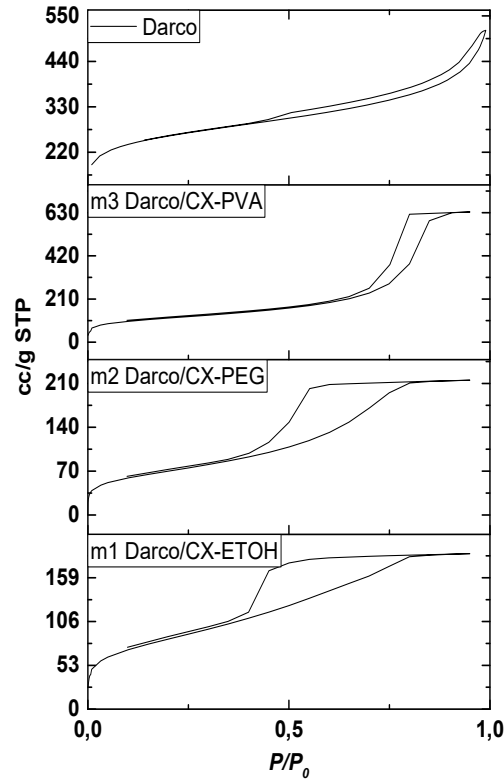


Figura 3 - 9. Isothermas a 77 K del carbón activado comercial DARCO y de los monolitos m1, m2 y m3.

En la figura 3-10 se observan los difractogramas obtenidos para el carbón activado comercial y los 3 monolitos elaborados con diferentes solventes. Todos los difractogramas exhiben los rasgos característicos de materiales carbonosos amorfos: los planos (002) y (100) a  $25^\circ$  y  $44^\circ$   $2\theta$  respectivamente. El pico (002) se debe al ordenamiento de anillos aromáticos y el (100) es atribuido al grado de condensación de anillos aromáticos. Los picos agudos ubicados en  $21^\circ$ ,  $23^\circ$ ,  $27^\circ$ ,  $36^\circ$  y  $51^\circ$   $2\theta$  corresponden a la materia inorgánica presente en el carbón activado comercial y corresponden a óxidos de calcio y silicio [30].



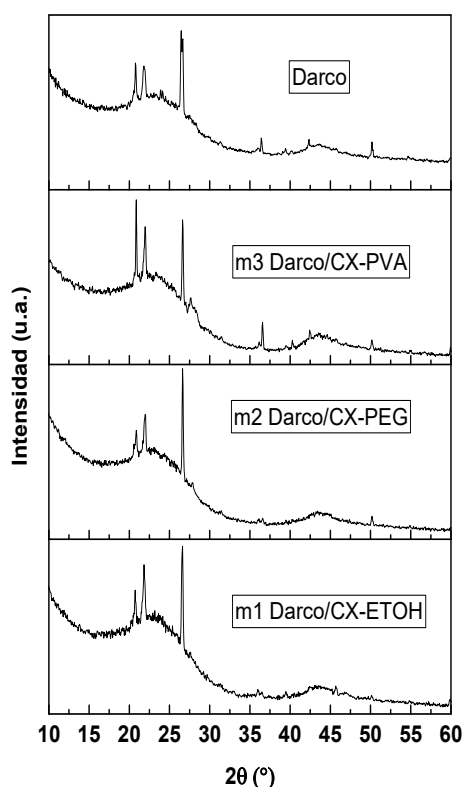


Figura 3 - 10 Difractogramas del carbón activado comercial y los monolitos m1, m2 y m3

Un resumen de los parámetros estructurales obtenidos de la difracción de rayos X se muestra en la tabla 3-1. El valor de la distancia interplanar de los materiales prácticamente permanece constante. Sólo en m1 Darco/CX-ETOH se observa un cambio significativo en la altura de cristalito, con un valor de  $18,1 \text{ \AA}$ , esto respecto a los valores del carbón activado comercial y los otros dos monolitos. Los valores de diámetro de cristalito presentan cambios significativos respecto al carbón activo comercial para el monolito m1 Darco/CX-ETOH el cual se reduce cerca de  $14 \text{ \AA}$  y para el monolito m3 Darco/CX-PVA aumenta  $13 \text{ \AA}$  [31].



Tabla 3 - 1 Parámetros estructurales obtenidos para los monolitos de carbón activado comercial variando el tipo de solvente.

	d002 (Å)	Lc (Å)	La (Å)
AC Darco	3,7	12,3	43,9
m1 Darco/CX-ETOH	3,7	18,1	29,2
m2 Darco/CX-PEG	3,7	13,7	43,6
m3 Darco/CX-PVA	3,7	12,4	57,8

Teniendo en cuenta lo anteriormente mostrado, se establece que con la metodología propuesta y usando diferentes solventes se logran obtener monolitos con valores de volúmenes de poro, área superficial y diámetro de cristalito totalmente definidos, diferentes y específicos frente al material carbonoso de partida.

### 3.4.2 Preparación de monolitos de carbono tipo pellet con xerogel de carbono – Efecto de la velocidad de calentamiento en la carbonización

Se prepararon monolitos tipo pellet obtenidos de la carbonización de la policondensación de resorcinol – formaldehído en agua como solvente siguiendo la metodología expuesta en el ejemplo 1 para la preparación de la DP utilizando agua como solvente. Se mezclan 1,5 gramos de CX5 (xerogel de carbono con 5% de almidón) con la DP. El tiempo de curado es el mismo. El proceso de carbonización se lleva a cabo en un reactor tubular horizontal a 1073 K por 2 h, variando las velocidades de calentamiento en un flujo de N<sub>2</sub> de 100 mL/min. El intervalo de velocidad de calentamiento trabajado fue entre 2 y 20 K/min.

En la figura 3-11 se presentan las isotermas de los monolitos obtenidos a diferentes velocidades de carbonización. Todas las isotermas presentan una forma característica tipo 4 según la IUPAC, indicando que son materiales mesoporosos con una buena contribución de microporosidad que se observa por los volúmenes adsorbidos a presiones relativas muy bajas. Todas las histéresis tienen formas similares y corresponden a histéresis tipo H4 correspondiente a poros flexibles tipo rendija [29].





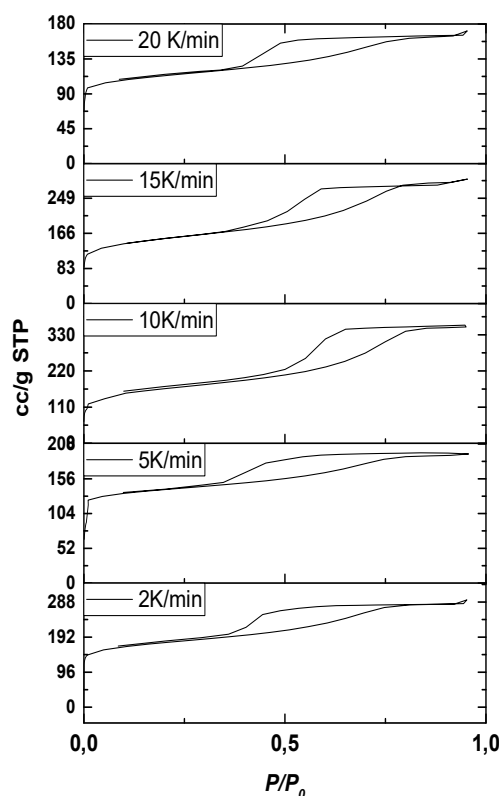


Figura 3 - 11 Isothermas de adsorción – desorción para los monolitos de carbono obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento para la pirólisis.

En la tabla 3-2 se encuentra un resumen de los monolitos obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento durante la etapa de pirólisis. Los valores de área superficial BET varían entre 432 y 590 m<sup>2</sup>/g. El volumen de microporo presenta valores entre 0,12 y 0,16 cm<sup>3</sup>/g y se observa una leve tendencia al reducir éste respecto aumenta la velocidad de calentamiento. Los porcentajes área de microporo de la serie de monolitos están entre el 50 y 70 %, siendo el monolito fabricado con una velocidad de calentamiento de 5 K/min el que mayor porcentaje presenta. El área externa, consecuencia principalmente de la existencia de mesoporos y macroporos en los monolitos varía entre 130 y 301 m<sup>2</sup>/g y el volumen de poro entre 0,59 y 1,35 cm<sup>3</sup>/g. Se recalca la obtención de materiales con características superficiales definidas de materiales que presentan micro y mesoporosidad, características atractivas para diferentes procesos catalíticos que prefieren distribuciones de poro no homogéneas con presencia de



poros inferiores y superiores a 2 nm en un mismo soporte. En el capítulo 2 de este documento se caracteriza por la misma técnica el CX5. Los monolitos fabricados en esta sección son monolitos de CX5 con DP CX5, es decir que son monolitos del tipo CX5/CX5, siendo xerogel de carbono con 5% de almidón la materia prima y la solución formadora de monolito. El área BET determinada para CX5 fue de 596 m<sup>2</sup>/g, valor muy similar al monolito CX5/CX5 10 K/min. Con propiedades como el volumen de microporo, y el área de microporo sucede un comportamiento similar. Esto da un indicio de que el material estructurado presenta características finales iguales a las de su fuente carbonosa. Si se compara CX5 con los otros cuatro monolitos obtenidos se encuentran diferencias más significativas. Esto podría explicarse porque, aunque debe haber una contribución de las propiedades iniciales de la fuente carbonosa, el carbonizado de la DP es quien más aporta a las propiedades texturales del monolito obtenido.

Tabla 3 - 2 Parámetros texturales calculados para los monolitos TIPO PELLETT obtenidos variando la velocidad de calentamiento en la etapa de pirólisis.

Monolito	BET (m <sup>2</sup> /g)	Vol mp (cm <sup>3</sup> /g)	Area mp (m <sup>2</sup> /g)	Area ext (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)
CX5/CX5 2 K/min	524	0,16	257	266	0,59
CX5/CX5 5 K/min	560	0,15	430	130	1,35
CX5/CX5 10 K/min	590	0,13	289	301	1,14
CX5/CX5 15 K/min	558	0,12	300	258	0,66
CX5/CX5 20 K/min	432	0,12	309	123	0,67

En la figura 3-12 se observan los difractogramas obtenidos para los monolitos tipo pellet obtenidos variando la velocidad de calentamiento en la etapa de pirólisis. Todos los difractogramas son típicos de materiales carbonosos amorfos con los picos típicos de los planos (002) y (100). Se señala la ausencia total de algún otro tipo de señal, indicando de esta manera la producción de monolitos integrales totalmente orgánicos con alto contenido de carbono, entendido por las condiciones de pirólisis [32].



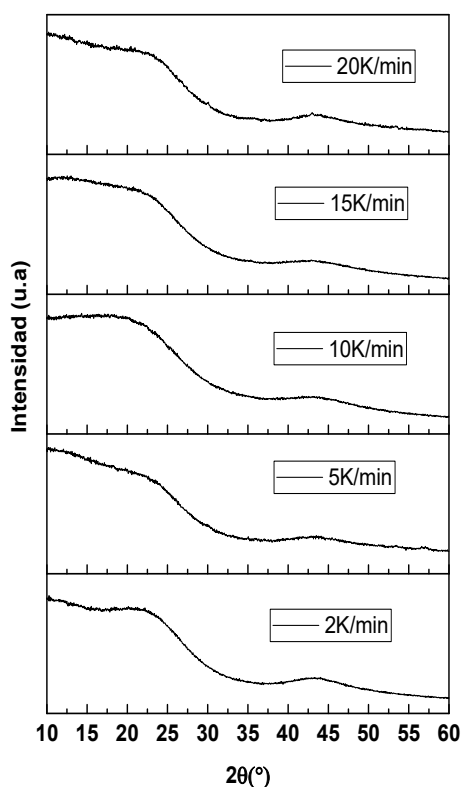


Figura 3 - 12 Difractogramas de los monolitos CX5/CX5 a diferentes temperaturas

En la tabla 3-3 se encuentran los parámetros estructurales obtenidos para los monolitos fabricados a diferentes velocidades de calentamiento durante la carbonización. Tal y como se observa en la tabla 3-1 del numeral 3.4.1, la altura interplanar se mantiene cercana un mismo valor,  $3,7 \text{ \AA}$  para los monolitos elaborados con diferentes solventes y  $3,8 \text{ \AA}$  para los monolitos preparados en agua y obtenidos con diferentes velocidades de calentamiento en la etapa de pirolisis. La altura de cristalito presenta valores entre  $13,1$  y  $15,4 \text{ \AA}$ . El diámetro de cristalito muestra valores entre  $23,7$  y  $31,2 \text{ \AA}$ .



Tabla 3 - 3 Parámetros estructurales obtenidos para los monolitos obtenidos variando la velocidad de calentamiento en la etapa de pirolisis

	d002 (Å)	Lc (Å)	La (Å)
CX5/CX5 2 K/min	3,8	13,1	25,8
CX5/CX5 5 K/min	3,8	15,3	27,4
CX5/CX5 10 K/min	4,0	13,2	26,7
CX5/CX5 15 K/min	3,9	15,0	23,7
CX5/CX5 20 K/min	3,8	15,4	31,2

### 3.4.3 Monolitos con carbón mineral carbonizado - Coque

En este numeral se enuncia la preparación de monolitos empleando como materia el coque obtenido de la carbonización de un carbón colombiano bituminoso medio volátil que se emplea en la industria metalúrgica en la producción de acero (Ver capítulo 2) y soluciones DP empleando como solventes agua y etanol.

En la tabla 3-4 se observa un resumen de los parámetros texturales calculados para el coque y los monolitos m4 Coque/CX-WATER y m5 Coque/CX-ETOH. Se observa que el coque es un material mesoporoso con una muy baja área superficial y el xerogel de carbono como DP un material poroso con una contribución de microporosidad en el área BET cercana al 50%. Se puede asegurar que, con este tipo de fuente carbonosa, los monolitos obtenidos desarrollan características texturales por el uso del polímero resorcinol – formaldehído con inclusión de almidón. A diferencia del numeral 3.4.2, el área superficial desarrollada es inferior a 80 m<sup>2</sup>/g en ambos casos. Esto se debe a la naturaleza de la fuente carbonosa, que estaría afectando la polimerización y en el momento del curado no se desarrolla la suficiente porosidad para que se conserve después de la carbonización [15].



Tabla 3 - 4 Parámetros texturales calculados para los monolitos obtenidos a partir de coque y xerogel de carbono y en agua y etanol.

	BET (m <sup>2</sup> /g)	Vol mp (cm <sup>3</sup> /g)	Area mp (m <sup>2</sup> /g)	Area ext (m <sup>2</sup> /g)	DPM- DFT (nm)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)
Coque	3,9	NP	NP	3,9	10,1	0,003
m4 Coque/CX-WATER	74	0,001	34	40	6,59	0,099
m5 Coque/CX-ETOH	23	0,012	11	12	3,76	0,084

En la tabla 3-5 se observan los parámetros calculados para el coque, el xerogel de carbono y los 3 monolitos preparados. La altura y diámetro de cristalito del coque presentan valores altos comparados con los materiales caracterizados anteriormente en las tablas 3.1 y 3.3 ya que éste es un material caracterizado por presentar un alto grado de reordenamiento de capas grafénicas en su estructura [33]. En el monolito m5 Coque/CX-ETOH se observa que la altura de cristalito se mantiene igual respecto al coque y el diámetro de cristalito disminuye un poco debido a la presencia del carbonizado de resorcinol formaldehído en la estructura del material. El monolito m4 Coque/CX-WATER si presenta valores muy diferentes al coque. Esto se puede explicar porque en el medio acuoso se realiza mejor la reacción de polimerización entre resorcinol y formaldehído respecto al etanol, y dicha reacción puede incluir algunas de las especies reactivas en la superficie del carbonizado, afectando el tamaño de los cristalitos en el monolito final.

Tabla 3 - 5 Parámetros estructurales obtenidos para los monolitos obtenidos a partir de coque y xerogel de carbono

muestra	d002 (Å)	Lc (Å)	La (Å)
Coque	3,5	22,1	46,0
m4 Coque/CX-WATER	3,7	13,4	33,3
m5 Coque/CX-ETOH	3,5	22,1	39,4

### 3.5 Conclusiones

Se plantea y se establece una metodología para la preparación de monolitos integrales de carbono empleando una resina polimérica de resorcinol – formaldehído que contiene un 5% en peso de almidón respecto a la masa de resorcinol y contempla el uso de diferentes solventes,



diferentes fuentes carbonosas, la modificación de algunas condiciones de carbonización, la posibilidad de alcanzar múltiples geometrías y el tipo de empaquetamiento sobre los moldes. Se obtienen monolitos de estructura definida, con baja densidad, características superficiales específicas que incluyen micro y mesoporosidad, y características estructurales similares a las encontradas en la fuente carbonosa. Se encuentra que los monolitos conservan parte de las características estructurales de la fuente carbonosa, pero estas propiedades tienen una mayor contribución principalmente de la solución DP empleada para realizar la extrusión. La implementación de la resina sintética resorcinol formaldehído como aglomerante de carbones de distinta naturaleza permite obtener monolitos con características superficiales definidas y controladas, aprovechando la contribución de las dos fuentes carbonosas, tanto de la resina como del material carbonoso. De esta manera se expande el posible uso de cualquier material carbonoso para la fabricación de monolitos.

Debido a las características encontradas a nivel superficiales y estructurales, la metodología propuesta permite preparar monolitos integrales con propiedades que los hacen interesantes en la búsqueda de soportes catalíticos o materiales adsorbentes que requieran características específicas a nivel de superficie y algunas características físicas a nivel macroscópico que permitan facilitar procesos operacionales, como su disposición en un reactor de lecho fijo de manera monolítica con presencia de canales.

### 3.6 Referencias

- [1] S. Hosseini, H. Moghaddas, S. Masoudi Soltani, S. Kheawhom, Technological Applications of Honeycomb Monoliths in Environmental Processes: A review, *Process Safety and Environmental Protection*, 133 (2020) 286-300.
- [2] P.A. Goodman, H. Li, Y. Gao, Y.F. Lu, J.D. Stenger-Smith, J. Redepenning, Preparation and characterization of high surface area, high porosity carbon monoliths from pyrolyzed bovine bone and their performance as supercapacitor electrodes, *Carbon*, 55 (2013) 291-298.
- [3] S. Lawson, B. Adebayo, C. Robinson, Q. Al-Naddaf, A.A. Rownaghi, F. Rezaei, The Effects of Cell Density and Intrinsic Porosity on Structural Properties and Adsorption Kinetics in 3D-Printed Zeolite Monoliths, *Chemical Engineering Science*, (2020) 115564.
- [4] D.F.M. Santos, O.S.G.P. Soares, J.L. Figueiredo, O. Sanz, M. Montes, M.F.R. Pereira, Preparation of ceramic and metallic monoliths coated with cryptomelane as catalysts for VOC abatement, *Chemical Engineering Journal*, 382 (2020) 122923.



- [5] E.D. Banús, V.G. Milt, E.E. Miró, M.A. Ulla, Catalytic coating synthesized onto cordierite monolith walls. Its application to diesel soot combustion, *Applied Catalysis B: Environmental*, 132–133 (2013) 479–486.
- [6] A. Bueno-López, D. Lozano-Castelló, I. Such-Basáñez, J.M. García-Cortés, M.J. Illán-Gómez, C. Salinas-Martínez de Lecea, Preparation of beta-coated cordierite honeycomb monoliths by in situ synthesis: Utilisation as Pt support for NO<sub>x</sub> abatement in diesel exhaust, *Applied Catalysis B: Environmental*, 58 (2005) 1–7.
- [7] J.C. Masini, F. Svec, Porous monoliths for on-line sample preparation: A review, *Analytica Chimica Acta*, 964 (2017) 24–44.
- [8] Z. Zhang, S. Zhao, G. Chen, J. Feng, J. Feng, Z. Yang, Influence of acid-base catalysis on the textural and thermal properties of carbon aerogel monoliths, *Microporous and Mesoporous Materials*, 296 (2020) 109997.
- [9] A. Galarneau, A. Sachse, B. Said, C.-H. Pelisson, P. Boscaro, N. Brun, L. Courtheoux, N. Olivi-Tran, B. Coasne, F. Fajula, Hierarchical porous silica monoliths: A novel class of microreactors for process intensification in catalysis and adsorption, *Comptes Rendus Chimie*, 19 (2016) 231–247.
- [10] M. Lee, Z. Wu, B. Wang, K. Li, Micro-structured alumina multi-channel capillary tubes and monoliths, *Journal of Membrane Science*, 489 (2015) 64–72.
- [11] G. Landi, P.S. Barbato, A. Di Benedetto, L. Lisi, Optimization of the preparation method of CuO/CeO<sub>2</sub> structured catalytic monolith for CO preferential oxidation in H<sub>2</sub>-rich streams, *Applied Catalysis B: Environmental*, 181 (2016) 727–737.
- [12] O.H. Laguna, M.I. Domínguez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, Chapter 4 - Catalysts on Metallic Surfaces: Monoliths and Microreactors, *New Materials for Catalytic Applications*, Elsevier, Amsterdam, 2016, pp. 81–120.
- [13] Y. Zhu, K. Kanamori, N. Moitra, K. Kadono, S. Ohi, N. Shimobayashi, K. Nakanishi, Metal zirconium phosphate macroporous monoliths: Versatile synthesis, thermal expansion and mechanical properties, *Microporous and Mesoporous Materials*, 225 (2016) 122–127.
- [14] Q. Han, Q. Liang, X. Zhang, L. Yang, M. Ding, Graphene aerogel based monolith for effective solid-phase extraction of trace environmental pollutants from water samples, *Journal of Chromatography A*, 1447 (2016) 39–46.
- [15] J. Romanos, F. Barakat, S. Abou Dargham, Nanoporous Graphene Monolith for Hydrogen Storage, *Materials Today: Proceedings*, 5 (2018) 17478–17483.
- [16] V.N. Nguyen, R. Deja, R. Peters, L. Blum, D. Stolten, Study of the catalytic combustion of lean hydrogen-air mixtures in a monolith reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (2018) 17520–17530.
- [17] J. Gong, G. Zhao, G. Wang, L. Zhang, B. Li, Fabrication of macroporous carbon monoliths with controllable structure via supercritical CO<sub>2</sub> foaming of polyacrylonitrile, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 33 (2019) 330–340.
- [18] K.B. Lynch, J. Ren, M.A. Beckner, C. He, S. Liu, Monolith columns for liquid chromatographic separations of intact proteins: A review of recent advances and applications, *Analytica Chimica Acta*, 1046 (2019) 48–68.
- [19] M. Vergara-Barberán, E.J. Carrasco-Correa, M.J. Lerma-García, E.F. Simó-Alfonso, J.M. Herrero-Martínez, Current trends in affinity-based monoliths in microextraction approaches: A review, *Analytica Chimica Acta*, 1084 (2019) 1–20.



- [20] J.M. Gatica, G.A. Cifredo, G. Blanco, S. Trasobares, H. Vidal, Unveiling the source of activity of carbon integral honeycomb monoliths in the catalytic methane decomposition reaction, *Catalysis Today*, 249 (2015) 86-93.
- [21] J. Cue, McCueAlbert, J. Repik, C.E. Sumner, J. Miller, US4677086A, Shaped wood-based active carbon, EEUU, 1984.
- [22] H. Juntgen, H. Schumacher, J. Klein, K. Knoblauch, H.-J. Schroter, G. Kolling, I. Romey, US4124529A, Carbonaceous adsorbents and process for making same, EEUU, 1976.
- [23] B.D. C, D.E. M., J.R. E., US5389325, Activated carbon bodies having phenolic resin binder, EEUU, 1993.
- [24] P.D.A. Mccrae, T. Zhang, D.R.B. Walker, CA2442243C, Method of making shaped activated carbon, Canada, 2001.
- [25] Charles Edwan Sumner, J.R.C. Munjal, R. Seosamh, O'meadhraChester, W. SinkJerry, S. FauverGerald, C. Tustin, D.B. Compton, Robert Melvin Schisla, J.S. Bagrodia, CA2639955A1, Activated carbon monoliths and methods of making them, Canada, 2006, pp. 119.
- [26] FREECAD, FreeCAD Manual, [www.freecadweb.org](http://www.freecadweb.org), 2020.
- [27] P. Dai, X. Zhao, D. Xu, C. Wang, X. Tao, X. Liu, J. Gao, Preparation, characterization, and properties of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cordierite monolith catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride in a flow reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (2019) 28463-28470.
- [28] A.B. Bourlinos, D.D. Jiang, R.N. Das, E.P. Giannelis, Engineering of silica monoliths and the effect of clay doping on their properties, *Journal of Materials Chemistry*, 14 (2004) 1995-2000.
- [29] M. Donohue, G.L. Aranovich, Classification of Gibbs adsorption isotherms, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 76 (1998) 137-152.
- [30] P.E. Imoisili, K.O. Ukoba, T.-C. Jen, Synthesis and characterization of amorphous mesoporous silica from palm kernel shell ash, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, (2019).
- [31] A.L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Physical Review*, 56 (1939) 978-982.
- [32] H. Takagi, K. Maruyama, N. Yoshizawa, Y. Yamada, Y. Sato, XRD analysis of carbon stacking structure in coal during heat treatment, *Fuel*, 83 (2004) 2427-2433.
- [33] H.-H. Bui, L. Wang, K.-Q. Tran, Ø. Skreiberg, A. Luengnaruemitchai, CO<sub>2</sub> Gasification of Charcoals in the Context of Metallurgical Application, *Energy Procedia*, 105 (2017) 316-321.

ÁMBITO- PREFIJO

GEISER

Nº registro

00008744e2000053429

CSV

GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular



GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe



ÁMBITO- PREFIJO

**GEISER**

Nº registro

**00008744e2000053429**

CSV

**GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe**

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

**<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>**

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

**27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular**



GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe

ÁMBITO- PREFIJO

**GEISER**

Nº registro

**00008744e2000053429**

CSV

**GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe**

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

**<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>**

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

**27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular**



GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe

## 4. Capítulo 4

# Reacción de desplazamiento de vapor de agua – (WGSR)

### Resumen

Se prepararon cuatro catalizadores para la WGSR de PtNa soportados sobre CXB (xerogel de carbono) y CX5 (xerogel de carbono con un 5% de almidón la solución orgánica) con cargas de 1 y 2 % de cada metal. Se estableció una metodología satisfactoria para impregnación de los dos metales al mismo tiempo encontrando que por medio de diferentes caracterizaciones que el soporte CX5 por su carácter microporoso genera una mayor distribución de tamaño de partícula. Se encontró que el catalizador con 2% de Pt y 2% de Na soportado sobre CX5 es el que mejores resultados catalíticos presenta, mostrando conversiones de hasta del 60% a 353 K y llegando al equilibrio en 393 K.

ÁMBITO- PREFIJO

GEISER

Nº registro

00008744e2000053429

CSV

GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular



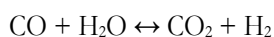
## 4.1 Introducción

Los recursos energéticos obtenidos de manera extractiva como los son los combustibles fósiles y el carbón mineral se están agotando rápidamente. Su uso provoca la liberación de gases de efecto invernadero a la atmósfera, los cuales son una razón del calentamiento global y participan significativamente en la contaminación ambiental a nivel mundial. Es bien conocido que la quema de combustibles de origen fósil es en gran parte responsable del aumento del nivel de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) en la atmósfera terrestre [1]. La creciente cantidad de CO<sub>2</sub> en la atmósfera genera un aumento en la temperatura promedio de la tierra, y a su vez, disminuye la solubilidad del mismo en el agua del océano. Una vez que la temperatura del agua alcanza un valor crítico, el equilibrio de solubilidad de CO<sub>2</sub> se desplaza hacia el aire. Como resultado, se provoca un aumento adicional en el nivel de CO<sub>2</sub> atmosférico, generando a un aumento adicional en la temperatura promedio global [2]. Por lo tanto, se ha vuelto extremadamente necesario buscar fuentes de energía alternativas que sean renovables y medioambientalmente favorables [3].

El hidrógeno es una de las opciones de energía más limpia para años venideros. Esto principalmente porque presenta una alta densidad de energía basada en masa del hidrógeno y su combustión genera agua como único producto. El hidrógeno puede ser explotado adecuadamente como el portador de energía en diferentes sectores para minimizar las emisiones al aire[4]. Los motores de combustión interna en vehículos motorizados pueden modificarse efectivamente para funcionar completamente con hidrógeno o de manera híbrida como una mezcla de hidrógeno y gas natural. Los motores pueden ser reemplazados por celdas de combustión de hidrógeno y unidades eléctricas que se cargan por bobinas mediante el movimiento del vehículo. Dichas celdas de combustión utilizan energía química del hidrógeno para producir electricidad de manera eficiente [5]. Las pilas de combustible que funcionan con hidrógeno derivado de recursos renovables son mucho más beneficiosas para el medio ambiente que los motores de combustión convencionales, que utilizan combustibles fósiles extraídos de petróleo [6]. El alto poder calorífico del hidrógeno (122 kJ/g) lo catapulta como el combustible más prometedor para reemplazar los combustibles fósiles. La tecnología de celdas de combustión basadas en hidrógeno puede revolucionar el sistema de transporte existente y cumplir con las estrictas pautas de emisión de gases de escape.



El reformado con vapor de metano ha sido por muchos años la tecnología más utilizada para la producción de hidrógeno [7]. En este proceso, el metano y el vapor reaccionan para producir  $H_2$  y  $CO$ . El uso de la mezcla gaseosa de  $CO$  y  $H_2$  como corriente de alimentación como en las celdas de combustión es indebido, ya que el envenena los catalizadores y los electrodos de platino y, por consecuencia genera su inactivación [8]. El  $CO$  indeseable puede eliminarse de la mezcla gaseosa empleando técnicas tales como oxidación preferencial (PROX), adsorción por oscilación de presión (PSA), reacción de desplazamiento de vapor de agua (WGSR), entre otros [9]. La WGSR es vital a nivel industrial en la síntesis de Fischer Tropsch para catalíticos basados en catalizadores de hierro para producir productos líquidos a partir de carbón; en tecnologías de producción de hidrógeno que utilizan reservas de alimentación carbonáceas fosilizadas y en tratamiento de recursos renovables como la biomasa y los residuos sólidos carbonosos [10]. Esta reacción se usa principalmente para obtener hidrógeno de la mezcla de gases reformados y ha sido estudiada hace muchos años principalmente para desarrollar catalizadores más eficientes y más baratos en reactores de alta y baja temperatura [11]. La WGSR es el paso intermedio utilizado para la reducción de  $CO$  y el enriquecimiento de hidrógeno en el gas de síntesis. En 1780, el físico italiano Felice Fontana descubrió WGSR, sin embargo, esta recibió atención años más tarde. Como ya se mencionó anteriormente el proceso de reformado con vapor produce una mezcla gaseosa que contiene principalmente hidrógeno. Este  $CO$  que se considera una impureza de las mezclas de gases se convierte mediante la WGSR para producir  $H_2$  adicional [12]. Básicamente el  $CO$  y vapor de agua se convierten en  $CO_2$  y  $H_2$  de la siguiente manera:



La WGSR es moderadamente exotérmica ( $\Delta H^\circ_{298} = -41.09 \text{ KJ/mol}$ ) y su constante de equilibrio disminuye al aumentar la temperatura. La reacción se favorece termodinámicamente a temperaturas más bajas y cinéticamente a temperaturas elevadas, pero no se ve afectada por cambios en la presión [1]. Como se viene mencionando la WGSR es un proceso importante para producir hidrógeno sin  $CO$  o para ajustar la relación  $H_2/CO$  [13]. El ajuste de la relación  $H_2/CO$  es especialmente necesario para los procesos posteriores, como las reacciones de Fischer-Tropsch y la síntesis de metanol [14]. Varios autores han reportado que el catalizador de hierro utilizado en la producción de amoníaco y el electrodo de platino utilizado en las celdas



de combustión se envenenan por la presencia de CO [15, 16]. Por lo tanto, la WGSR se emplea como la mejor alternativa para hacer reformados libres de CO y producir hidrógeno puro para usar en celdas de combustión de baja temperatura y plantas de síntesis de amoníaco [17-19].

Para lograr la producción de hidrógeno a gran escala a partir de reformados con vapor es necesario escoger un catalizador eficiente para llevar a cabo la reacción. Estos posibles catalizadores se pueden dividir en cinco categorías: catalizadores de alta temperatura, catalizadores de baja temperatura, catalizadores basados en Ceria y metales nobles; Catalizadores con soportes carbonosos y catalizadores nanoestructurados [20].

Los catalizadores normalmente implican algunas características comunes, incluidas las vacantes de oxígeno disponibles, la actividad en la disociación del agua y la baja fuerza de adsorción de CO. Se han preparado con numerosas y diferentes metodologías incluyendo promotores, diluyentes y múltiples metales, así como combinaciones de estos [21-23]. La WGSR es reversible y el equilibrio térmico se alcanza más rápido a temperaturas más altas. Los catalizadores de baja temperatura proporcionan altas conversiones, pero están cinéticamente limitados, por lo que la reacción se desarrolla lentamente [24].

La WGSR puede ser catalizada por metales y óxidos metálicos. Los primeros catalizadores en usarse eran óxidos de hierro y cromo y se empleaban en plantas de síntesis de amoníaco llegando a producir una composición de salida de 2-4% de CO [25]. Su gran desventaja fue que funcionaban a temperaturas elevadas (583-723 K), a temperaturas inferiores la eficiencia se reducía hasta un 70 %. Fueron denominados catalizadores de cambio de alta temperatura (HTS por sus siglas en inglés). Estos catalizadores pierden su actividad significativamente a temperaturas más bajas. Por lo tanto, para reducir los niveles de CO a menos del 1%, se necesitaban camas múltiples con enfriamiento entre sistemas [26], sistemas que energéticamente eran muy costosos. Años después, se introdujeron catalizadores de cobre para operar a temperaturas mucho más bajas (~ 473 K). Las concentraciones de salida de CO se redujeron a aproximadamente a 0.1-0.3% [26]. Estos catalizadores se conocieron como catalizadores de baja temperatura (LTS por sus siglas en inglés). Gradisher et.al. concluyeron que los metales preciosos y de tierras raras cuando se combinan presentan propiedades únicas para la WGSR [27].



Debido a las preocupaciones medioambientales y por el aumento de la demanda mundial de hidrógeno, la sostenibilidad energética y medioambiental son los argumentos más utilizados para soportar en estos últimos años la investigación en WGS [28-30]. La eliminación de CO en corrientes de gas de síntesis y la implementación de la WGS en celdas de combustión para eliminar el envenenamiento de los catalizadores de Pt por el CO son las líneas de investigación más profundizadas [31]. En la reacción de Fischer-Tropsch, la WGS también ha jugado un rol importante por ser la que ajusta la relación  $H_2/CO$  aumentando la conversión de la reacción [32].

Considerando las restricciones de equilibrio, la WGS normalmente se realiza en dos reactores: un reactor de intercambio de CO y  $H_2O$  de alta temperatura y un reactor de intercambio de CO y  $H_2O$  de baja temperatura. El catalizador más frecuente utilizado en la industria para la reacción de cambio de baja temperatura es el cobre / zinc sobre óxido de aluminio. Los catalizadores LTS normalmente funcionan entre 483 K y 513 K y son capaces de convertir casi todo el CO alimentado. Es importante disminuir por debajo de 100 ppb la concentración de azufre ya que este es el principal causante de desactivación de los catalizadores comerciales de cobre. El envenenamiento disminuye la vida útil del catalizador se limite a 2-4 años [33]. Los catalizadores basados en cobre son susceptibles de envenenamiento por compuestos de azufre presentes en las fuentes de hidrocarburos, mientras que los catalizadores a base de hierro son más robustos y tolerantes al azufre [27]. El sistema más usado hoy en día en la WGS se lleva a cabo comercialmente utilizando dos etapas adiabáticas, el intercambio de alta temperatura seguido intercambio de baja temperatura con enfriamiento entre sistemas para mantener las temperaturas en la entrada [20].

Varios catalizadores soportados sobre materiales carbonosos se han propuesto. Buitrago et al. [34] prepararon catalizadores de Pt/Ce/C y encontraron que al aumentar la concentración de  $CeO_2$  se llega al equilibrio a temperaturas más bajas (~573 K). Ma et al. [35] soportaron Ru sobre un carbón activado y emplearon potasio como metal alcalino para activar el agua en la reacción WGS. El  $K_2CO_3$  presentó los mejores resultados trabajando con una concentración de Ru constante al 10 % en masa. Arbeláez et al. [36] trabajaron con cobre y níquel y estudiaron el efecto de cambiar la proporción de estos metales en la fase activa del catalizador. La carga de



los metales fue de un 20 % en masa, trabajaron con el catalizador en forma de pastilla y reportaron que llegan al equilibrio en una composición definida cerca de los 570 K.

Yu et al. [37] desarrollaron un catalizador dopando un carbonizado (el producto de gasificación de carbón) con hierro. Se observó que, durante el curso de la reacción, se forma magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) en la muestra de hierro y posteriormente cataliza la reacción. Fueron necesarias temperaturas por encima de 573 K. Las principales ventajas de este catalizador son el bajo costo de producción y la facilidad de eliminación por regasificación, durante la cual se puede recuperar gran parte del hierro. Sin embargo, la presencia de compuestos de azufre desactiva considerablemente el catalizador [1]. Serrano-Ruiz et al. [38] utilizaron un método de impregnación para depositar  $\text{CeO}_2$  en soportes de carbón activado y reportaron una dispersión de partículas extremadamente alta y tamaños de partículas muy pequeñas (2–4 nm). También se ha reportado que los catalizadores de molibdeno soportados sobre carbón activado tienen mayor actividad catalítica y mejor tolerancia al azufre que los catalizadores convencionales, y una eficiencia constante por más de 48 h [39]. Schweitzer et al. Reportan catalizadores de Pt/Mo/C que presentan mejor actividad que los catalizadores Pt/ $\text{TiO}_2$  y Pt/ $\text{CeO}_2$ ; Esto se debe a un mayor número de sitios activos alrededor de las partículas de Pt [40].

Producir catalizadores sobre materiales carbonosos que cumplan con los requerimientos de vacantes de oxígeno disponibles, fuerte actividad en la disociación del agua y baja energía de adsorción de CO se plantea como una línea de investigación. Siguiendo con el trabajo que se ha presentado en capítulos anteriores, se busca preparar un catalizador PtNa/C activo y eficiente en la conversión de CO para la WGSR.

## 4.2. Preparación de los catalizadores

### 4.2.1 Preparación de los soportes

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el capítulo 2 de este documento se optó por utilizar los materiales denominados CXB y CX5, que corresponden al xerogel de carbono sin almidón en su estructura y al xerogel de carbono con un 5 % del almidón como aglomerante. Esto porque CXB es un material con baja presencia de microporos que representa la familia de xerogeles de carbono comúnmente sintetizados y reportados por diferentes autores, y CX5 por





ser el material que más allá de sus características superficiales y estructurales ya discutidas, presenta la mayor similitud con aerogeles de carbono, materiales de mayor nivel de ordenamiento estructural, pero más costosos en términos de tiempo, dinero y energía.

Los xerogeles orgánicos se sintetizaron por policondensación de resorcinol y formaldehído (con una relación molar de 1: 2), carbonato de sodio como catalizador y utilizando almidón al 5 % (0,496 g) en peso en relación al resorcinol como aglomerante para la preparación de CX5. Se disolvieron 9,91 g de resorcinol en 18,8 ml de agua y 13,5 ml de formaldehído. Se añadieron 0,036 g de carbonato de sodio (relación molar resorcinol / catalizador de 300) bajo agitación continua. La solución de gel orgánico (OGS) se vertió en viales de vidrio cilíndricos cerrados y se mantuvo durante 24 horas a 293 K y 120 horas a 333 K. Después de 20 minutos, el pH de la solución se estabilizó (~ 6.5). La solución orgánica de xerogel (OXS) obtenida se vertió en 10 viales de vidrio cilíndricos cerrados se mantuvo durante 24 h a 293 K y 120 h a 393 K Se obtuvieron xerogeles de carbono (CX) después de la pirólisis de xerogel orgánico bajo flujo de nitrógeno en un horno tubular (100 ml / min). El programa de calentamiento incluyó una rampa a una temperatura de 5 K / min hasta 573 K durante 30 min y una segunda rampa a 10 K / min hasta 1073 K y se mantuvo durante 3 h.

#### 4.2.2 Síntesis de los catalizadores

El Pt se depositó en los soportes CX y CX5 (para fines de comparación) por el método de impregnación húmeda. La cantidad de precursor metálico (solución de  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ , riqueza del metal ~ 2.645%) se calculó para obtener la carga de metal correspondiente. Se empleó carbonato de sodio en soluciones 0,1 M y 0,2 M como precursores de Na para preparar los catalizadores con 1 y 2% p/p de sodio. Sobre la disolución de carbonato se adicionó la solución de precursor de Pt, esta se homogenizaba por 5 min y seguidamente se realizaba la impregnación sobre el soporte contenido en un vaso de precipitados. El correspondiente material para impregnar previamente había sido molido en un molino de esferas hasta obtener tamaño de partícula inferior a 200  $\mu\text{m}$  y secado a 383 K durante 12 h. La solución de impregnación se dejó en ultrasonido por 60 min a 313 K y se realizó un proceso de secado que consistió en mantener los sólidos preparados 8 h en atmósfera inerte empelando una rampa de calentamiento de 5



K/min. Pasadas las 8 h se dejaban enfriar los materiales hasta temperatura ambiente en atmósfera inerte.

Se prepararon 4 catalizadores de PtNa soportados con 1 % y 2 % p/p de la carga metálica sobre los materiales carbonosos denominados 1Pt1Na/CXB, 1Pt1Na/CX5, 2Pt2Na/CXB y 2PtNa/CX5, siendo 1 y 2 los porcentajes de metal correspondiente para cada catalizador.

### 4.3. Caracterización de los catalizadores

#### 4.3.1 Difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X de los catalizadores preparados se presentan en la figura 4.1 Por un lado se observa una línea base modificada por la presentan características propias de materiales carbonosos: los planos (002) y (100) a  $25^\circ$  y  $44^\circ 2\theta$  respectivamente. Como se ha venido mencionando en capítulos anteriores el material CX5 presenta una difractograma con señales más definidas, por ende, se habla de un material con mayor grado de organización. En los difractogramas de los cuatro catalizadores se observa un pico en  $30^\circ 2\theta$  correspondiente a carbonato de sodio monoclinico (ICDD: 00-037-0451), y dos señales en  $40^\circ$  y  $46^\circ 2\theta$  correspondientes a Pt (111) y Pt (220) respectivamente. Estas señales evidencian la presencia de partículas de sodio y platino distinguibles por la técnica sobre los cuatro catalizadores preparados. Los picos de carbonato de sodio y platino identificados presentan señales más intensas en los catalizadores con carga de 2% de los metales frente a los catalizadores con carga de 1 % como era de esperarse. Cabe resaltar que con la metodología utilizada y las concentraciones empleadas se identificaron las mismas especies en las mismas formas cristalinas, independiente de la concentración y del soporte empleado. En la tabla 4.1 se presentan los tamaños de partícula calculados por la ecuación de Scherrer para tomando como referencia los picos de Pt(111) [41]. Aunque en un numeral posterior se analizará el tamaño de partícula del Pt por TEM, por Scherrer se resalta que con el CX5 se obtuvieron tamaños de partícula inferiores a los obtenidos sobre CXB.



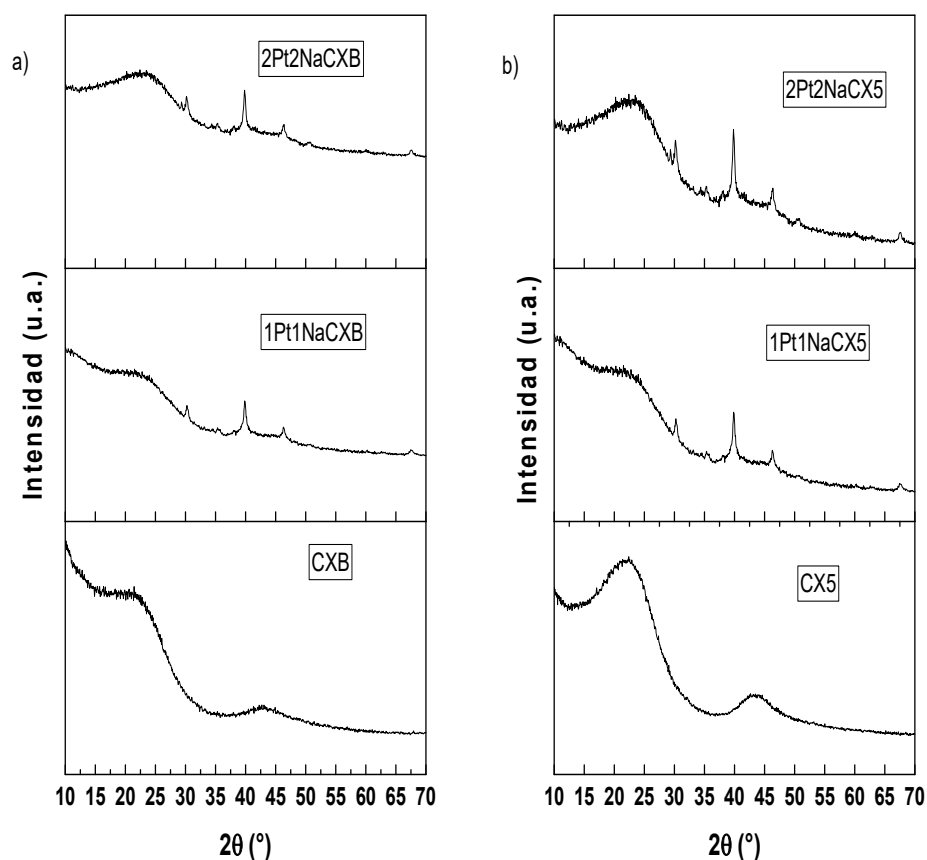


Figura 4 - 1 Difractogramas de los catalizadores preparados sobre CXB (a) y sobre CX5 (b).

### 4.3.2 Isotermas de adsorción – desorción a 77 K

En la figura 4-2 se presentan las isotermas para los soportes y los catalizadores preparados. Las seis isotermas son tipo 4 con ciclo de histéresis tipo H2, características de este tipo de materiales. La morfología de los poros se mantiene siendo flexibles de tipo rendija. Los catalizadores soportados sobre CXB conservan prácticamente la misma forma que el soporte sólo, denotando que la metodología de síntesis afecta de manera poco significativa la estructura del material, que como ya se describió en el capítulo 2 es en su mayoría mesoporosa. Analizando la forma de las isotermas de los catalizadores preparados sobre CX5 si se aprecian diferencias, sobre todo en la forma de la histéresis la cual es más paralela a la isoterma de adsorción. Dado que CX5 es un material más microporoso que CXB, podría darse que por la impregnación de los metales estos



poros se ocupen y queden más expuestos los poros generados por aglomeración de placas paralelas y la histéresis tome forma de tipo H4 [42].

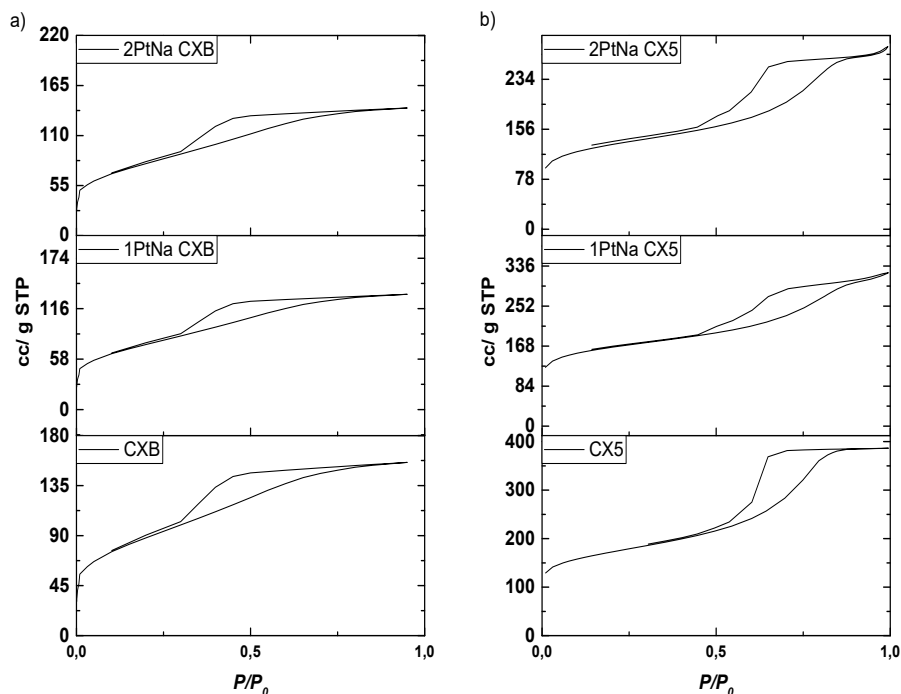


Figura 4 - 2 Isothermas de adsorción desorción para los catalizadores soportados sobre a) CXB, b) CX

En la tabla 4-1 se presentan las características texturales determinadas para los catalizadores y los soportes a partir de las isothermas de adsorción – desorción. Se observa que a mayor concentración de fase activa el área BET disminuye un poco, resultado que era de esperarse pues sitios superficiales disponibles en el soporte son ocupados por los metales. El área de microporo disminuye tanto en los catalizadores soportados sobre CXB como en los soportados sobre CX5. Este comportamiento estaría indicando que hay preferencia en la deposición de los metales sobre algún tipo de defecto o poro de la superficie de los soportes de tamaño en el rango de los microporos. Los volúmenes de microporo también disminuyen proporcional a la carga metálica. Al observar el diámetro de poro promedio se observa que tiende a cambiar hacia los mesoporos. Este comportamiento se explicaría por la preferencia de la fase activa de ocupar microporos, por ende, la población de mesoporos aumenta y el DPP también.



Tabla 4 - 1 Parámetros texturales de los catalizadores preparados a partir de las isothermas de adsorción desorción a 77 K

	*Pt (111) (nm)	BET(m <sup>2</sup> /g)	Smp (m <sup>2</sup> /g)	Sext (m <sup>2</sup> /g)	Vp(cm <sup>3</sup> /g)	DPP (nm) BJH
CXB		309	34(11%)	275	0,22	15,3
1Pt1NaCXB	38,3	291	26(9%)	257	0,17	14,5
2Pt2NaCXB	20,6	272	19(7%)	248	0,15	16,3
CX5		596	271(45%)	325	0,59	4,9
1Pt1NaCX5	16,3	571	244(42%)	327	0,48	5,7
2Pt2NaCX5	18,3	457	211(46%)	246	0,42	6,3

\* Tamaño de cristalito calculado con la ecuación de Scherrer

### 4.3.3 DRIFT

En la figura 4-3a se observan los espectros obtenidos. En la serie CXB no se aprecian cambios significativos entre los catalizadores el soporte. Las discusión y asignación del espectro se realizó en el capítulo 2 de este documento. En la figura 4-3b si se observa una diferencia clase entre las intensidades de los catalizadores frente al soporte. Esto podría atribuirse a un efecto de abundancia relativa de las señales observadas. En la figura 2-12 de este documento el espectro de CX5 se observa con mayor claridad por estar comparado frente a señales similares, es decir, al existir impregnación de la carga metálica sobre la superficie de CX5, algunas señales correspondientes a las bandas que interactúan con los metales van a disminuir. Como se viene discutiendo en este capítulo la presencia de microporosidad en CX5 mejora la dispersión de la fase activa, esto hace que la pérdida en la intensidad de alguna señales si se compara con lo observado en CXB.



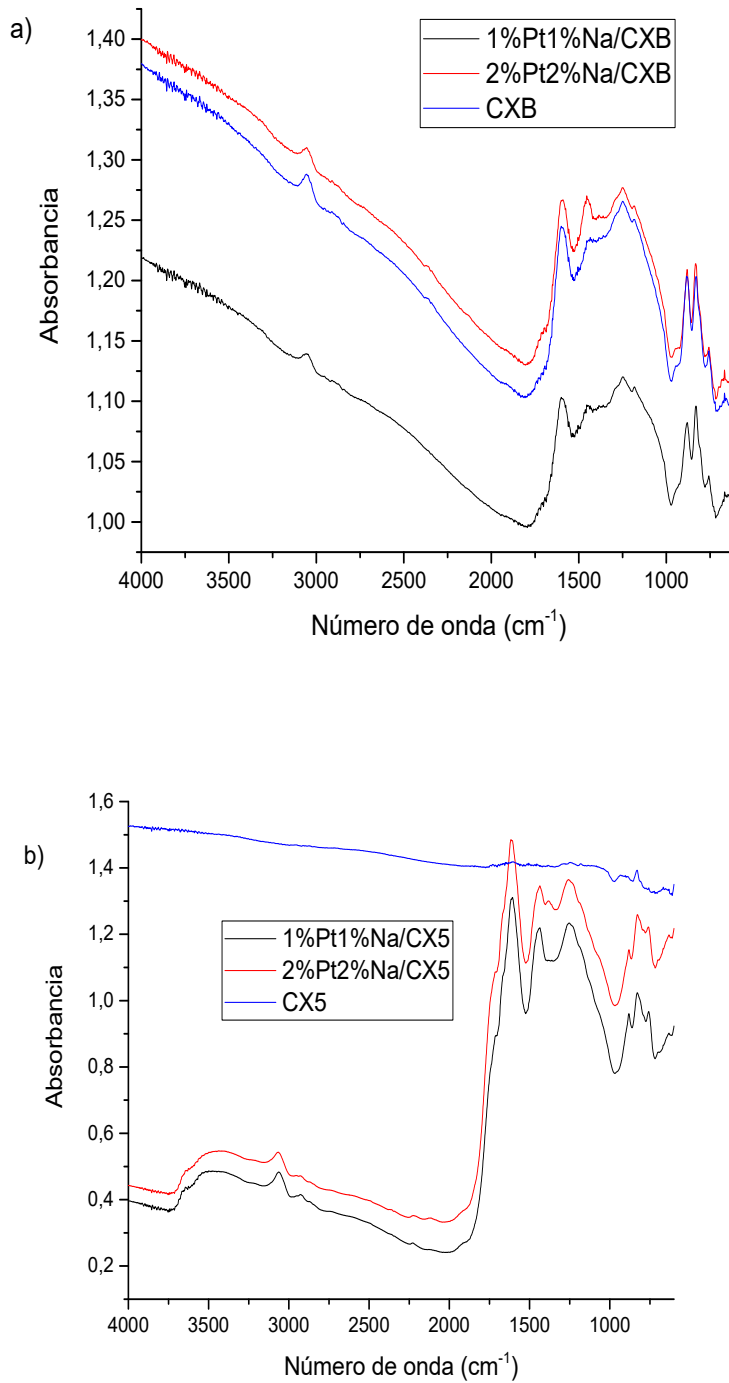


Figura 4 - 3 Espectros DRIFT de los catalizadores WGS preparados; a) Soportados sobre CXB.  
b) Soportados sobre CX5



### 4.3.4 Espectroscopia Raman

En la figura 4-4 se presentan los espectros Raman para los catalizadores preparados. Similar a lo observado en el numeral inmediatamente anterior, no se observan cambios apreciables para los catalizadores soportados sobre CXB, sin embargo, para los catalizadores soportados sobre CX5 si hay una diferencia clara entre los catalizadores y el soporte, además de una clara influencia de fluorescencia que genera que la línea base tenga una tendencia de aumento. Una vez más esta diferencia se atribuye a la presencia de metales que ocupan sitios en la superficie de CX5 que antes estaban disponibles. De manera cualitativa se observa que la banda D1 cercana a  $1350\text{ cm}^{-1}$  de los catalizadores soportados sobre CX5 es menos intensa respecto al soporte. En la tabla 4-2 se presentan los datos obtenidos a partir de la descomposición de los espectros siguiendo la metodología propuesta por Kouketsu et al. [43]. La relación ID/IG ya corrobora lo observado en los espectros de manera cualitativa, notando como el cambio los catalizadores 1Pt1Na/CXB y 2Pt2Na/CXB es mucho menor respecto a CXB que en el caso de los catalizadores 1Pt1Na/CX5 y 2Pt2Na/CX5 respecto a CX5. Esto se evidencia por la altura de la banda que disminuye. Dippel et. al. [44] atribuyen la banda D4 banda a los sitios mixtos de carbonos con hibridación  $sp^3-sp^2$  en la periferia de los cristalitos o a las vibraciones de estiramiento de  $C-C$  y  $C=C$  de estructuras similares al polieno. Al ocuparse preferiblemente la carga metálica sobre los heteroátomos la cantidad de esos sitios de polieno aumentará en proporción, por ende, el FWHM de 1Pt1Na/CXB y 2Pt2Na/CXB es menor respecto a CXB; lo mismo sucede para los catalizadores 1Pt1Na/CX5 y 2Pt2Na/CX5 respecto a CX5. Los valores FWHM de la banda D1 en los catalizadores soportados en CX5 presentan un cambio significativo. Esta banda corresponde a un modo de vibración de red grafitica con simetría  $A_{1g}$  y es atribuida a las imperfecciones tales como defectos y heteroátomos. D1 posiblemente es la nada que más contribuye a la intensidad de la banda observada en la figura 4-4b cerca a los  $1350\text{ cm}^{-1}$ . Al aumentar el FWHM se está indicando que hay una menor población defectos y heteroátomos, los cuales estarían ocupados por la carga metálica de los metales. Teniendo en cuenta lo analizado en las isoterma, podría decirse que estos defectos estarían preferiblemente ubicados en los microporos del material, significando esto que los catalizadores soportados sobre CX5 que es el soporte con mayor porcentaje de microporosidad verían más afectada la contribución de la banda D1.



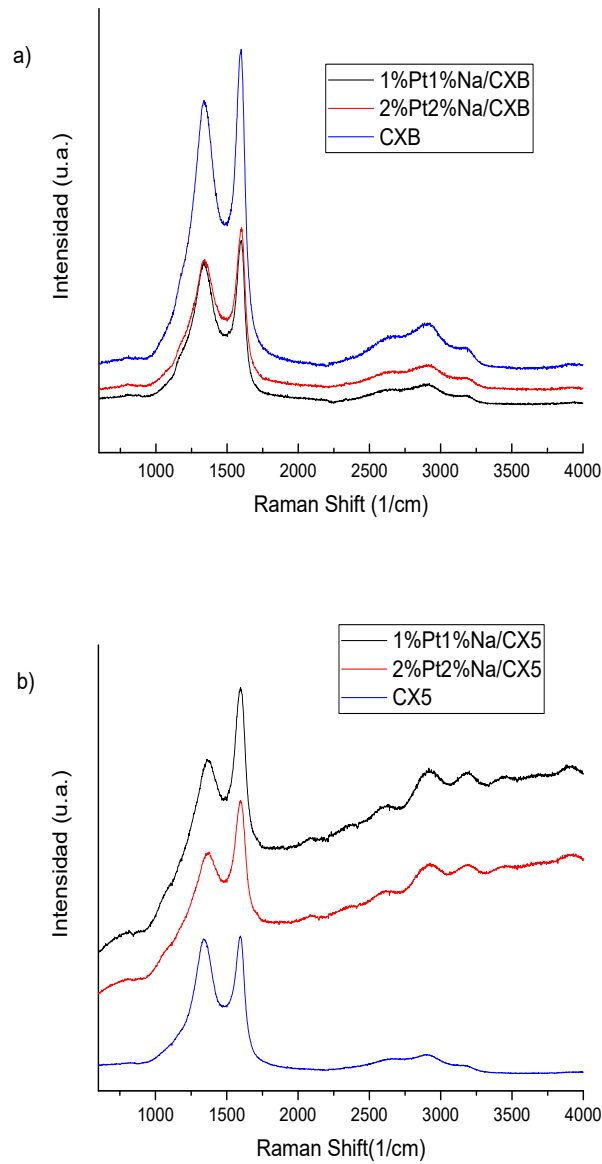


Figura 4 - 4 Espectros Raman de los catalizadores preparados





Tabla 4 - 2 Resultados de la descomposición de los espectros Raman de los catalizadores preparados (\* Bandas con posiciones fijadas)

	D4*		D1		D3		G*		D2		ID/IG
	Center	FWHM	Center	FWHM	Center	FWHM	Center	FWHM	Center	FWHM	
CXB	1245	178	1342	149	1485	133	1593	62	1605	44	2,40
1Pt1Na/CXB	1245	172	1344	156	1513	136	1593	64	1614	40	2,31
2Pt2Na/CXB	1245	166	1348	154	1498	138	1593	64	1615	38	2,31
CX5	1245	239	1342	161	1493	114	1593	65	1598	55	2,48
1Pt1Na/CX5	1245	234	1368	188	1517	128	1593	82	1618	34	2,17
2Pt2Na/CX5	1245	222	1368	198	1513	126	1593	82	1618	29	2,15

### 4.3.5 SEM

Las micrografías del soporte CX5 se observan en la figura 4-5. En las tres micrografías presentadas se observan las estructuras típicas de xerogeles de carbono, las cuales son un aglomerado de partículas primarias con forma de esfera. La naturaleza de los aglomerados es la responsable de la formación de los microporos, mesoporos y macroporos que se observan en la superficie de estos materiales. Con una magnificación de 40.0K se distinguen mejor las esferas formadas durante el proceso de curado del gel orgánico. Aunque en el proceso de carbonización el material sufre el colapso de su estructura, la morfología y la distribución de tamaños de poro se generan principalmente durante la condensación, curado y secado del gel orgánico. Se resalta la homogeneidad del tamaño de las microesferas primarias la cual se mantiene durante todo el material.



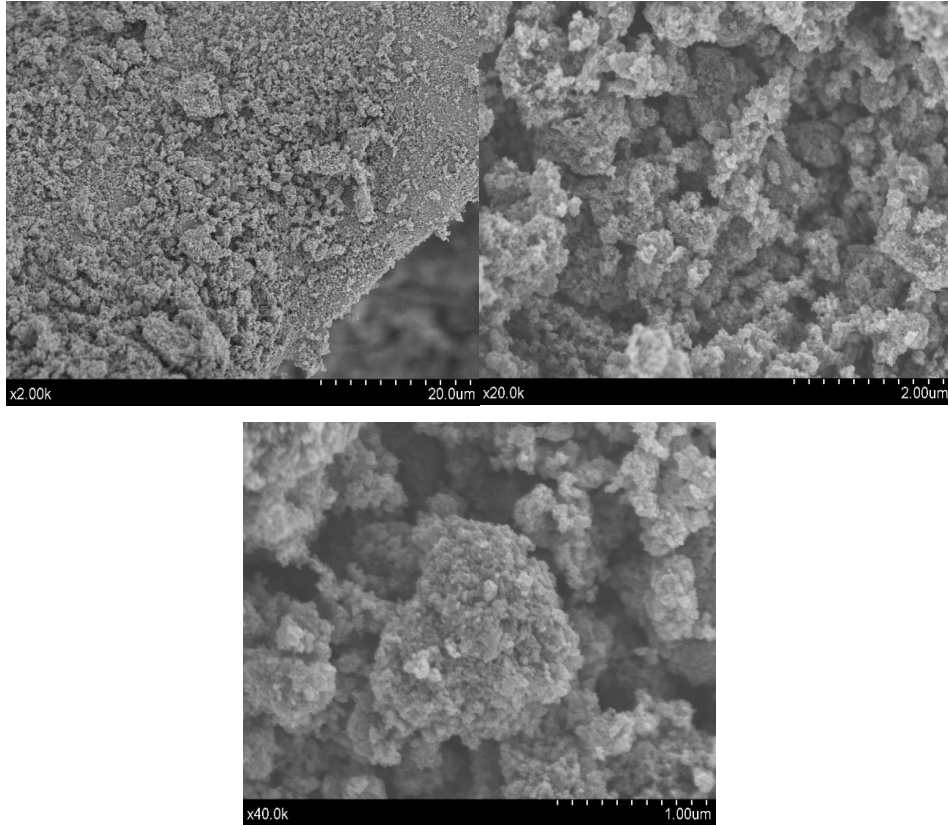


Figura 4 - 5 Micrografías SEM para el soporte CX5

En la figura 4-6 se observan las micrografías SEM con una aumento de magnitud 40.0K para el catalizador 2Pt2Na/CX5. Se presenta la misma micrografía con cambios en el contraste para ayudar al lector a diferenciar los aglomerados de Pt, los cuales se encuentran como puntos más blancos en la micrografía. En las micrografías se distinguen los conglomerados típicos del soporte y una cualitativamente una dispersión y una distribución homogéneas de la fase activa sobre el material carbonoso. Con estas micrografías se resalta que la metodología empleada para la preparación de los catalizadores es viable para dispersar Pt como fase activa sobre xerogeles de carbono.



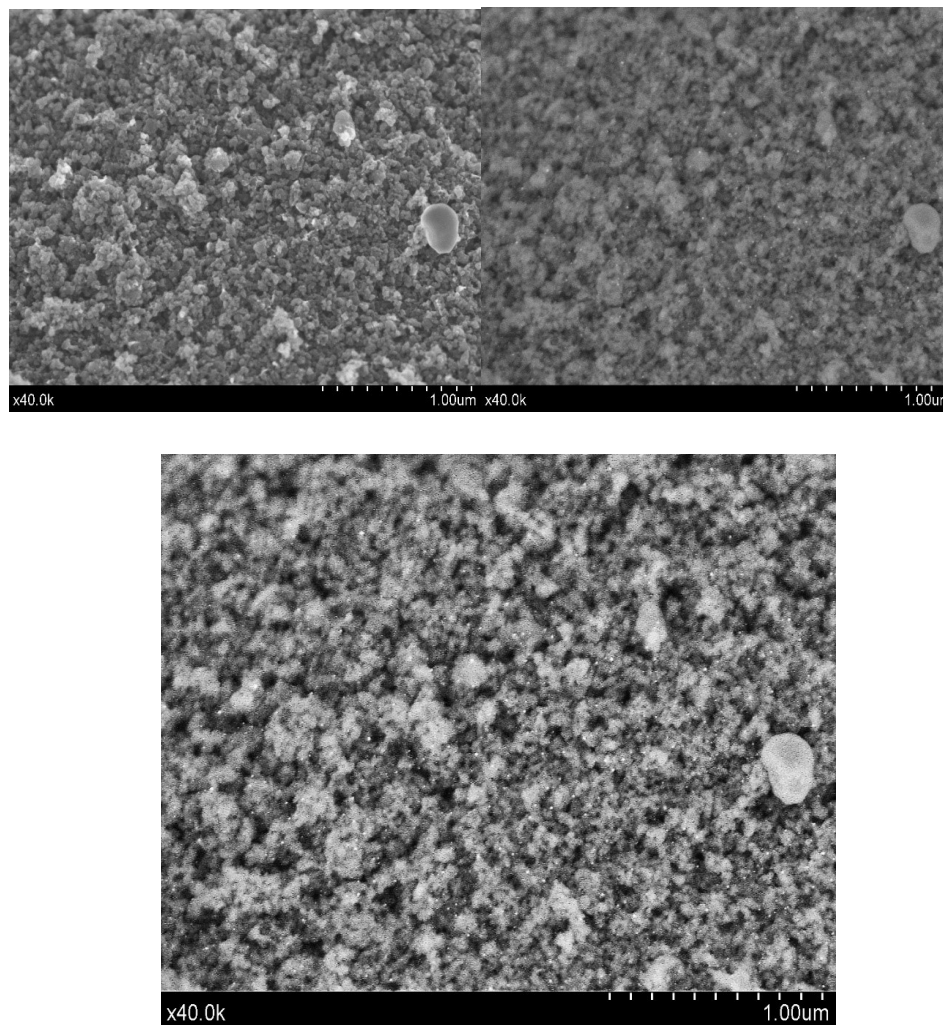


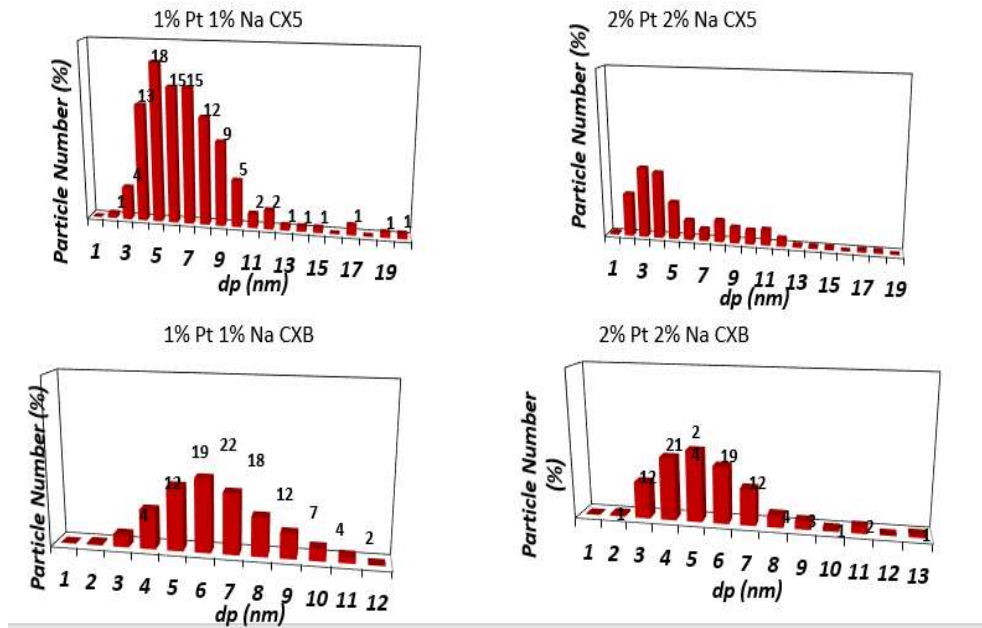
Figura 4 - 6 Micrografías SEM para el catalizador 2Pt2Na/CX5

### 4.3.6 TEM

En la figura 4-5 se observan los diagramas de barras para la distribución obtenida mediante microscopía electrónica de barrido. Tal y como se mencionó en el numeral 4.3.1 con los valores obtenidos del tamaño de partícula promedio mediante la ecuación de Scherrer los catalizadores soportados sobre CX5 tienen una distribución un poco más estrecha y más hacia los microporos que los catalizadores soportados sobre CXB. Esto se explica de nuevo por la naturaleza de CX5, quién tiene mayor porcentaje de microporosidad en su superficie.



Figura 4 - 7 Distribución de tamaño de partícula obtenido por microscopía electrónica de transmisión



#### 4.3.7 ICP

Los resultados de la espectrometría de emisión atómica por plasma se muestran en la tabla 4-3. Se observa que la eficiencia de impregnación de los metales por la metodología empleada está entre el 60-90% de la carga esperada. SE obtiene una mayor eficiencia soportando los metales sobre CX5 que sobre CXB. Esto tendría que ver con la cantidad de superficie disponible en cada soporte y en la presencia de microporosidad que propicia una mayor impregnación. Por métodos prácticos se continuará nombrando los catalizadores como se les presentó en el numeral



Tabla 4 - 3 Resultados obtenidos por ICP

	Na (%W)	Pt (%W)
CXB	-	-
1PtNaCXB	0,8	0,7
2PtNaCXB	1,2	1,2
CX5	-	-
1PtNaCX5	0,9	0,9
2PtNaCX5	1,4	1,5

Resultados de ICP para los catalizadores preparados

### 4.3.7 Análisis termogravimétrico

En la figura 4-6 se presentan los termogramas en atmosfera inerte de los catalizadores preparados. De manera general se observa que los materiales empiezan a perder al de masa a temperaturas cercanas o superiores a 1000 K. Este resultado es de esperarse dado que la temperatura de carbonización es de 1073 K. También se observa que los soportes tienen un poco mayor de estabilidad térmica que los catalizadores, pues a los 1173 K que es la temperatura máxima de trabajo el burn off es menor. En la figura 4-7 se muestran los termogramas en atmósfera oxidante. Los termogramas en oxígeno diluido presentan tres regiones claras: entre 298 y 650 K, en la cual se observa una pérdida de peso muy pequeña, alrededor de un 3%, a la que se le atribuye la desorción de agua y descomposición de algunos carbonatos posiblemente aún presentes en la superficie; entre 900 y 1250 K, en la cual ya se encuentran las cenizas de los catalizadores ( o se reporta un 0,2% en el caso de los soportes) porque ya ha ocurrido la combustión de la materia carbonosa; y entre 600 y 900 K que es la región donde ocurre toda la descomposición de los soportes. Cabe resaltar que en atmósfera inerte todos los materiales son muy estables y que en atmosfera oxidante tanto los catalizadores como los soportes no sufren una pérdida significativa de peso. Dado que la WGSR se realiza en temperaturas entre 353 y 623 K, la estabilidad térmica de los materiales preparados es ideal.



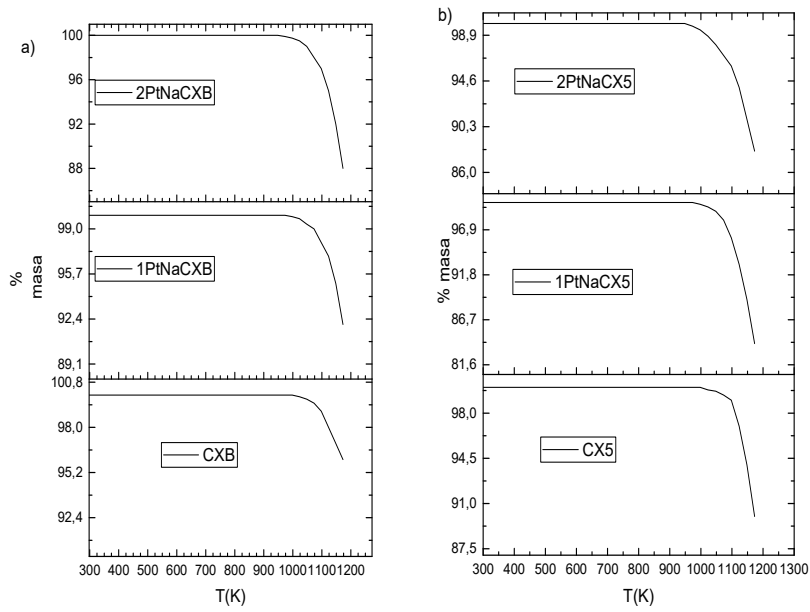
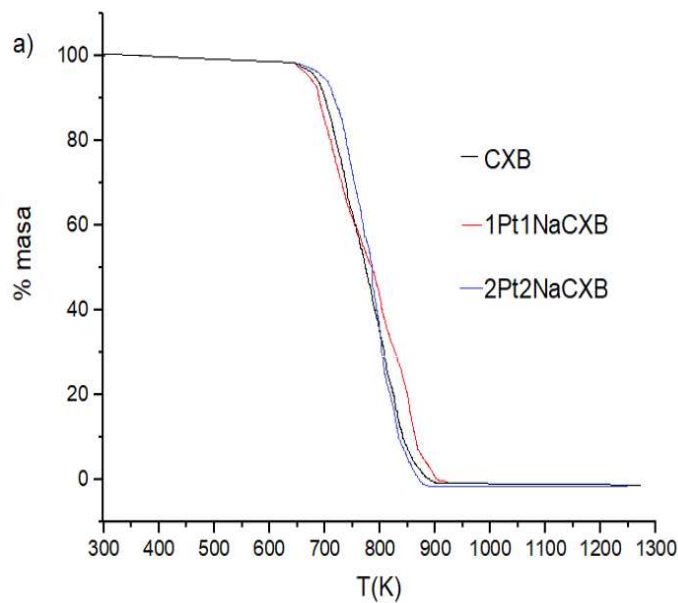


Figura 4 - 8 Termogramas de los catalizadores preparados en atmosfera de  $N_2$  30mL./min



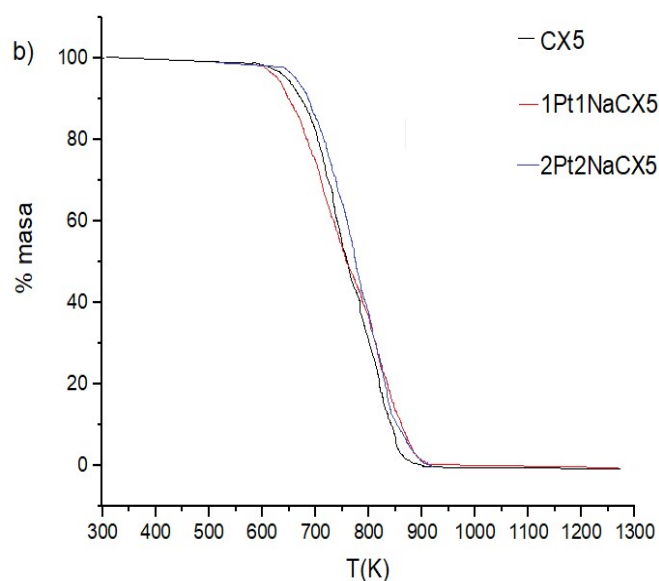


Figura 4 - 9 Termogramas de los catalizadores preparados en atmosfera oxidante. Oxígeno diluido

## 4.4. Actividad catalítica

### 4.4.1 Test catalítico

La reacción se realizó colocando catalizador en polvo con diámetro de partícula inferiores a 250  $\mu\text{m}$  en un reactor de flujo tubular a presión atmosférica. Los catalizadores de PtNa se activaron durante 2 h a 623 K en una corriente de  $\text{H}_2$  (10% vol.) con el fin de eliminar posibles productos líquidos depositados sobre la fase activa y para asegurar que esta se encuentra completamente reducida, ya que el  $\text{Pt}^0$  es la fase activa para la WGS. En el mismo lecho de activación se dejó enfriar en atmosfera inerte el catalizador hasta una temperatura de 453 K y se iniciaba la reacción dando paso a los gases reactivos. Se trabajó en el rango de temperatura de 453 K -723 K. A cada temperatura de testeo se dejaba al menos 30 min la reacción mientras se estabilizaba la actividad del catalizador. El flujo de alimentación estaba compuesto por 4.5% CO y 30%  $\text{H}_2\text{O}$  (vapor) balanceado en  $\text{N}_2$  para obtener inicialmente un flujo total de 100 mL/min. Las condiciones de la prueba catalítica se plantearon para comparar con los resultados obtenidos por otros autores [45, 46]. El contenido de CO y  $\text{CO}_2$  se analizó con un analizador de gases ABB con sensor IR



y la actividad se expresó en términos de conversión de CO. En la tabla 4-4 se presentan las cantidades de catalizador, el volumen de lecho utilizado, el flujo total y las GHSV y WHSV calculadas según la condiciones de reacción. Los catalizadores se diluyen con CS<sub>2</sub> para obtener los volúmenes de lecho catalítico planteados. Se realizaron dos tandas de reacciones, la primera probando los cuatro catalizadores preparados junto un replica del catalizador 1Pt1NaCX5 trabajando con menores cantidades, pero manteniendo la velocidad espacial; la siguiente, teniendo en cuenta los resultados obtenidos que se discuten a continuación, variando las velocidades espaciales para el catalizador 2Pt2Na CX5.

Tabla 4 - 4 Condiciones de flujo y cantidad de catalizador empleados para los catalizadores preparados

Nombre del ensayo	Catalizador (mg)	Lecho (mL)	Flujo (mL/min)	GHSV (h <sup>-1</sup> )	WHSV (h <sup>-1</sup> )
2Pt2Na CX5	100	1,0	100	6000	3,38
2Pt2Na CXB	106	1,0	100	6000	3,18
1Pt1NaCX5	100	1,0	100	6000	3,38
1Pt1NaCXB	105	1,0	100	6000	3,21
1Pt1NaCX5	50	0,5	50	6000	3,38
HM Limpio	400	1,5	100	4000	0,84
PePo Correg	100	0,5	100	12000	3,38
HH diluido	100	0,5	100	12000	3,38
2Pt2Na CX5	100	1,0	100	6000	3,38
HH diluido 3	100	1,0	200	12000	6,75
HH diluido 4	100	1,0	300	18000	10,13
HH diluido 5	400	1,5	100	4000	0,84
HH diluido 6	50,2	0,5	100	12000	6,72
HH diluido 7	103	1,5	100	4000	3,28
HH diluido 8	254	1,5	100	4000	1,33

#### 4.4.2 Catalizadores PtNa para la WGSR

En la figura 4-8 se observan las curvas de conversión de CO para los cuatro catalizadores preparados. A excepción de 1Pt1NaCXB, los demás catalizadores presentan actividad catalítica a 453 K, logrando conversiones entre el 17 y 28%. Este primer resultado se torna interesante puesto que los catalizadores preparados ya presentan actividad en el rango de LTS de la WGS. Para trabajos posteriores se propone realizar los estudios catalíticos contemplando temperaturas





inferiores a las estudiadas en este trabajo. Los cuatro catalizadores se testearon a una GHSV de  $6000 \text{ h}^{-1}$ . Se realizó un ensayo adicional con 1Pt1NaCX5 con diferente cantidad de catalizador, volumen del lecho y flujo total con el fin de mantener la velocidad espacial y tener condiciones similares a los primeros ensayos catalíticos (ver rombospúrpura de la figura 4-8). Los catalizadores 2Pt2NaCXB y 1Pt1NaCX5 llegan al equilibrio termodinámico a una temperatura de 543 K (270 °C), mientras que 2Pt2NaCX5 logra el equilibrio (conversión cercana a 100%) en los 573 K (300 °C). 1 Pt1NaCXB alcanza el equilibrio a una temperatura de 723 K, y presenta conversiones del 27% a 623 K, temperatura a la cual sus similares ya han alcanzado el equilibrio. Con el fin de dimensionar de una manera más clara la actividad de los catalizadores en la tabla 4-5 se presenta una comparación de las velocidades de reacción específica calculadas (expresada en  $\text{molCOconv} / \text{g metal*s}$ ) para los catalizadores obtenidos y para catalizadores testeados por otros autores en condiciones experimentales muy similares en dos diferentes temperaturas. A baja y alta temperatura,

Tres de los cuatro catalizadores 2PtNaCXB, 1PtNaCX5, 2PtNaCX5, presentan velocidades de reacción específicas mayores a las reportadas por González et al. [45], generando un valor a los sólidos preparados ya que el uso de xerogeles de carbono como soportes catalíticos al menos duplica los valores reportados de catalizadores preparados sobre los soportes convencionales cuando nos referimos a bajas temperaturas (453 K), a su vez a altas temperaturas (523 K) los valores calculados para los tres materiales ya nombrados al menos cuadruplican los valores de la tabla 4-4. Al compararlos con los valores cálculos a partir del trabajo de Moncada et. al. [46] se logra una mejora considerable frente al catalizador de Pt/CeAl, pero no se mantiene la diferencia vista con el trabajo del otro autor mencionado. Los resultados que se presentan en este trabajo se obtuvieron a las mismas condiciones que las de González y Moncada, manteniendo una GHSV de  $4000 \text{ h}^{-1}$ , siendo la cantidad de catalizador empleado la única diferencia. González utilizó 1 g de catalizador (2% de Pt o Au y 18 % de Ce aprox) en el lecho catalítico, mientras que Moncada 0,16 g (50% Cu+Zn y 21% Pt + Ce). Analizando las cantidades de fase activa empleada (ver tabla 4-3), los catalizadores soportados sobre xerogeles de carbono presentan cantidades muy por debajo de los catalizadores testeados por otros autores, característica que se resalta dado que esto implica una diferencia considerable en cuanto al precio del catalizador teniendo en cuenta que los precursores de las fases activas suelen tener precios muy elevados (e.g. de nitrato de tetraaminoplatino(II) 1 g 170 USD consultado abril



2020). Estos resultados corroboran que la metodología de preparación de catalizadores de PtNa sobre un material carbonoso no explorado anteriormente como soporte en la WGSR como los son los xerogeles de carbono permite obtener materiales con buena actividad catalítica (entendida como conversión de CO). El comportamiento del catalizador 1Pt1Na CXB podría explicarse por ser el catalizador con menor carga de la fase activa y por estar soportado en el CXB, un material que como se ha venido explicando durante este documento presenta menor cantidad de propiedades texturales y características químicas que su análogo CX5.

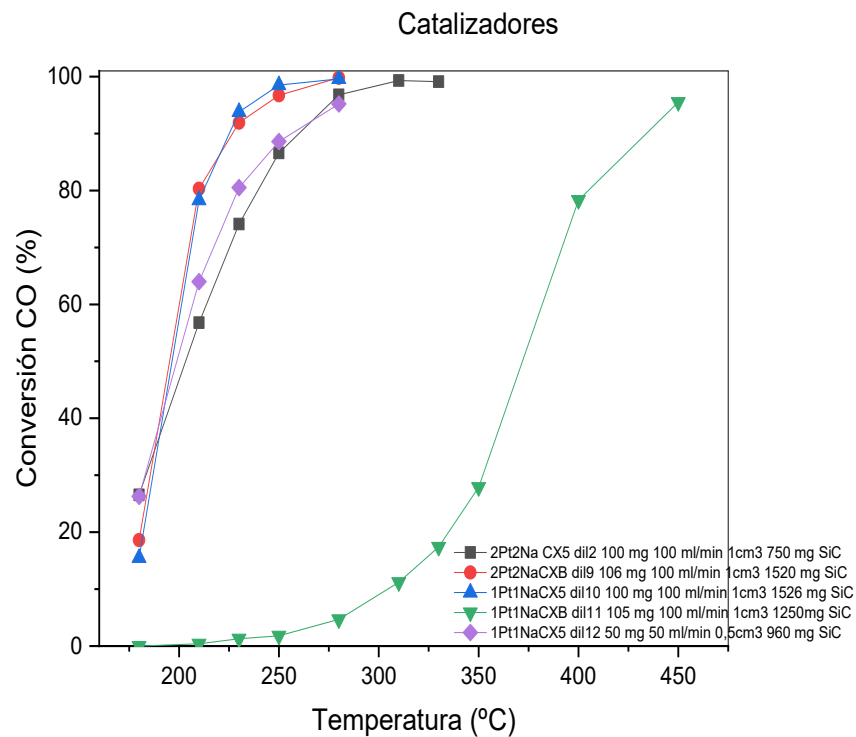


Figura 4 - 10 Curvas de conversión de CO para los cuatro catalizadores preparados.

Tabla 4 - 5 Velocidades de reacción específicas para catalizadores de WGSR

	V(molCOcnv/ g metal * s) a 453 K	V(molCOcnv/ g metal * s) a 523 K
1PtNaCXB	1,35	4,66
2PtNaCXB	15,98	69,22
1PtNaCX5	20,19	89,38
2PtNaCX5	18,80	51,26



Pt/CeAl [45]	2,92	15,54
Pt/CeFeAl	4,71	15,69
Au/CeAl	4,91	9,34
Au/CeFeAl	8,94	13,26
Pt/CeAl [46]	7,01	54,65
CuZnAl	16,46	41,34

Con el fin de explorar un poco más el comportamiento de los catalizadores preparados en la WGS, se escogió el catalizador 2Pt2NaCX5 y se realizaron variaciones en las condiciones experimentales. En la figura 4-9 se observan las curvas obtenidas para la conversión de CO en función de la temperatura. En el ensayo inicial 2Pt2Na CX5, HH3 y HH4. Se duplica y triplica tanto la GHSV y la WHSV en HH3 y HH4 respecto a 2Pt2Na CX5. Se observa que la conversión disminuye, incluso a una GHSV de 18000 h<sup>-1</sup> sólo se logra obtener un punto. Esto se atribuye a que el aumento de flujo disminuye el tiempo de residencia y por ende la conversión cae. Se resalta que a 12000 h<sup>-1</sup> el catalizador alcanza el equilibrio termodinámico y a 523 K presenta conversiones del 60%. En HH5 se hace una réplica de HM, en las cuales la cantidad de catalizador es de 400 mg. Con estos ensayos se empiezan a observar problemas de dispersión del catalizador en el lecho, el cual por su naturaleza al estar bajo un flujo con un 30 % de vapor de agua, no se dispersaba eficientemente en el CS<sub>2</sub> y se observaba que al extraer el catalizador post-reacción se habían formado aglomeraciones tipo pasta sólida del catalizador, siendo esta la principal causa de la pérdida de la conversión. Las conversiones son muy bajas respecto a los otros experimentos, pero no se deberían considerar reproducibles. En HH6 se trabajan con las mismas GHSV y WHSV que en HH3, pero experimentalmente se trabaja con la mitad de flujo y la mitad del lecho catalítico y la mitad de la cantidad de catalizador. Se podría decir que los resultados son reproducibles. Este ensayo se realizó para confirmar que, manteniendo la dilución del catalizador en el lecho, pero a menor volumen, la conversión se mantiene.

HH7 y HH8 trabajan a 4000 h<sup>-1</sup> GHSV, pero varían la cantidad de catalizador, 103 mg en HH7 y 250 en HH8. Se observan los mejores resultados de toda la secuencia de experimentos en HH8. En estos ensayos se observan mejores conversiones respecto a todos los demás ensayos realizados puesto que el tiempo de residencia del CO y el vapor de agua es mayor y porque se optimizó la disposición del catalizador, entendida esta como la dilución con CS<sub>2</sub>.



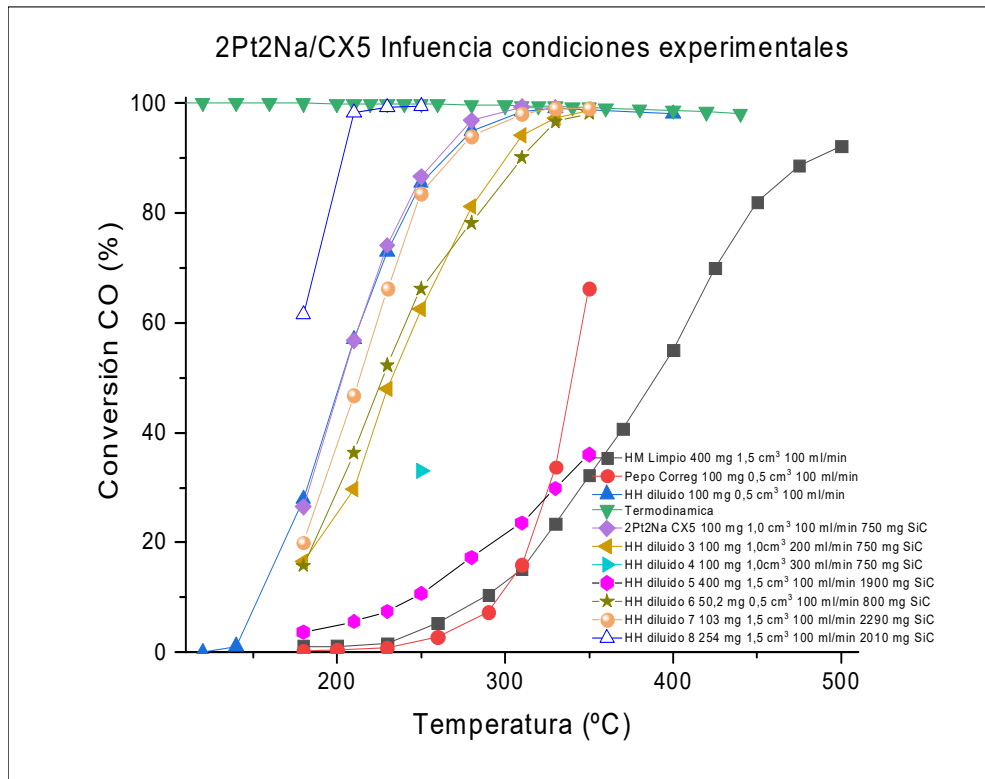


Figura 4 - 11 Variación de las condiciones experimentales para el catalizador 2Pt2NaCX5

## 4.5 Conclusiones

La metodología de preparación establecida permite obtener catalizadores de PtNa soportados sobre xerogel de carbono en un solo paso. El soporte CX5, caracterizado y escogido por tener mayor porcentaje de microporosidad en su superficie respecto a CXB presentó características más interesantes al momento de la caracterización de los catalizadores: mayores áreas superficiales, tamaños de partícula inferiores y estabilidad térmica ideal para las condiciones de reacción. Se encontró que el catalizador 2Pt2NaCX5 con una carga de 250 mg a 4000 GHSV ( $\text{h}^{-1}$ ) presenta conversiones del 60% a 353 K y llega al equilibrio termodinámico en 523 K, resultados favorables y de mayor conversión al compararlo con catalizadores de otros trabajos.



## 4.6 Referencias

- [1] D.B. Pal, R. Chand, S.N. Upadhyay, P.K. Mishra, Performance of water gas shift reaction catalysts: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 93 (2018) 549-565.
- [2] S. Sharma, S.K. Ghoshal, Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43 (2015) 1151-1158.
- [3] J.A. Turner, Sustainable Hydrogen Production, *Science*, 305 (2004) 972-974.
- [4] J.R. Anstrom, K. Collier, 8 - Blended hydrogen–natural gas-fueled internal combustion engines and fueling infrastructure, in: F. Barbir, A. Basile, T.N. Veziroglu (Eds.) *Compendium of Hydrogen Energy*, Woodhead Publishing, Oxford, 2016, pp. 219-232.
- [5] V. Mehta, J.S. Cooper, Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing, *J. Power Sources*, 114 (2003) 32-53.
- [6] D. Hotza, J.C. Diniz da Costa, Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 4915-4935.
- [7] R.A. Dagle, Y. Wang, G.-G. Xia, J.J. Strohm, J. Holladay, D.R. Palo, Selective CO methanation catalysts for fuel processing applications, *Applied Catalysis A: General*, 326 (2007) 213-218.
- [8] R.J. Farrauto, Y. Liu, W. Ruettinger, O. Ilinich, L. Shore, T. Giroux, Precious Metal Catalysts Supported on Ceramic and Metal Monolithic Structures for the Hydrogen Economy, *Catalysis Reviews*, 49 (2007) 141-196.
- [9] C. Song, Q. Liu, N. Ji, Y. Kansha, A. Tsutsumi, Optimization of steam methane reforming coupled with pressure swing adsorption hydrogen production process by heat integration, *Applied Energy*, 154 (2015) 392-401.
- [10] C.-C. Chen, H.-H. Tseng, Y.-L. Lin, W.-H. Chen, Hydrogen production and carbon dioxide enrichment from ethanol steam reforming followed by water gas shift reaction, *Journal of Cleaner Production*, 162 (2017) 1430-1441.
- [11] M. Antoniadou, S. Sfaelou, V. Dracopoulos, P. Lianos, Platinum-free photoelectrochemical water splitting, *Catalysis Communications*, 43 (2014) 72-74.
- [12] T.L. LeValley, A.R. Richard, M. Fan, The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies – A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 16983-17000.
- [13] M.A. Soria, P. Pérez, S.A.C. Carabineiro, F.J. Maldonado-Hódar, A. Mendes, L.M. Madeira, Effect of the preparation method on the catalytic activity and stability of Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the low-temperature water–gas shift reaction, *Applied Catalysis A: General*, 470 (2014) 45-55.
- [14] J. Li, H. Yoon, T.-K. Oh, E.D. Wachsman, SrCe<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.2</sub>Eu<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>-based hydrogen transport water gas shift reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 16006-16012.
- [15] D. Cameron, R. Holliday, D. Thompson, Gold's future role in fuel cell systems, *J. Power Sources*, 118 (2003) 298-303.
- [16] H.F. Abbas, W.M.A. Wan Daud, Hydrogen production by methane decomposition: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 1160-1190.
- [17] A. Boisen, T.V.W. Janssens, N. Schumacher, I. Chorkendorff, S. Dahl, Support effects and catalytic trends for water gas shift activity of transition metals, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 315 (2010) 163-170.



- [18] G. Jacobs, P.M. Patterson, L. Williams, E. Chenu, D. Sparks, G. Thomas, B.H. Davis, Water-gas shift: in situ spectroscopic studies of noble metal promoted ceria catalysts for CO removal in fuel cell reformers and mechanistic implications, *Applied Catalysis A: General*, 262 (2004) 177-187.
- [19] G.G. Olympiou, C.M. Kalamaras, C.D. Zeinalipour-Yazdi, A.M. Efstathiou, Mechanistic aspects of the water-gas shift reaction on alumina-supported noble metal catalysts: In situ DRIFTS and SSITKA-mass spectrometry studies, *Catalysis Today*, 127 (2007) 304-318.
- [20] S.C. Ammal, A. Heyden, Origin of the unique activity of Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts for the water-gas shift reaction, *J. Catal.*, 306 (2013) 78-90.
- [21] G.N. Özyönüm, R. Yildirim, Water gas shift activity of Au-Re catalyst over microstructured cordierite monolith wash-coated by ceria, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 5513-5521.
- [22] C. Wang, C. Liu, W. Fu, Z. Bao, J. Zhang, W. Ding, K. Chou, Q. Li, The water-gas shift reaction for hydrogen production from coke oven gas over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Catalysis Today*, 263 (2016) 46-51.
- [23] S.K. Wilkinson, L.G.A. van de Water, B. Miller, M.J.H. Simmons, E.H. Stitt, M.J. Watson, Understanding the generation of methanol synthesis and water gas shift activity over copper-based catalysts – A spatially resolved experimental kinetic study using steady and non-steady state operation under CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> feeds, *Journal of Catalysis*, 337 (2016) 208-220.
- [24] K. Chayakul, T. Srihanratana, S. Hengrasmee, Catalytic activities of Re-Ni/CeO<sub>2</sub> bimetallic catalysts for water gas shift reaction, *Catalysis Today*, 175 (2011) 420-429.
- [25] M.V. Twigg, Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 70 (2007) 2-15.
- [26] V. Palma, D. Pisano, M. Martino, Structured noble metal-based catalysts for the WGS process intensification, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (2018) 11745-11754.
- [27] L. Gradisher, B. Dutcher, M. Fan, Catalytic hydrogen production from fossil fuels via the water gas shift reaction, *Applied Energy*, 139 (2015) 335-349.
- [28] Y.I. Choi, H.J. Yoon, S.K. Kim, Y. Sohn, Crystal-facet dependent CO oxidation, preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich, water-gas shift reactions, and supercapacitor application over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanostructures, *Applied Catalysis A: General*, 519 (2016) 56-67.
- [29] N. Ishito, K. Hara, K. Nakajima, A. Fukuoka, Selective synthesis of carbon monoxide via formates in reverse water-gas shift reaction over alumina-supported gold catalyst, *Journal of Energy Chemistry*, 25 (2016) 306-310.
- [30] M.N. Moreira, A.M. Ribeiro, A.F. Cunha, A.E. Rodrigues, M. Zabilskiy, P. Djinoić, A. Pintar, Copper based materials for water-gas shift equilibrium displacement, *Applied Catalysis B: Environmental*, 189 (2016) 199-209.
- [31] B. Liu, H. Xu, Z. Zhang, Platinum based core-shell catalysts for sour water-gas shift reaction, *Catalysis Communications*, 26 (2012) 159-163.
- [32] G.P. van der Laan, A.A.C.M. Beenackers, Intrinsic kinetics of the gas-solid Fischer-Tropsch and water gas shift reactions over a precipitated iron catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 193 (2000) 39-53.
- [33] M. Zhu, I.E. Wachs, Iron-Based Catalysts for the High-Temperature Water-Gas Shift (HT-WGS) Reaction: A Review, *ACS Catalysis*, 6 (2016) 722-732.
- [34] R. Buitrago, J. Ruiz-Martínez, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, Water gas shift reaction on carbon-supported Pt catalysts promoted by CeO<sub>2</sub>, *Catalysis Today*, 180 (2012) 19-24.



- [35] Y. Ma, B. Liu, M. Jing, R. Zhang, J. Chen, Y. Zhang, J. Li, Promoted potassium salts based Ru/AC catalysts for water gas shift reaction, *Chemical Engineering Journal*, 287 (2016) 155-161.
- [36] O. Arbeláez, T.R. Reina, S. Ivanova, F. Bustamante, A.L. Villa, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, Mono and bimetallic Cu-Ni structured catalysts for the water gas shift reaction, *Applied Catalysis A: General*, 497 (2015) 1-9.
- [37] J. Yu, F.J. Tian, L.J. McKenzie, C.Z. Li, Char-Supported Nano Iron Catalyst for Water-Gas-Shift Reaction: Hydrogen Production from Coal/Biomass Gasification, *Process Safety and Environmental Protection*, 84 (2006) 125-130.
- [38] J.C. Serrano-Ruiz, E.V. Ramos-Fernández, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, Preparation and characterization of CeO<sub>2</sub> highly dispersed on activated carbon, *Mater. Res. Bull.*, 43 (2008) 1850-1857.
- [39] S.T. Oyama, P. Hacıoğlu, Y. Gu, D. Lee, Dry reforming of methane has no future for hydrogen production: Comparison with steam reforming at high pressure in standard and membrane reactors, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 10444-10450.
- [40] N.M. Schweitzer, J.A. Schaidle, O.K. Ezekoye, X. Pan, S. Linic, L.T. Thompson, High Activity Carbide Supported Catalysts for Water Gas Shift, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 2378-2381.
- [41] A.L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Physical Review*, 56 (1939) 978-982.
- [42] M. Donohue, G.L. Aranovich, Classification of Gibbs adsorption isotherms, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 76 (1998) 137-152.
- [43] Y. Kouketsu, T. Mizukami, H. Mori, S. Endo, M. Aoya, H. Hara, D. Nakamura, S. Wallis, A new approach to develop the Raman carbonaceous material geothermometer for low-grade metamorphism using peak width, *Island Arc*, 23 (2014) 33-50.
- [44] B. Dippel, J. Heintzenberg, Soot characterization in atmospheric particles from different sources by NIR FT Raman spectroscopy, *Journal of Aerosol Science*, 30 (1999) 907-908.
- [45] M. Gonzalez Castaño, T.R. Reina, S. Ivanova, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, Pt vs. Au in water-gas shift reaction, *J. Catal.*, 314 (2014) 1-9.
- [46] N. García-Moncada, M. González-Castaño, S. Ivanova, M.Á. Centeno, F. Romero-Sarria, J.A. Odriozola, New concept for old reaction: Novel WGS catalyst design, *Applied Catalysis B: Environmental*, 238 (2018) 1-5.



ÁMBITO- PREFIJO

**GEISER**

Nº registro

**00008744e2000053429**

CSV

**GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe**

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

**<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>**

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

**27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular**



GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe



ÁMBITO- PREFIJO

**GEISER**

Nº registro

**00008744e2000053429**

CSV

**GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe**

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

**<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>**

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

**27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular**



GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe

## 5. Capítulo 5

### Reacción de cetonización de ácido acético.

#### Resumen

En este capítulo se presenta la preparación de catalizadores soportados sobre xerogeles de carbono para la reacción de cetonización de ácido acético. Se preparan dos catalizadores, uno en polvo y el otro sobre un monolito estructurado con 16 canales. Se realiza una caracterización de los materiales preparados y se explora su comportamiento catalítico. El catalizador estructurado presenta valores de conversión y de rendimiento del 85 y 65 % respectivamente, superiores a los obtenidos por el catalizador en polvo que presentó una conversión del 80 % y un rendimiento del 61%. Las condiciones de reacción de máxima conversión fueron 673 K, 500 psi de presión inicial y 400 rpm. Se realizó un estudio de la estabilidad de la actividad catalítica de los catalizadores por ciclos de reutilización, encontrando que el catalizador en polvo disminuye su rendimiento a valores inferiores al 20% en el tercer ciclo de reutilización, mientras que el catalizador estructurado mantiene el rendimiento por encima del 50% después de 5 ciclos de reutilización.

ÁMBITO- PREFIJO

GEISER

Nº registro

00008744e2000053429

CSV

GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular



GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe

## 5.1 Introducción

El calentamiento global y el consumo acelerado de las reservas de petróleo a nivel mundial en las últimas décadas han impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan la producción de combustibles líquidos a partir de materias primas alternativas, siendo la biomasa una fuente de energía renovable [1]. Las dos rutas más estudiadas para la producción de estos productos líquidos son la pirólisis rápida y la hidrólisis [2]. La pirólisis tiene rendimientos de productos líquidos cercanos al ochenta por ciento, los cuales se caracterizan por ser una mezcla de compuestos altamente oxigenados que varían su composición principalmente por el tipo de biomasa que se trabaja [3]. La pirolisis rápida de biomasa es una de las rutas más promisorias en este ámbito, ya que a temperaturas moderadas y tiempos cortos de residencia se obtienen buenos rendimientos hacia la producción de combustibles [4]. Sin embargo, los productos obtenidos presentan altos contenidos de compuestos oxigenados como ácidos orgánicos que por medio de reacciones secundarias desestabilizan los productos obtenidos. Uno de los primeros pasos para la mejora de estos productos líquidos es la eliminación de ácidos orgánicos, donde la cetonización juega un papel importante, ya que elimina los grupos carboxílicos que son muy reactivos y genera enlaces C-C que aumentan el poder calorífico y la estabilidad de la fracción líquida orgánica [5-7].

El tratamiento catalítico surge como respuesta intentando eliminar el porcentaje de oxígeno y/o disminuyendo la acidez del medio. Se ha reportado hasta un 12 % en peso el contenido de ácido acético en productos de pirolisis rápida. La cetonización y las condensaciones aldólicas se presentan como rutas promisorias para disminuir el impacto que este tipo de compuestos genera sobre los biocombustibles. La aplicación industrial de la cetonización está principalmente enfocada en la producción de cetonas que se emplean como solventes o en química fina. Se han probado catalizadores ácidos, catalizadores básicos, catalizadores soportados, zeolitas, entre otros. Las propiedades que más se han estudiado de estos catalizadores son la interacción



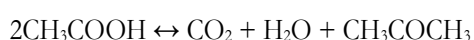
superficial de la fase activa con el grupo carboxilato, las propiedades ácido-base y las propiedades redox [6, 7].

El biocombustible derivado de la pirólisis de la biomasa es una mezcla compleja de compuestos oxigenados que típicamente contienen diversos grupos funcionales tales como furanos, fenoles, ácidos carboxílicos entre otros [8-14]. Los ácidos carboxílicos son uno de los grupos con mayor abundancia de oxígeno en los productos de pirólisis de biomasa [15], en forma de ácido acético, ácido butírico, ácido fórmico, entre otros [16]. La reacción de cetonización se postula como una solución ya que puede convertir eficientemente los ácidos carboxílicos en cetonas a través del acoplamiento CeC, lo que puede aumentar significativamente la densidad energética y la estabilidad de los bioproductos junto con el aumento del pH a valores más cercanos a la neutralidad [17]. Es un proceso químico limpio y amigable con el medio ambiente que incluso se ha realizado sin uso de disolventes [18, 19]. Las cetonas obtenidas funcionan como precursores para la síntesis de múltiples moléculas de interés por la reactividad del grupo carbonilo y se convierten fácilmente en hidrocarburos de cadena larga mediante condensación aldólica seguida de hidrogenación [12].

En los últimos años, la mejora de estos biocombustibles ha sido foco de investigación debido a su potencial como fuente de energía alternativa y como posible salida para mitigar los problemas ambientales. Las dos líneas de investigación de mayor interés son la mejora de los biocombustibles y la conversión hacia productos químicos. El primero trata el hecho de que es térmicamente los productos de pirólisis son inestables, ya que estos presentan compuestos que se condensan en sólidos en tiempos relativamente cortos a temperatura ambiente [20]. El segundo desafío se debe a las grandes cantidades de compuestos oxigenados ligeros de cadenas de dos y tres átomos de carbono que se convierten en gases ligeros de bajo poder calorífico durante el mejoramiento convencional que se realiza por hidrot ratamiento, lo que limita el potencial de incorporación de especies derivadas que entren en el rango de gasolinas o diesel o algún compuesto de interés industrial [21]. El ácido acético es en gran parte responsable de ambos desafíos. Es el compuesto único más abundante en biocombustibles obtenidos en los tratamientos mencionados anteriormente [9, 22, 23], y se sabe que su acidez genera problemas de corrosión y promueve la polimerización de otras especies presentes en la mezcla. Los sólidos resultantes no se degradan fácilmente y aceleran la desactivación del catalizador, lo cual es una



preocupación importante para la mejora de los biocombustibles [2, 23, 24]. Además, el hecho de que el ácido acético contenga solo dos átomos de carbono en su estructura molecular significa que la conversión mediante hidrotratamiento producirá hidrocarburos de uno y dos átomos de carbonos de bajo poder calorífico. La conversión de ácido acético en una molécula estable, no ácida, con una cadena de más de dos átomos de carbono lineales sería el resultado ideal. La reacción de cetonización es un método estudiado y efectivo de mejora de ácidos carboxílicos, ya que convierte dos ácidos orgánicos en una cetona mientras disminuye el porcentaje de oxígeno en forma de agua y CO<sub>2</sub> [1, 20, 25-28].



Esta reacción es muy interesante dado que las cetonas formadas se pueden convertir para producir hidrocarburos de cadena más larga a través de una reacción de condensación aldólica y posterior hidrogenación [29, 30]. La mejora de ácidos grasos por cetonización catalítica puede eliminar los grupos carboxílicos dando como resultado cadenas orgánicas largas con un único grupo funcional carbonilo, que podrían alimentar una refinería para hidrocrackeo o isomerización para la producción de combustibles tipo diésel [16, 31]. Igualmente, la estabilización de productos líquidos obtenidos por conversión hidrotérmica de biomasa de segunda generación constituye otra aplicación dado que eliminan ácidos orgánicos que catalizan reacciones indeseadas, corroen los contenedores durante el transporte de los mismos y reaccionan con algunos otros compuestos presentes [30, 32, 33].

Los catalizadores sólidos, incluidos óxidos metálicos y óxidos metálicos mixtos, las hidrotalcitas y las zeolitas ha sido estudiados ampliamente en la cetonización de ácidos carboxílicos [19]. Diferentes óxidos metálicos se han probado, siendo los de Cerio, Titanio y Zirconio (CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>) los compuestos que mejores resultados han presentado para dicha reacción [20, 34]. Su alta actividad se atribuye a las propiedades ácido-base de la superficie, lo que permite que el ácido carboxílico se adsorba y permita la reacción de cetonización a través de mecanismos de reacción basados en la formación de cetena [25] o β-cetoácido [35]. En la cetonización del ácido acético [36], los catalizadores de CeO<sub>2</sub> soportados presentan resultados de 93,1% de rendimiento hacia acetona al estar soportados sobre óxido de potasio y alúmina (CeO<sub>2</sub> / 1%



de  $K_2O / Al_2O_3$ ) y estabilidad del 97% de conversión de ácido acético durante 96 h sobre sílica ( $CeO_2 / SiO_2$ ) [37]. Otros trabajos reportan materiales como hidrotalcitas con rendimientos hacia acetona entre 86.5–89% [38] y zeolitas con 100% de selectividad hacia acetona, pero con muy baja conversión de ácido acético [23]. Sin embargo, estos óxidos metálicos reducibles anfóteros son caros y poco abundantes en la naturaleza. Es por esto que se busca desarrollar nuevos catalizadores de óxido metálico de bajo costo, con alta actividad y estabilidad para la reacción de cetonización.

Las bases sólidas como  $CaO$ ,  $MgO$  y  $ZnO$  [39], son catalizadores activos para la cetonización de ácidos carboxílicos [39]. Estas bases soportadas en  $SiO_2$  proporcionan un rendimiento hacia acetona en un rango de 33-59%, muy inferior al 97% que presentan los catalizadores  $CeO_2 / SiO_2$  [16]. La alúmina es otro material de soporte ampliamente utilizado para promover la dispersión de partículas metálicas. Puede formar aluminatos metálicos en óxidos metálicos mixtos [40] y aluminatos de zinc [41].

Los materiales carbonosos tienen la posibilidad de modificar su superficie mediante activación química o física con el fin de obtener o cambiar dichas propiedades por lo que se postulan como materiales interesantes para la reacción de cetonización; sin embargo, se han estudiado poco y por lo tanto se sugiere la reacción de una molécula ampliamente estudiada como el ácido acético para iniciar una línea de investigación, catalizadores de óxidos de cerio soportados sobre xerogel de carbono [25].

## 5.2. Preparación de los catalizadores

### 5.2.1 Preparación de los soportes

#### 5.2.1.1 Soporte para catalizador en polvo

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los capítulos 2 y 4 con el xerogel de carbono CX5 se decidió continuar con este material como posible soporte catalítico. Se preparó CX5 a partir del gel orgánico (OG) mediante la reacción de policondensación entre resorcinol y formaldehído tomando como base la metodología de Job et.al. 9,91 g de Resorcinol, 0,036 g de  $Na_2CO_3$ , 0,4955 g de almidón soluble y 13,5 mL de formaldehído estabilizado en metanol



fueron disueltos en 18,8 mL de agua. Esta solución se estabilizó por 24 h a 298 K. El proceso de secado se realizó a 33 K por 120 h. Una vez obtenido el OG se realizó la pirólisis del material en un horno tubular con un flujo de N<sub>2</sub> de 100 mL/min empleando una rampa de 5 K/min hasta 473 K manteniendo la temperatura por 30 min y una posterior rampa a 10 K/min hasta 1073 K manteniendo por 3 h. El material obtenido fue un xerogel de carbono (CX5) el cual se empleó como soporte para la reacción.

#### 5.2.1.2 Soporte para catalizador en monolítico

Se prepararon monolitos de carbono aplicando la metodología explicada en el capítulo 3 de este documento. Se empleó como fuente carbonosa CX5 con un diámetro de partícula entre 250-500 µm. Como solución orgánica se utilizó la misma OG mencionada en el párrafo anterior. Para cada monolito obtenido se utilizaron 2,0 g de CX5 en polvo y 4,5 g de OG.

El empaquetamiento se llevó a cabo añadiendo la fuente carbonosa (CX5) dentro del molde hasta una altura de 1,1- 1,2 cm. Seguidamente se goteó lentamente la DP hasta que se notara en su totalidad la humedad del material carbonoso. Este procedimiento se repite hasta completar la altura del molde empleado, el cual era de 5 cm, realizando así una llenando del molde en multicapa. El molde con la fuente carbonosa ya empaquetada gelificó y se realizó el posterior curado introduciéndolo en un recipiente con tapa completamente sellado para evitar la evaporación del solvente. Éste a su vez se llevó a un horno a una temperatura de 345 K y se dejó por 120 h. Para la carbonización, el molde se introdujo en un horno tubular en atmósfera de nitrógeno a un flujo de 100 mL/min y se realizó el proceso de pirólisis a una velocidad de calentamiento de 10 K/min hasta 1073 K; una vez alcanzada dicha temperatura se mantuvo por 2 h. Las condiciones de pirólisis utilizadas permitieron eliminar el molde y obtener el monolito que se presenta en la figura 5-1. Se prepararon monolitos de 1,5 cm de diámetro y 16 canales para obtener una densidad de celda aproximada de 9 canales/cm<sup>2</sup>.



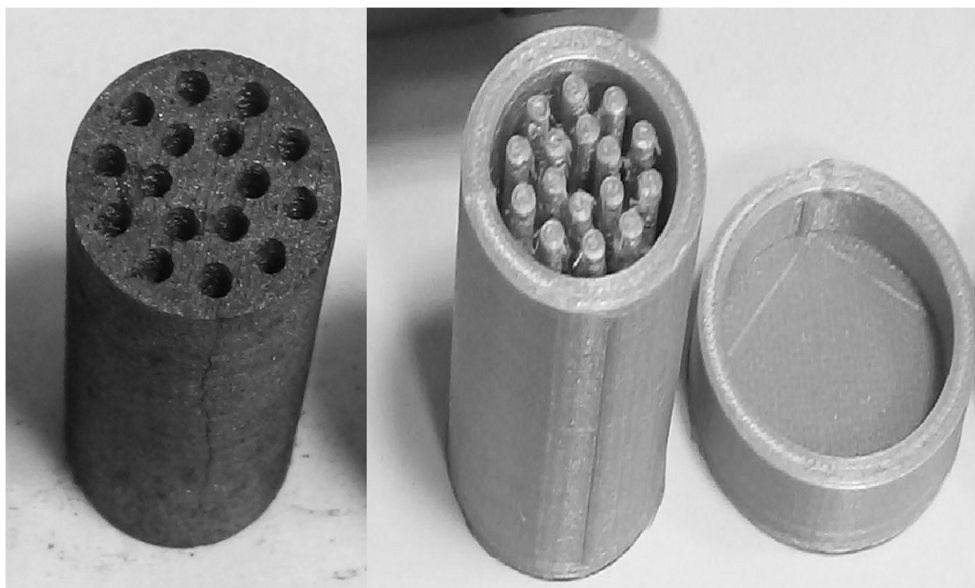


Tabla 5 - 1 Monolito obtenidos como soportes para la síntesis de catalizadores y molde empleado para su elaboración

## 5.2.2 Preparación de los Catalizadores

### 5.2.2.1 Catalizador de $CeO_2$ soportados sobre CX5 en polvo

El catalizador monometálico soportado sobre CX5 se preparó por el método de impregnación húmeda con el fin de obtener  $CeO_2$  al 10 % en peso. El precursor  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  se disolvió en etanol y se adicionó lentamente sobre CX5. La suspensión se sumergió en un baño con ultrasonido por 1 h y posteriormente se llevó a un horno a 363 K por 24 h para extraer el solvente. El sólido obtenido se pirolizó en un horno tubular en atmósfera inerte de  $N_2$  de 100 mL/min, el cual se calentó a 5 K/min hasta 623 K, temperatura que se mantuvo 3 h. El catalizador obtenido se denominó Ce/CX5.

### 5.2.2.2 Catalizador de $CeO_2$ soportados sobre monolito de carbono

Cada monolito de 1,5 cm de altura fue secado a 373 K durante 12 h para eliminar humedad. El monolito se sumergió en 30 mL de una solución de  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  en etanol por 1 h y se asistió con ultrasonido. Pasada la hora se extrajo el monolito de la solución y se pirolizó en un horno tubular en atmósfera inerte de  $N_2$  de 100 mL/min, el cual se calentó a 5 K/min hasta 623 K, temperatura que se mantuvo 3 h. El catalizador obtenido se denominó Ce/mCX5.





### 5.2.2.3 Catalizador másico

Se realizó la preparación de un catalizador másico, pirolizando  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  grado reactivo analítico sigma aldrich teniendo en cuenta la metodología anteriormente descrita. en un horno tubular en atmósfera inerte de  $\text{N}_2$  de 100 mL/min, el cual se calentó a 5 K/min hasta 623 K, temperatura que se mantuvo 3 h. El sólido obtenido se maceró y se pasó por un tamiz Tyler para asegurar tamaños de partícula inferiores a 500  $\mu\text{m}$ .

### 5.2.3 Actividad catalítica

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor Parr de 250 mL equipado con un horno de calentamiento eléctrico controlado por un Parr 1/16 DIN serie SD y un sistema de agitación magnética. Como se muestra en la figura



Figura 5 - 1 Reactor utilizado para los ensayos catalíticos de la cetonización de ácido acético. 2,5 g de ácido acético y 0,5 g de dioxano (estándar interno) se llevaron a un volumen de 125 mL empleando *n*-heptano como solvente. 0,5 g de catalizador se usaron para cada ensayo. Se realizó una purga del reactor pasando un flujo de  $\text{N}_2$  de 40 mL/min por 5 min.



Para los ensayos con el catalizador monolítico se utilizó un alambre de acero inoxidable para fijar el monolito en el agitador asegurando que los canales quedarían de manera horizontal.

El reactor se presurizó a 35 bar (500 psi) con N<sub>2</sub> a temperatura ambiente. La presión alcanzada a 673 K que fue la temperatura máxima de trabajo estuvo alrededor de 53 bar. La reacción se llevó a cabo por 4 h una vez alcanzada la temperatura objetivo. La velocidad de agitación para los primeros ensayos fue de 400 rpm. Se utilizó una rampa de calentamiento de 10 K/min. Para cada catalizador Ce/CX5 y Ce/mCX5 se hicieron ensayos a 6 temperaturas, entre 503 y 673 K. A la máxima temperatura de trabajo se realizaron variaciones, entre ellos 3 ensayos adicionales variando la velocidad de agitación entre 300 y 600 rpm, 3 ensayos disminuyendo la presión inicial del reactor hasta 24 bar y con el catalizador Ce/CX5 se realizaron 4 ensayos teniendo en cuenta el tamaño de partícula del soporte en fracciones de menores a 125 µm, entre 125 y 250 µm, y entre 250 y 500 µm.

La cantidad de acetona producida y el ácido acético consumido se cuantificaron en un cromatógrafo de gases HP5890 series II equipado con una columna HP 1 y un detector FID. El método cromatográfico utilizado consiste en mantener por 2 min una temperatura de 308 K y luego a una velocidad de 10 K/min se alcanzan 423 K, se aumenta la velocidad de calentamiento a 15 K/min hasta llegar a 523 K, temperatura que se mantiene por 5 min. Abarcando una región entre 50 y 3000 ppm de ácido acético y acetona. Se utilizó dioxano como estándar interno.

La conversión y el rendimiento se calcularon de la siguiente manera

$$\text{Conversión} = \left( \frac{\text{moles iniciales de ácido acético} - \text{moles de ácido acético finales}}{\text{moles iniciales de ácido acético}} \right) * 100$$

$$\text{Rendimiento} = \left( \frac{2 * \text{moles de acetona producida}}{\text{moles iniciales de ácido acético}} \right) * 100$$



## 5.3 Caracterización de los catalizadores

### 5.3.1 Difracción de rayos X

En la figura 5-2 se observan los difractogramas obtenidos para el soporte carbonoso CX5, CeO<sub>2</sub> obtenido como catalizador másico por la metodología propuesta, el catalizador en polvo Ce/CX5, el soporte monolítico mCX5 y el catalizador monolítico Ce/mCX5. Los soportes CX5 y mCX5 exhiben difractogramas típicos de materiales carbonosos amorfos. Se observan los planos (002) y (100) a 25° y 44° grados 2θ respectivamente. Los difractogramas de CeO<sub>2</sub>, Ce/CX5 y Ce/mCX5 presentan los mismos picos de difracción a 29° (111), 33° (200), 48° (220) y 56° (311) grados 2θ, correspondientes a la fase cubica indexada (*Fm3m*, JCPDS-34-0394) de CeO<sub>2</sub> con constante de red de  $a = 5,411$  Å. Cabe resaltar como en el difractograma del catalizador en polvo no se aprecian de manera cualitativa los picos característicos del soporte carbonoso como si se mantienen en el catalizador monolítico. En el difractograma de Ce/CX5 son intensas las señales correspondientes al CeO<sub>2</sub>, mientras que en Ce/mCX5 las señales de CeO<sub>2</sub> tienen intensidades muy bajas. Esto podría explicarse por la cantidad de CeO<sub>2</sub> depositado. En el catalizador en polvo hay una mayor área disponible para el anclaje del óxido, por otro lado, el monolito tiene únicamente la superficie expuesta, que será menor siempre al polvo.



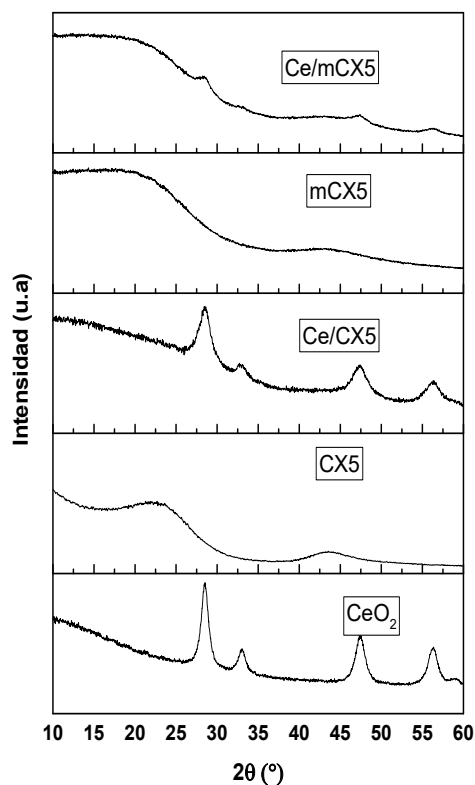


Figura 5 - 2 Difractogramas de los soportes y los catalizadores preparados.

### 5.3.2 Isotermas de adsorción – desorción a 77 K

En la figura 5-3 se observan las isotermas obtenidas para los tres materiales estudiados. Las cinco isotermas presentan ciclos de histéresis, clasificación tipo IV indicando que la adsorción se da en multicapas según la IUPAC. Las isotermas de los soportes catalíticos y los catalizadores presentan una gran adsorción de  $N_2$  a presiones relativas bajas, indicando de esta manera la presencia de microporos además de los mesoporos que son los responsables de la presencia de la histéresis. Los ciclos de histéresis tipo H4 son característico de materiales carbonosos con partículas laminares y poros flexibles. Se puede atribuir la diferencia de volumen adsorbido total entre CX5 - Ce/CX5 y mCX5 y Ce/mCX5 a que la formación de  $CeO_2$  sobre la superficie carbonosa ocupa porosidad de CX5. Aunque el  $CeO_2$  obtenido por la metodología descrita



presenta desarrollo de porosidad, su baja concentración en los catalizadores modifica de manera significativa la superficie para que altere la forma de las isothermas de los soportes.

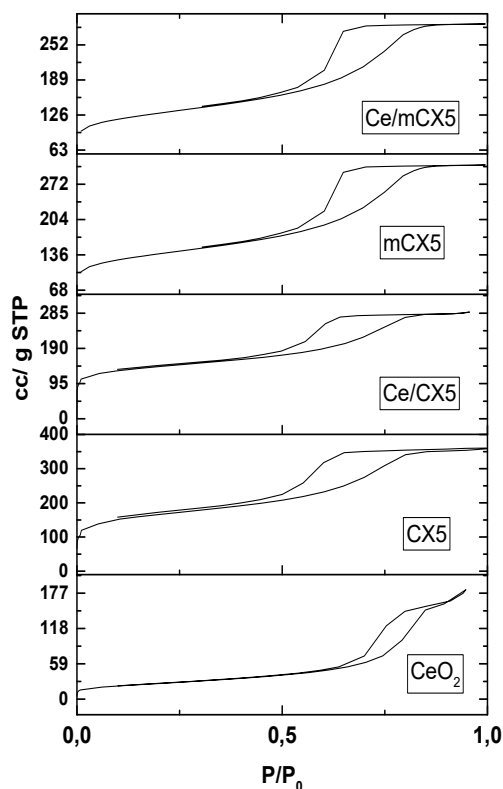


Figura 5 - 3 Isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K para  $CeO_2$  y los catalizadores preparados

En la tabla 5 -2 se presentan los parámetros texturales determinados para el óxido de cerio, los soportes y los catalizadores preparados. El área BET de los catalizadores disminuye respecto al área de los soportes, comportamiento que se atribuye a la ocupación de poros disponibles por parte de las partículas de  $CeO_2$  depositadas en las estructuras carbonosas. Al comparar las áreas externas y las áreas de microporo de CX5 con Ce/CX5 se observa que disminuye más la



contribución de área externa, indicando que preferencialmente se ocuparon mesoporos con partículas de la fase activa del catalizador Ce/CX5, mientras que en las áreas externas y de microporo de mCX5 y Ce/mCX5 hay disminución preferencialmente en los microporos, cerca del 25 % de los microporos expuestos en el monolito.

Tabla 5 - 2 Parámetros texturales de los catalizadores preparados a partir de las isothermas de adsorción desorción a 77 K

	BET (m <sup>2</sup> /g)	Vol mp (cm <sup>3</sup> /g)	Area mp (m <sup>2</sup> /g)	Area ext (m <sup>2</sup> /g)	Vol pore (cm <sup>3</sup> /g)	Scherrer (nm)
CeO <sub>2</sub>	93			93	0,26	18,6
CX5	598	0,13	305	293	0,52	
Ce/CX5	515	0,12	274	241	0,41	25,2
mCX5	590	0,13	289	301	1,14	
Ce/mCX5	508	0,12	228	280	0,86	23,1

### 5.3.3 DRIFT

En la figura 5-4 se observan los espectros DRIFT obtenidos para los catalizadores preparados para la cetonzación de ácido acético, en los cuáles se resaltan los principales grupos funcionales oxigenados resultantes en la superficie después de la pirólisis realizada para obtener CeO<sub>2</sub>. Las bandas a 3435, 1619, 1384 y 1095 cm<sup>-1</sup> típicas de vibraciones -OH, -COOH, C=O y C-O respectivamente, se observan más intensas en los catalizadores Ce/CX5 y Ce/mCX5 respecto a los espectros de los soportes CX5 y mCX5. Esto se atribuye a la formación de más grupos oxigenados durante la pirólisis de materiales carbonosos en presencia de Ce [42]. Se ha reportado que los grupos funcionales hidroxilo y carboxilo son posiciones favorables para enlazar los iones de cerio con la superficie de materiales carbonosos formando especies del tipo Ce-O-C [43]. También se observaron bandas de absorción entre 900 y 450 cm<sup>-1</sup> en el espectro FTIR de Ce/CX5 y Ce/mCX5, las cuales se pueden asignar a la vibración de enlaces Ce-O en la superficie de CX [42]. La descripción y asignación de bandas para los soportes se ha mencionado antes (Ver sección 2.3.4.1 de este documento).



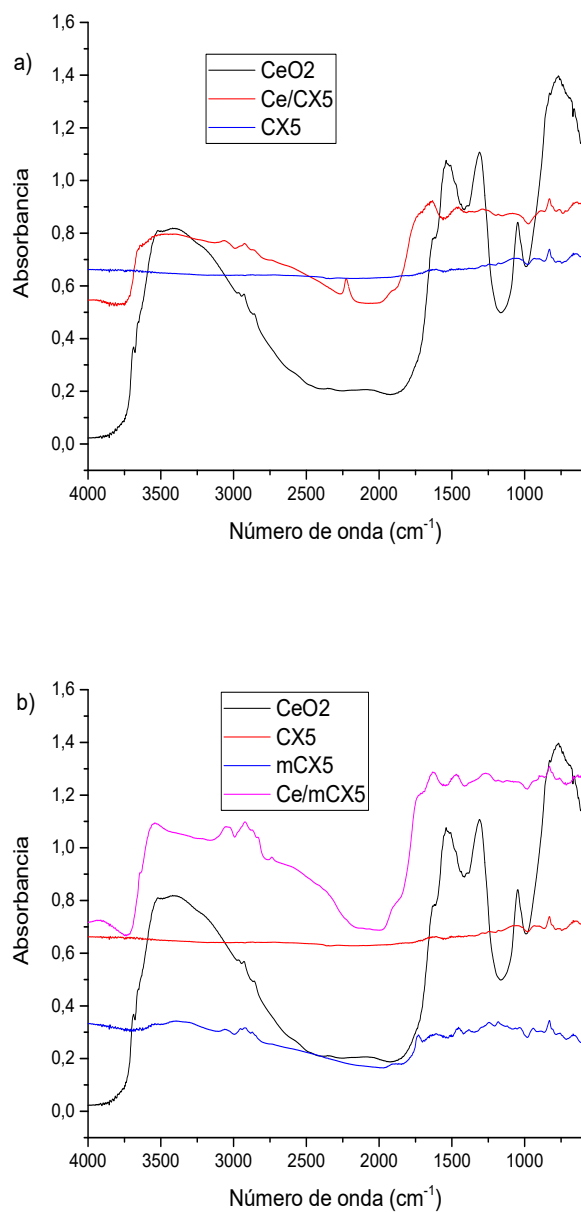
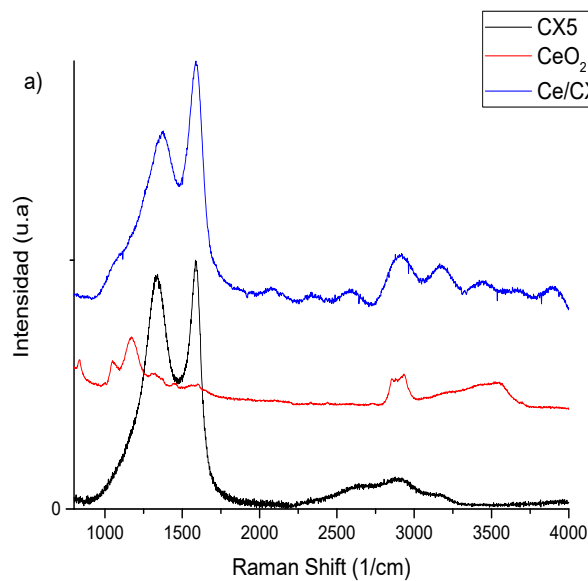


Figura 5 - 4 Espectros DRIFT de los catalizadores preparados para la cetonización de ácido acético; a) Soportado sobre CX5. b) Soportado sobre mCX5



### 5.3.4 Espectroscopia Raman

En la figura 5-5 se observan los espectros Raman obtenidos para los catalizadores preparados. De manera general se observan tanto para Ce/CX5 como para Ce/mCX5 espectros típicos de materiales carbonosos tal y como se ha venido describiendo en este documento, con dos regiones importante, la primera de 1000 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  en la que se distinguen dos señales que corresponde al solapamiento de 5 bandas, una banda G correspondiente a modos de vibración de la estructura de grafito y cuatro bandas D que se asocian a defectos cristalinos en la estructura ordena del xerogel de carbono. Las interacciones Cerio – Carbono se deberían apreciar a  $\sim 454 \text{ cm}^{-1}$  y  $617 \text{ cm}^{-1}$ , pero los espectro no permiten ver esa región. Un pico a  $\sim 454 \text{ cm}^{-1}$  indicaría la existencia de un modo activo F2g Raman de la estructura cúbica de  $\text{CeO}_2$  con un modo de vibración simétrico de átomos de oxígeno alrededor de cada  $\text{Ce}^{4+}$  [44, 45]. El pico en  $\sim 617 \text{ cm}^{-1}$  implicaría la existencia de vacantes de oxígeno en la red de  $\text{CeO}_2$ , las cuales jugarían un papel muy importante en la reacción de cetonización.





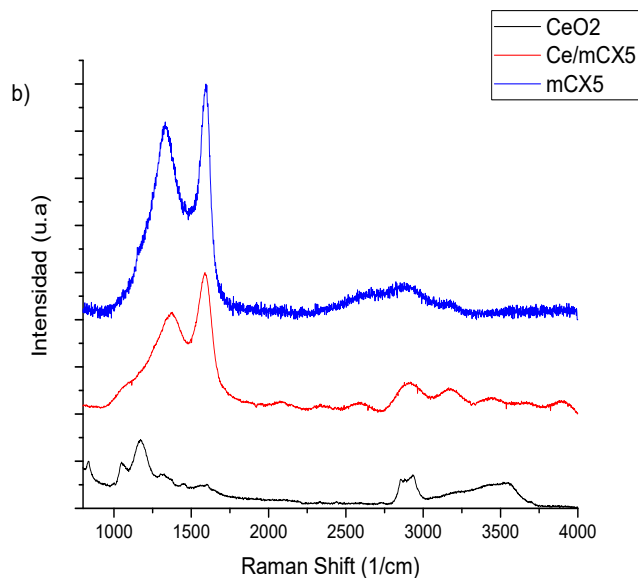
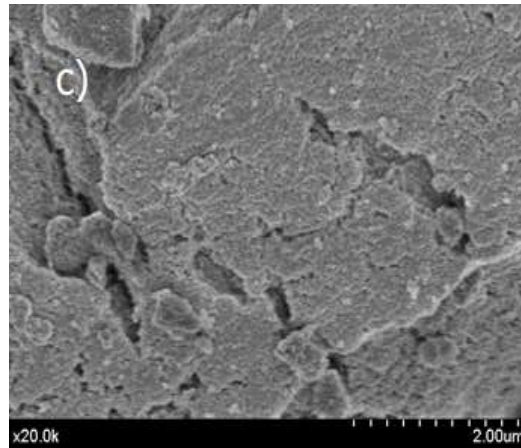
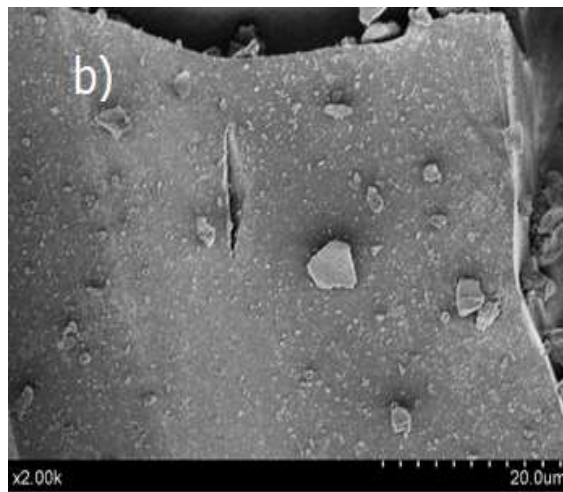
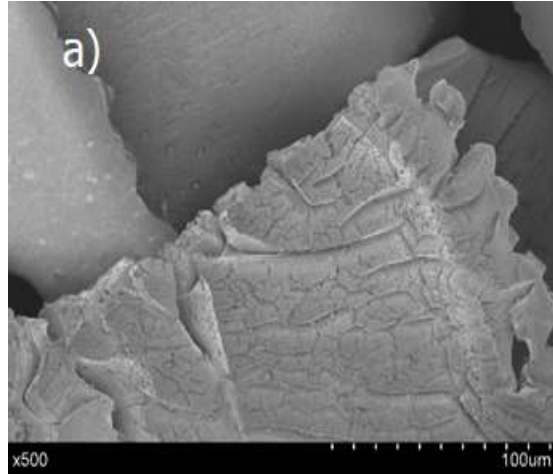


Figura 5 - 5. Espectros Raman para los catalizadores preparados para la reacción de cetonización de ácido acético soportados sobre a) polvo de CX5 y b) monolito mCX5

### 5.3.5 SEM

En la figura 5-6 se observan las imágenes SEM de los catalizadores Ce/CX5 y Ce/mCX5. En las imágenes a, b y c se muestran las correspondientes al catalizador soportado sobre CX5 en polvo. Utilizando un aumento x500 se distinguen aglomerados de  $\text{CeO}_2$ . En las diferentes micrografías se logran observar segmentos de CX5 con algunas partículas de diferente tamaño de  $\text{CeO}_2$  distribuidas de manera no homogénea sobre el soporte. Se destaca como en las micrografías 5-5 d, e y f correspondientes al monolito, la superficie carbonoso presenta menos defectos si se compara con la micrografías de Ce/CX5 que corresponden al xerogel de carbono en polvo. En la micrografías de aumento x20.0K se logran observar las formas características de xerogeles de carbono en la que los pequeños clúster formados en la gelificación del xerogel se van aglomerando y generan la estructura porosa de estos materiales.





ÁMBITO- PREFIJO

**GEISER**

Nº registro

**00008744e2000053429**

CSV

**GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe**

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

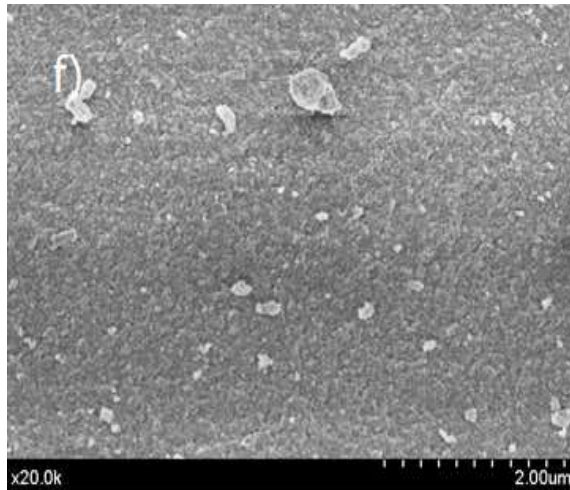
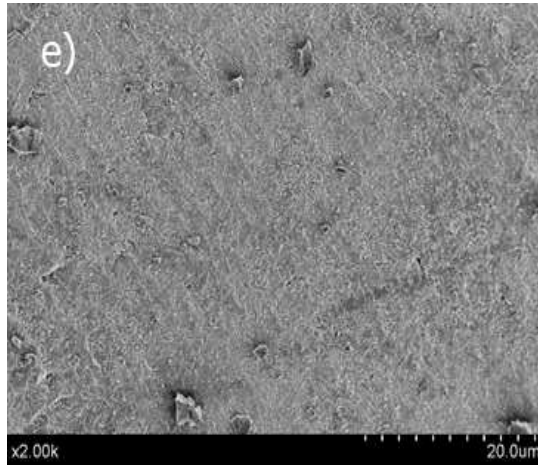
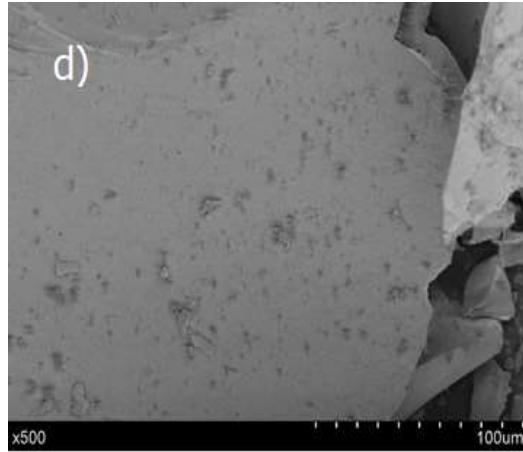
<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

**27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular**



GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe



ÁMBITO- PREFIJO

**GEISER**

Nº registro

**00008744e2000053429**

CSV

**GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe**

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

**27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular**



GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe

Figura 5 - 6 Imágenes SEM obtenidas para los catalizadores para la reacción de cetonización de ácido acético soportados en polvo de Ce/CX5 (a, b y c) y el monolítico Ce/mCX5 (d, e y f)

## 5.4 Actividad Catalítica

En la figura 5-7 se observan las conversiones y los rendimientos obtenidos a diferentes temperaturas y presión inicial de 34 bar (500 psi). En primer lugar, se observa que el xerogel en polvo presenta una pequeña actividad en la reacción de cetonización cercana al 3 % de conversión y al 2,5 % de rendimiento hacia acetona. Esto se puede atribuir a que la presencia de algunos grupos ácidos oxigenados en la superficie del xerogel logran catalizar la reacción deseada. Se menciona este resultado dado que el ensayo denominado blanco que consiste en realizar una prueba en ausencia total de materiales sólidos no presenta actividad catalítica. El catalizador másico, es decir el CeO<sub>2</sub> obtenido mediante la descomposición térmica en atmósfera inerte presenta un rendimiento de 45% valores muy inferiores a los obtenidos por Ce/CX5 y Ce/mCX5. Esto se puede atribuir a que el CeO<sub>2</sub> en polvo presenta tamaños de partícula muy grandes que no dejan expuesta gran superficie para que esta entre en contacto con el ácido acético y se lleve a cabo la reacción, mientras que los catalizadores preparados sobre el xerogel en polvo y el monolito facilitan la dispersión de la fase activa. El catalizador másico presenta un rendimiento hacia acetona muy cercano al valor de conversión, resultado similar al reportados por Pham [1], quienes exploran diferentes catalizadores y destacan los tres óxidos (CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>) como los de mayor conversión, rendimiento y selectividad. A 560 K se observan valores de conversión de 11 y 5 % para Ce/mCX5 y Ce/CX5, pero el rendimiento de acetona no supera el 3 % en ambos casos. Esto se podría atribuir a que a esa temperatura o temperaturas inferiores no se favorece la reacción de cetonización, si no reacciones alternas como reducciones del ácido hacia etanal como lo sugiere Nguyet [25], que podrían realizarse por la presencia de carbono en el soporte. Cuando se superan temperaturas de trabajo superiores a los 600 K la reacción de cetonización se favorece sobre otras como la reducción ya mencionada y sobre la esterificación. Se observa que por encima de 620 K los rendimientos hacia acetona rondan el 40 %. Snell [30] realiza un estudio de como se ve afectada la actividad catalítica por la temperatura de calcinación de una sal de cerio, encontrando que alrededor de 620 K el CeO<sub>2</sub> es más activo en la reacción de cetonización de ácido acético. Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, la confirmación de la producción de acetona y los porcentajes de conversión obtenidos por los



catalizadores preparados se confirma que la metodología de impregnación y la activación del cerio sobre xerogeles de carbono en polvo y en estructura monolítica, es efectiva para la reacción de cetonización. Este resultado es promisorio dado que aplica de manera directa la metodología de preparación de monolitos de carbono estructurados usando como materia prima un material carbonoso con características superficiales y estructurales que lo postularon como soporte catalítico (CX5), en una reacción de interés medio ambiental.

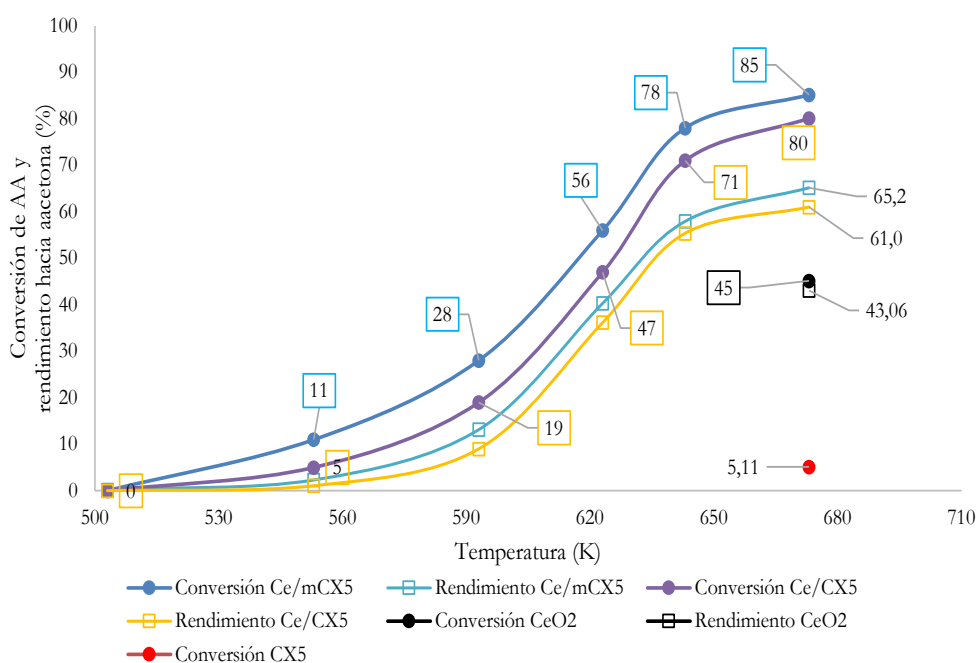


Figura 5 - 7 Conversión y rendimiento calculados para los catalizadores preparados. 34 bar, 400 rpm, 4h.

A partir de los datos obtenidos de conversión y rendimiento del catalizador en polvo y el estructurado, se realizan algunas variaciones de las condiciones de reacción para observar el comportamiento del catalizador estructurado. En la figura 5-8 se presenta el efecto de la variación de la velocidad de agitación en el ensayo catalítico a 673 K y 34 bar. Se observa que hay una pequeña caída tanto en la conversión de ácido acético como en el rendimiento hacia acetona a medida que aumentan las revoluciones por minuto. Estos ensayos permiten confirmar que la velocidad de agitación tiene baja influencia sobre la actividad catalítica del catalizador



Ce/mCX5 a las condiciones de reacción trabajadas. Esta caída se atribuye a que una elevada velocidad de agitación ya afectaba un poco propiedades físicas del catalizador, pues se encontraban algunos residuos sólidos en los productos reacción y el monolito perdía peso, cerca del 2%.

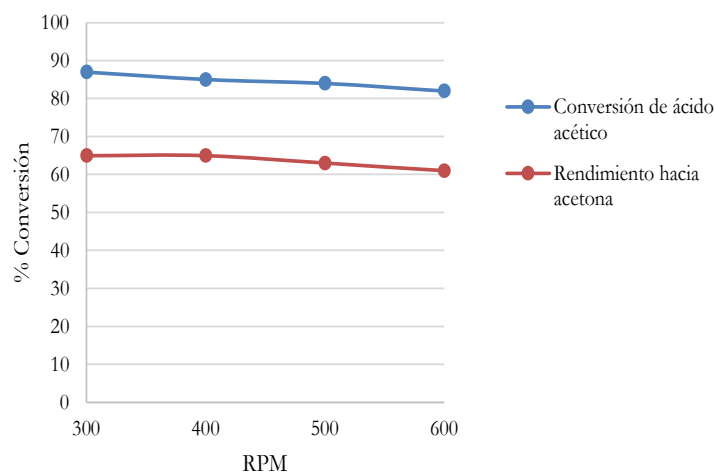


Figura 5 - 8 Variación de las rpm para Ce/mCX5. 673 K, 34 bar de presión inicial y 4 h.

En la figura 5-9 se observa el comportamiento que tiene el catalizador monolítico a diferentes presiones iniciales. A medida que disminuye la presión, los valores de rendimiento y conversión disminuyen, tal y como lo reporta Pham [1, 19] quién explica que termodinámicamente se requieren presiones por encima de los 40 bares (a la temperatura de trabajo) para obtener mayores conversiones. La tendencia de la curva de rendimiento se mantiene paralela a la de conversión, lo que da lugar a pensar que el cambio de presión no favorece la selectividad hacia acetona, y que además de la reacción de cetonización, independientemente de la presión a la temperatura de 673 K también se llevan a cabo otras reacciones alternas. Dado que en este capítulo se está explorando la reacción de cetonización con los soportes preparados y estudiados en capítulos pasados, no se profundiza en la catálisis.



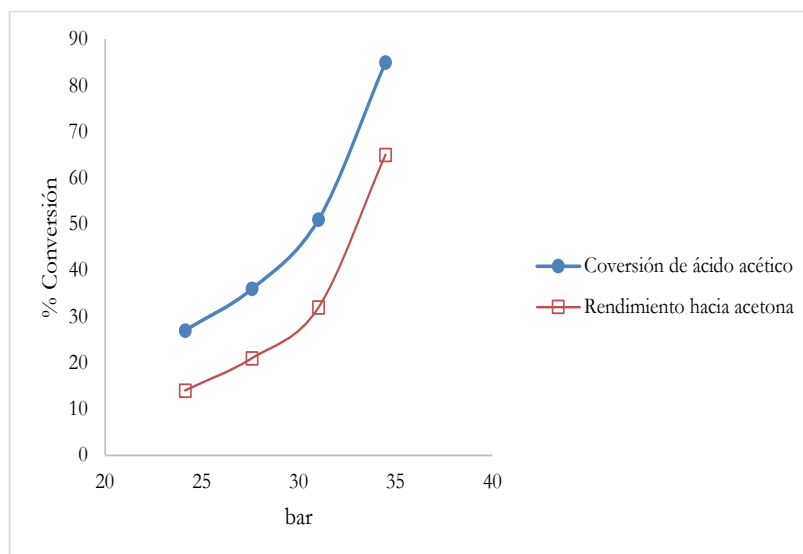


Figura 5 - 9 Variación de la presión inicial para Ce/mCX5 a 673 K y 400 rpm

La última variable de operación que se exploró con los catalizadores preparados fue la reutilización de estos. En la figura 5-10 se observa la conversión de ácido acético hasta el tercer ciclo para Ce/CX5 y hasta el quinto ciclo para Ce/mCX5. El catalizador en polvo disminuye considerablemente su conversión. Esto se atribuye principalmente diferentes factores operacionales como la dificultad para recuperar el catalizador del reactor, ya que el polvo queda muy disperso por las paredes del vaso y la tapa del reactor. Una vez recuperado el sólido, en el proceso de activación del  $\text{CeO}_2$  que consistía en realizar nuevamente la pirólisis se observaba pérdida de masa. Esos problemas no acurren con el catalizador monolítico, dado que al estar sujeto al agitador era relativamente sencillo extraerlo y seguidamente activarlo. Como el monolito tiene menos superficie expuesta la pérdida de masa después de la activación es menor a la que experimenta el catalizador en polvo. Cada activación del catalizador en polvo se inducía una pérdida de peso cercana al 10%, mientras que la pérdida de peso del catalizador monolítico era de sólo un 1%. El catalizador monolítico Ce/mCX5 logró conversiones hasta del 70% después de 5 ciclos de reutilización. Aunque la tendencia indica que la conversión seguiría disminuyendo con el número de ciclos, el resultado a destacar es que de manera monolítica la reutilización del catalizador para cetonización es más práctica y permitiría realizar diferentes





estudios de estabilidad con el tiempo y numerosos ciclos de reutilización, posibilidad que es inviable con el catalizador en polvo.

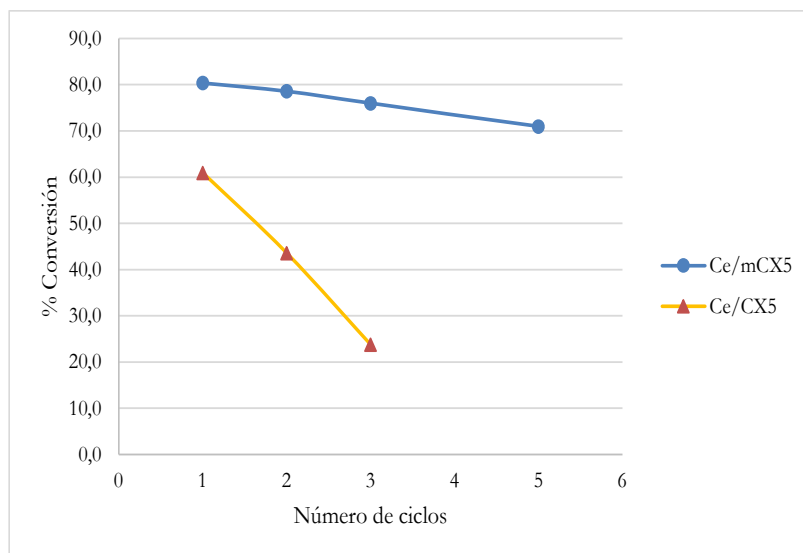


Figura 5 - 10 Conversión y rendimiento para Ce/CX5 y Ce/mCX5 según los ciclos de reutilización

## Conclusiones

Se prepararon dos catalizadores de  $\text{CeO}_2$  soportados sobre xerogel de carbono en polvo y de manera monolítica y se compararon con un catalizador másico también de  $\text{CeO}_2$ . De manera exploratoria se encuentra que el sistema propuesto para la reacción de cetonización de ácido acético funciona y que el xerogel de carbono con 5 % en peso de almidón se puede estudiar como soporte catalítico en una reacción de interés medio ambiental. Aunque en la caracterización de los catalizadores no se encontraron diferencias notables entre el catalizador en polvo y el monolítico, en la exploración catalítica sí se observan diferencias en la conversión





y en el rendimiento de reacción. Se evaluaron diferentes parámetros en las condiciones de reacción y el resultado que más relevante fue la reutilización de los catalizadores; mientras el catalizador en polvo disminuye el rendimiento hacia acetona hasta un 20% en el 3er ciclo y de ahí no permite realizar más experimentos por dificultades de recuperación en el reactor, el catalizador monolítico logra mantener el rendimiento por encima del 50 % y se logran hacer al menos 5 repeticiones.

## 5.5 Referencias

- [1] T.N. Pham, T. Sooknoi, S.P. Crossley, D.E. Resasco, Ketonization of Carboxylic Acids: Mechanisms, Catalysts, and Implications for Biomass Conversion, *ACS Catalysis*, 3 (2013) 2456-2473.
- [2] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering, *Chem. Rev.*, 106 (2006) 4044-4098.
- [3] R. Hilten, J. Weber, J.R. Kastner, Continuous Upgrading of Fast Pyrolysis Oil by Simultaneous Esterification and Hydrogenation, *Energy & Fuels*, 30 (2016) 8357-8368.
- [4] T.P. Vispute, H. Zhang, A. Sanna, R. Xiao, G.W. Huber, Renewable Chemical Commodity Feedstocks from Integrated Catalytic Processing of Pyrolysis Oils, *Science*, 330 (2010) 1222.
- [5] M.A. Jackson, S.C. Cermak, Cross ketonization of Cuphea sp. oil with acetic acid over a composite oxide of Fe, Ce, and Al, *Applied Catalysis A: General*, 431-432 (2012) 157-163.
- [6] E. Karimi, I.F. Teixeira, L.P. Ribeiro, A. Gomez, R.M. Lago, G. Penner, S.W. Kycia, M. Schlaf, Ketonization and deoxygenation of alkanolic acids and conversion of levulinic acid to hydrocarbons using a Red Mud bauxite mining waste as the catalyst, *Catalysis Today*, 190 (2012) 73-88.
- [7] Y. Lee, J.-W. Choi, D.J. Suh, J.-M. Ha, C.-H. Lee, Ketonization of hexanoic acid to diesel-blendable 6-undecanone on the stable zirconia aerogel catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 506 (2015) 288-293.
- [8] H.B. Goyal, D. Seal, R.C. Saxena, Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12 (2008) 504-517.
- [9] S. Czernik, A.V. Bridgwater, Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil, *Energy & Fuels*, 18 (2004) 590-598.
- [10] P. McKendry, Energy production from biomass (part 2): conversion technologies, *Bioresour. Technol.*, 83 (2002) 47-54.
- [11] Q. Zhang, J. Chang, T. Wang, Y. Xu, Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research, *Energy Convers. Manage.*, 48 (2007) 87-92.
- [12] P.M. Mortensen, J.D. Grunwaldt, P.A. Jensen, K.G. Knudsen, A.D. Jensen, A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels, *Applied Catalysis A: General*, 407 (2011) 1-19.



- [13] R. Martinez, M.C. Huff, M.A. Barteau, Ketonization of acetic acid on titania-functionalized silica monoliths, *J. Catal.*, 222 (2004) 404-409.
- [14] C. Doornkamp, V. Ponc, The universal character of the Mars and Van Krevelen mechanism, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 162 (2000) 19-32.
- [15] W.-J. Liu, X.-S. Zhang, Y.-C. Qv, H. Jiang, H.-Q. Yu, Bio-oil upgrading at ambient pressure and temperature using zero valent metals, *Green Chemistry*, 14 (2012) 2226-2233.
- [16] M. Gliński, J. Kijeński, A. Jakubowski, Ketones from monocarboxylic acids: Catalytic ketonization over oxide systems, *Applied Catalysis A: General*, 128 (1995) 209-217.
- [17] R.W. Snell, S.H. Hakim, J.A. Dumesic, B.H. Shanks, Catalysis with ceria nanocrystals: Bio-oil model compound ketonization, *Applied Catalysis A: General*, 464-465 (2013) 288-295.
- [18] G.A.H. Mekhemer, S.A. Halawy, M.A. Mohamed, M.I. Zaki, Ketonization of acetic acid vapour over polycrystalline magnesia: in situ Fourier transform infrared spectroscopy and kinetic studies, *J. Catal.*, 230 (2005) 109-122.
- [19] M. Renz, Ketonization of Carboxylic Acids by Decarboxylation: Mechanism and Scope, *Eur. J. Org. Chem.*, 2005 (2005) 979-988.
- [20] T.N. Pham, D. Shi, D.E. Resasco, Evaluating strategies for catalytic upgrading of pyrolysis oil in liquid phase, *Applied Catalysis B: Environmental*, 145 (2014) 10-23.
- [21] D.E. Resasco, S.P. Crossley, Implementation of concepts derived from model compound studies in the separation and conversion of bio-oil to fuel, *Catalysis Today*, 257 (2015) 185-199.
- [22] A. Oasmaa, D.C. Elliott, J. Korhonen, Acidity of Biomass Fast Pyrolysis Bio-oils, *Energy & Fuels*, 24 (2010) 6548-6554.
- [23] A. Gumidyala, T. Sooknoi, S. Crossley, Selective ketonization of acetic acid over HZSM-5: The importance of acyl species and the influence of water, *J. Catal.*, 340 (2016) 76-84.
- [24] R.W. Snell, B.H. Shanks, Insights into the Ceria-Catalyzed Ketonization Reaction for Biofuels Applications, *ACS Catalysis*, 3 (2013) 783-789.
- [25] T.N. Pham, D. Shi, T. Sooknoi, D.E. Resasco, Aqueous-phase ketonization of acetic acid over Ru/TiO<sub>2</sub>/carbon catalysts, *J. Catal.*, 295 (2012) 169-178.
- [26] R. Pestman, R.M. Koster, J.A.Z. Pieterse, V. Ponc, Reactions of Carboxylic Acids on Oxides: 1. Selective Hydrogenation of Acetic Acid to Acetaldehyde, *J. Catal.*, 168 (1997) 255-264.
- [27] R. Pestman, R.M. Koster, A. van Duijne, J.A.Z. Pieterse, V. Ponc, Reactions of Carboxylic Acids on Oxides: 2. Bimolecular Reaction of Aliphatic Acids to Ketones, *J. Catal.*, 168 (1997) 265-272.
- [28] R. Pestman, A. van Duijne, J.A.Z. Pieterse, V. Ponc, The formation of ketones and aldehydes from carboxylic acids, structure-activity relationship for two competitive reactions, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 103 (1995) 175-180.
- [29] S. Wan, T. Pham, S. Zhang, L. Lobban, D. Resasco, R. Mallinson, Direct catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors by a dual function Ru/TiO<sub>2</sub> catalyst, *AIChE J.*, 59 (2013) 2275-2285.
- [30] R.W. Snell, B.H. Shanks, Ceria calcination temperature influence on acetic acid ketonization: Mechanistic insights, *Applied Catalysis A: General*, 451 (2013) 86-93.
- [31] A.V. Ignatchenko, J.S. DeRaddo, V.J. Marino, A. Mercado, Cross-selectivity in the catalytic ketonization of carboxylic acids, *Applied Catalysis A: General*, 498 (2015) 10-24.
- [32] V.N. Panchenko, Y.A. Zaytseva, M.N. Simonov, I.L. Simakova, E.A. Paukshitis, DRIFTS and UV-vis DRS study of valeric acid ketonization mechanism over ZrO<sub>2</sub> in hydrogen atmosphere, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 388-389 (2014) 133-140.



- [33] T.K. Phung, A.A. Casazza, P. Perego, P. Capranica, G. Busca, Catalytic pyrolysis of vegetable oils to biofuels: Catalyst functionalities and the role of ketonization on the oxygenate paths, *Fuel Processing Technology*, 140 (2015) 119-124.
- [34] S.D. Randery, J.S. Warren, K.M. Dooley, Cerium oxide-based catalysts for production of ketones by acid condensation, *Applied Catalysis A: General*, 226 (2002) 265-280.
- [35] J.C. Kuriacose, S.S. Jewur, Studies on the surface interaction of acetic acid on iron oxide, *J. Catal.*, 50 (1977) 330-341.
- [36] D. Mohan, C.U. Pittman, P.H. Steele, Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review, *Energy & Fuels*, 20 (2006) 848-889.
- [37] L. Deng, Y. Fu, Q.-X. Guo, Upgraded Acidic Components of Bio-oil through Catalytic Ketonic Condensation, *Energy & Fuels*, 23 (2009) 564-568.
- [38] K. Parida, J. Das, Mg/Al hydrotalcites: preparation, characterisation and ketonisation of acetic acid, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 151 (2000) 185-192.
- [39] G. Busca, Acid Catalysts in Industrial Hydrocarbon Chemistry, *Chem. Rev.*, 107 (2007) 5366-5410.
- [40] A. Altay, C.B. Carter, I. Arslan, M.A. Gülgün, Crystallization of CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> powders, *Philosophical Magazine*, 89 (2009) 605-621.
- [41] W. Staszak, M. Zawadzki, J. Okal, Solvothermal synthesis and characterization of nanosized zinc aluminate spinel used in iso-butane combustion, *J. Alloys Compd.*, 492 (2010) 500-507.
- [42] J. Wei, J. Ding, X. Zhang, D. Wu, Z. Wang, J. Luo, K. Wang, Coated double-walled carbon nanotubes with ceria nanoparticles, *Mater. Lett.*, 59 (2005) 322-325.
- [43] S.M. El-Khouly, G.M. Mohamed, N.A. Fathy, G.A. Fagal, Effect of nanosized CeO<sub>2</sub> or ZnO loading on adsorption and catalytic properties of activated carbon, *Adsorption Science & Technology*, 35 (2017) 774-788.
- [44] Z. Zhou, X. Liu, Y. Hu, Z. Liao, S. Cheng, M. Xu, An efficient sorbent based on CuCl<sub>2</sub> loaded CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> for elemental mercury removal from chlorine-free flue gas, *Fuel*, 216 (2018) 356-363.
- [45] Z. Ma, X. Wu, Z. Si, D. Weng, J. Ma, T. Xu, Impacts of niobia loading on active sites and surface acidity in NbO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> NH<sub>3</sub>-SCR catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 179 (2015) 380-394.



## Conclusiones y recomendaciones

### Conclusiones

A continuación, se mencionan las conclusiones generales de este trabajo, las cuales buscan responder a las preguntas de investigación generadas y a los objetivos planteados.

Se realizó de manera satisfactoria un estudio de materiales carbonosos de diferente naturaleza, realizando la preparación y caracterización de materiales con características específicas que los postulan como posibles soportes carbonosos para reacciones de interés medio ambiental. Se preparó un coque obtenido a partir de un carbón mineral colombiano, carbones activados con gran variedad de grupos funcionales y un buen desarrollo de superficie a partir de un residuo agrícola como lo es el cuesco de palama africana, y se prepararon diferentes aerogeles y xerogeles de carbono como polímeros sintéticos los cuales por medio de un estudio sistemático se determinó el efecto que tienen las condiciones de secado y de inclusión de almidón o glicerina sobre sus propiedades estructurales y superficiales. Se encontró que la inclusión de almidón y glicerina mantienen parte de la microporosidad que se pierde en el secado convectivo de los xerogeles, generando así materiales con características de cristalinidad y superficie similares a los aerogeles de carbono, quienes fueron los materiales que desarrollaron mayor cristalinidad y propiedades superficiales con interés para su uso como soportes catalíticos.

A partir de la exploración de diferentes materiales carbonosos, se estableció una metodología novedosa para la fabricación de monolitos estructurados de carbono. El proceso desarrollado considera todas las naturalezas carbonosas ya estudiadas como materias primas en la formación de monolitos estructurados abriendo un enorme abanico de posibilidades para la aplicación de estos materiales. La implementación de la solución orgánica del polímero resorcinol-

ÁMBITO- PREFIJO

GEISER

Nº registro

00008744e2000053429

CSV

GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular



formaldehído con almidón como aglomerante como líquido dispersante de la materia prima, el uso de una tecnología moderna y relativamente económica como la impresión 3D para producir moldes extrusores de diferentes geometrías, y el estudio de diferentes variables en la preparación, como diferentes solventes, temperaturas de pirólisis y activación post pirolisis son las tres líneas de investigación que forman parte de una ruta completamente original que permite diseñar y fabricar materiales estructurados con características estructurales y superficiales previamente definidas.

Con el fin de profundizar en los conocimientos desarrollados, se prepararon catalizadores soportados sobre los nuevos materiales estudiados y caracterizados. Se desarrollaron satisfactoriamente metodologías para la impregnación de Pt y Na para la WGS y la impregnación de  $\text{CeO}_2$  para la cetonización de ácido acético sobre el xerogel de carbono con 5% en peso de almidón. Más allá de demostrar de manera exploratoria que los catalizadores preparados presentan actividad en las reacciones trabajadas, se resalta la aplicación inmediata de los nuevos materiales y la nueva metodología para la elaboración de materiales estructurados con geometría definida y características previamente definidas.

---

ÁMBITO- PREFIJO

**GEISER**

Nº registro

**00008744e2000053429**

CSV

**GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe**

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

**<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>**

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

**27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular**



## Recomendaciones

En este documento se muestra cómo al estudiar sistemáticamente dos aglomerantes y algunas condiciones de reacción en la síntesis de aerogeles y xerogeles de carbono se llegan a obtener resultados muy interesantes y aplicables. Se ha abierto una ventana en la búsqueda de condiciones controladas que aporten o limiten características superficiales y estructurales de materiales que aún tienen mucho por aprovechar.

La metodología para la fabricación de monolitos estructurados debe aplicarse, profundizarse y evaluarse en condiciones de reacción iguales o muy cercanas a las de una planta piloto. De esta manera se entraría a estudiar este tipo de materiales desde el punto de vista químico si no también desde el punto de vista de un ingeniero.

Los xerogeles de carbono presentaron buenas actividades como soportes catalíticos para la WGS. Debería explorarse este tipo de materiales como soporte para otras reacciones, incluso para depositar platino en celdas de combustión.

ÁMBITO- PREFIJO

**GEISER**

Nº registro

**00008744e2000053429**

CSV

**GEISER-aeff-0170-b5a5-4f47-b59e-6a6c-973b-ecfe**

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN

**<https://sede.administracionespublicas.gob.es/valida>**

FECHA Y HORA DEL DOCUMENTO

**27/10/2020 09:00:18 Horario peninsular**

